

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

**Propiedades mecánicas de la aleación ferrítica
 $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ endurecida por precipitación
coherente Fe_2AlV (L2_1)^(*)**

por
Mg. Ing. Pedro A. Ferreirós

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

^(*)Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Materiales*

República Argentina

2016

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

INDICE

Indice	2
Resumen	5
Abstract	6
1 Introducción	7
1.1 Campo de acción de la aleación ferrítica $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$	7
1.2 Fabricación de aleaciones base Fe-Al	11
1.3 Estrategia de estudio	12
1.3.1 Caracterización de la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$	13
1.3.2 Adición de cuartos aleantes (Fe-Al-V-X)	14
1.3.3 Refinamiento de grano en el proceso de fabricación	16
1.4 Objetivos	18
2 Fundamentos básicos	19
2.1 Engrosamiento / maduración de Ostwald	19
2.2 Mecanismos de endurecimiento por precipitación	21
2.2.1 Endurecimiento por orden	23
2.2.2 Endurecimiento por coherencia	24
2.2.3 Determinación del modelo de endurecimiento	24
2.3 Recristalización dinámica	25
3 Técnicas experimentales	27
3.1 Fusión de aleaciones	29
3.1.1 Horno de arco eléctrico (H1)	29
3.1.2 Horno de inducción (H2)	30
3.2 Tratamientos térmicos / termomecánicos	32
3.2.1 Laminación en caliente	33
3.2.2 Horno tubular con Ar (H3)	35
3.2.3 Horno tubular con encapsulado (H4)	35
3.2.4 Horno tubular con vacío (H5)	36
3.2.5 Horno de mufla (H6)	37
3.2.6 DSC	37
3.3 Caracterización	38
3.3.1 Microsonda Electrónica (EPMA)	38

3.3.2	Espectrometría por fluorescencia de Rayos X (WDXRF)	38
3.3.3	Macro / Microscopía óptica	38
3.3.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	39
3.3.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	40
3.3.6	Difracción de rayos X (XRD)	41
3.4	Ensayos de materiales	42
3.4.1	Microdurómetro	42
3.4.2	Impacto	42
3.4.3	Compresión.....	43
3.5	Obtención de muestras	44
3.5.1	Electroerosión	44
3.5.2	Inclusión en acrílico y metalizado	45
3.5.3	Láminas delgadas.....	45
3.5.4	Polvos.....	46
3.5.5	Revelado de microestructura.....	46
3.5.6	Probetas para ensayos de impacto.....	47
3.5.7	Probetas para ensayos de compresión.....	47
4	Resultados y discusión	48
4.1	aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$	48
4.1.1	Transformaciones de fase.....	48
4.1.2	Distribución de tamaños de precipitados Fe_2AlV	49
4.1.3	Cinética de engrosamiento de precipitados Fe_2AlV	55
4.1.4	Endurecimiento por precipitación y mecanismos de deformación.....	58
4.1.5	Propiedades mecánicas	64
4.1.6	Recristalización dinámica.....	73
4.2	Adición de Ti	78
4.2.1	Microestructura y transformaciones de fase.....	78
4.2.2	Desajuste de red precipitado-matriz	81
4.2.3	Endurecimiento por precipitación y mecanismos de deformación.....	90
5	Conclusiones	94
6	Apéndice.....	96
6.1	Resumen	96
6.2	Introducción.....	96
6.3	Dispositivo para ensayos de impacto Charpy en alta temperatura.....	97

6.4	Procedimiento experimental	98
6.5	Resultados y discusión	100
6.5.1	Estudios térmicos de calentamiento de la probeta in-situ	100
6.5.2	Ensayos Charpy en alta temperatura.....	104
6.6	Conclusiones (del apéndice)	106
7	Referencias	107
8	Líneas futuras de investigación	116
9	Publicaciones.....	117
	Agradecimientos.....	118

RESUMEN

El incremento de la resistencia a través de una distribución homogénea de una segunda fase de tamaño nanométrico es un concepto propuesto para fortalecer una solución sólida cúbica centrada en el cuerpo de hierro para aplicaciones de alta temperatura en centrales de energía eléctrica (combustible fósil ó nuclear). Se demostró que estas microestructuras pueden ser obtenidas en el sistema Fe-Al-V con precipitados de fase ordenada $L2_1$ y composición Fe_2AlV sobre una matriz ferrítica. El efecto del envejecimiento en el rango de 600 a 700 °C en la aleación ferrítica $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ se investigó por microdureza y microscopía electrónica de transmisión. La teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada se utiliza para analizar la cinética de maduración. Considerando la fracción en volumen y movilidad de los componentes en la aleación ternaria, se determinó la energía de interfaz entre la matriz y precipitados como $(18 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ a 700 °C, aumentando fuertemente al disminuir la temperatura. Un clásico comportamiento en el incremento de resistencia por precipitación fue observado a lo largo del tiempo a distintas temperaturas de envejecimiento. Los precipitados coherentes Fe_2AlV presentaron a temperatura ambiente un máximo incremento de la tensión crítica resuelta de corte de la matriz ferrítica en aproximadamente 450 MPa. El pico de endurecimiento fue obtenido para un radio promedio de precipitado de 10 nm aproximadamente. Concordancia cuantitativa fue encontrada con valores de resistencia pronosticados a partir de la teoría de endurecimiento por orden, prediciendo que la resistencia está controlada por un mecanismo de corte de precipitados para tamaños alrededor del pico de endurecimiento, y el mecanismo de Orowan de sobrepaso de dislocaciones sin corte de precipitados para tamaños mayores. Se estimó que la energía de límites de dominios de antifase (γ_{APB}) del precipitado Fe_2AlV es $(27 \pm 4) \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$.

Aspectos importantes del comportamiento mecánico en alta temperatura de la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ previamente envejecida a 700 °C hasta el endurecimiento máximo fueron investigados. La temperatura de transición dúctil frágil de la aleación fue registrada a 617 °C, utilizando ensayos de impacto Charpy con un dispositivo innovador de calentamiento In-situ. La tensión de fluencia a temperatura de trabajo fue caracterizada por ensayos de compresión en caliente en una máquina Gleeble a velocidad de deformación $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, los valores obtenidos son 815 y 592 MPa a 600 y 650 °C respectivamente.

Adicionalmente, con el objetivo de buscar condiciones óptimas para el refinamiento de grano en la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$, se caracterizó el comportamiento de la deformación en caliente bajo condiciones de compresión a 900 °C y velocidades de deformación en el rango 1-60 s^{-1} . El cambio del mecanismo de recrystalización dinámica continua a discontinua ocurre entre las velocidades 1 y 30 s^{-1} .

Finalmente, con el fin de aumentar el rango de temperatura para aplicaciones estructurales de la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$, se investigó el potencial de la micro-aleación con Ti para aumentar la temperatura de equilibrio del campo bifásico $A2 + L2_1$. La temperatura de transformación de fase de mayor interés tecnológico $A2+L2_1 \rightarrow B2+L2_1$ (744 °C) sube levemente, 12 °C para la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_9Ti_3$. Se identificaron importantes efectos secundarios, la adición de titanio incrementa la velocidad de engrosamiento de los precipitados, el desajuste de red cristalina entre matriz-precipitado y la capacidad de endurecimiento por precipitación coherente.

El presente estudio logra una comprensión sistemática de la relación entre microestructura y propiedades mecánicas en aleaciones ferríticas reforzadas con Fe_2AlV . Contribuye al conocimiento de los mecanismos básicos de estabilidad de fase y deformación en aleaciones reforzadas por precipitación coherente, y proporciona nuevas perspectivas sobre el desarrollo de nuevos materiales avanzados.

Palabras clave: Aleación ferrítica; Precipitación coherente (Fe_2AlV); Engrosamiento; Endurecimiento por precipitación; Propiedades mecánicas; Recrystalización dinámica.

ABSTRACT

Strengthening through a homogeneous distribution of a nano-sized second phase is a concept that is proposed to reinforce solid-solution body centered-cubic iron for high-temperature application in fossil or nuclear-energy power plants. It was shown that these microstructures can be obtained in the Fe-Al-V system with L₂₁-ordered Fe₂AlV precipitates in a ferritic matrix. The effect of aging in the range 600 to 700 °C on the ferritic Fe₇₆Al₁₂V₁₂ alloy was investigated using micro-hardness test and transmission electron microscopy. The diffusion screening length coarsening theory is used to analyze the ripening kinetics. When volume fraction and mobility of the components in the ternary alloy are considered, the interfacial energy between the matrix and the precipitate was determined as $(18 \pm 3) \times 10^{-3}$ J/m² at 700 °C but increases strongly when the temperature decreases. A classic precipitation hardening behavior has been observed along the time for each aging treatment. At room temperature, the increment of critical resolved shear stress has a peak of about 450 MPa for a precipitate radius of 10 nm. Quantitative agreement is found with strength values predicted from order strengthening theory, predicting that strength is controlled by a precipitate shearing mechanism for sizes around that of peak strengthening, and the Orowan dislocation bypass mechanism for larger sizes. The APB energy of Fe₂AlV precipitate was estimated to be $(27 \pm 4) \times 10^{-2}$ J/m².

Main aspects of the high temperature mechanical behavior of the alloy Fe₇₆Al₁₂V₁₂, earlier aged at 700 °C until the maximum hardening, were investigated. The brittle ductile transition temperature of the alloy was recorded at 617 °C by using a Charpy impact tester provided with an innovative in-situ heating device. The yield stress at working temperature was characterized by hot compression tests on a Gleeble machine at strain rate of $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4}$ s⁻¹, the values obtained are 815 and 592 MPa at 600 and 650 °C respectively.

In addition, with the aim of finding optimum conditions for the grain refinement in the Fe₇₆Al₁₂V₁₂ alloy, the deformation behavior under hot compression conditions was characterized at 900 °C and strain rate range 1-60 s⁻¹. The change from continuous to discontinuous dynamic recrystallization mechanism occurs between strain rate 1 and 30 s⁻¹.

In order to increase the range of temperature for structural applications of the Fe₇₆Al₁₂V₁₂ alloy, the potential of Ti micro alloying to increase the equilibrium temperature of the A2 + L₂₁ two phase field was investigated. The phase transformation temperature of major technological interest A2+L₂₁ → B2+L₂₁ (744 °C) rises slightly, 12 °C for the alloy Fe₇₆Al₁₂V₉Ti₃. Significant side effects were identified; the addition of titanium increases the coarsening rate of precipitates, the crystal lattice matrix-precipitate misfit and the hardening ability of coherent precipitation.

The present study achieves a systematical understanding of the microstructure mechanical properties relationship in Fe₂AlV-strengthened ferritic alloys. It furthers our fundamental understanding of the phase stability and deformation mechanisms in precipitate-strengthened alloys, and provides new insights into developing new advanced materials.

Keywords: Ferritic alloy; Coherent precipitation (Fe₂AlV); Coarsening; Precipitation strengthening; Mechanical properties; Dynamic recrystallization.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 CAMPO DE ACCIÓN DE LA ALEACIÓN FERRÍTICA $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$

La eficiencia térmica de las plantas productoras de energía eléctrica está fuertemente ligada a la temperatura y presión del vapor de agua [1]. En cuanto a la temperatura y presión del vapor, las plantas productoras de energía eléctrica se pueden dividir en tres categorías: central eléctrica subcrítica ($\sim 525\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 17 MPa), supercrítica (a $540 - 565\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $> 22\text{ MPa}$), y ultrasupercrítica ($> 593\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $> 22\text{ MPa}$). Las plantas eléctricas construidas en los años 1950 y anteriores son sub-críticas, y su eficiencia está en el rango de 35 a 37%. Hoy en día, las centrales supercríticas y ultrasupercríticas incrementan esa eficiencia térmica en 2,55% y 4,66% respectivamente. Siguiendo estos resultados, se propone llegar en los próximos 20 a 30 años a condiciones de operación de $30\text{ MPa} / 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ con lo cual el incremento de la eficiencia se elevaría a 8,4%.

Los aceros ferríticos son los materiales más utilizados en las centrales eléctricas, y son preferidos en comparación con los aceros austeníticos, especialmente para los componentes de sección pesada, debido a su bajo coeficiente de dilatación térmica, alta conductividad térmica, y relativo bajo costo. Estos aceros ferríticos son reforzados por carburos que precipitan de forma incoherente en la matriz. Su resistencia a la termofluencia disminuye en ensayos prolongados a temperaturas mayores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ debido al engrosamiento de los carburos [2]. Por lo tanto, se ha hecho un esfuerzo considerable para aumentar la resistencia en alta temperatura de los aceros ferríticos con el fin de lograr mayores temperaturas de funcionamiento y de ese modo un nivel más alto de eficiencia. Los enfoques que se han seguido incluyen el incremento de la resistencia por una segunda fase precipitada y coherente con la matriz.

Una alternativa posible para reemplazar los usos en alta temperatura de los aceros ferríticos son las aleaciones intermetálicas base Fe-Al que ofrecen una menor densidad y una buena resistencia a la corrosión en alta temperatura ([3-9]) en combinación con alta resistencia mecánica a temperatura ambiente y a temperaturas intermedias, además 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 ([10-13]). Si bien la baja resistencia a la termofluencia sobre los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocurre también en las aleaciones binarias Fe-Al, numerosas investigaciones fueron realizadas para mejorar esta propiedad con terceros aleantes [14-24]. En muchos casos se logró superar la deficiencia de la termofluencia, pero esas aleaciones intermetálicas mostraron temperaturas de transición dúctil-frágil tan elevadas que su aplicación quedó restringida [14-21].

Otra estrategia para las aleaciones base Fe-Al usa el concepto del incremento de la resistencia por una segunda fase precipitada y coherente con la matriz ferrítica. El sistema de aleación más estudiado, siguiendo el mencionado concepto de diseño, es el ternario Fe-Al-Ni. Este sistema posee un campo bifásico de la fase desordenada A2 (bcc) y la fase ordenada NiAl B2 [25-26]; ambas fases son estructuras cristalinas cúbicas y el pequeño desajuste entre sus parámetros de red posibilita la precipitación coherente de NiAl en la matriz ferrítica ($\alpha\text{-Fe}$). Estas aleaciones ferríticas reforzadas con NiAl tienen una composición química basada en la sección del diagrama de equilibrio pseudobinario ($\text{Fe} + 2,5\text{ \%at. Al}$) – ($\text{NiAl} + 1,25\text{ \%at. Al}$) con

una máxima temperatura solvus de 1000 °C que disminuye con la reducción de la fracción en volumen de la fase B2 [27]. Es conocido desde hace mucho tiempo que los precipitados NiAl son eficaces en el incremento de la resistencia de la solución sólida ferrítica (A2) desde la temperatura ambiente hasta 600 °C [28], sin embargo, el mecanismo de endurecimiento por los precipitados NiAl fue recientemente comprendido de forma cuantitativa [29]. A temperatura ambiente, los precipitados coherentes de NiAl fueron encontrados cortados por el deslizamiento $\langle 111 \rangle$, que es el deslizamiento principal de la matriz A2, y este deslizamiento de corte de los precipitados seguía siendo activo incluso a 550 °C. Dado que la resistencia a la termofluencia es una de las propiedades más importantes en aplicaciones de alta temperatura, la investigación previa sobre el sistema de aleación Fe-Al-Ni también se ha centrado en el engrosamiento de los precipitados de NiAl en altas temperaturas [30-32] y su relación con el comportamiento de la termofluencia [27],[33-34]. A la luz de estos descubrimientos, varios trabajos se han centrado en el efecto de los elementos de menor aleación con el fin de mejorar las propiedades mencionadas sobre los aceros ferríticos reforzados con precipitación de NiAl [27],[30-31],[35].

El campo bifásico también existe en el sistema Fe-Al-V entre las fases desordenada A2 y ordenada $L2_1$ (Fe_2AlV) pero las aleaciones ferríticas reforzadas con precipitados Fe_2AlV han tenido menos atención hasta ahora. A partir de la investigación pionera de Zhao et al. [36] y posterior de Maebashi et al. [37] se sabe que el campo bifásico se extiende aproximadamente en el intervalo de composición 5-25 %at. Al y 0-25 %at. V. y se contrae cuando la temperatura aumenta hasta 750 °C y luego aparece un equilibrio de dos fases (ordenada B2 $Fe(Al, V) + L2_1$). En un trabajo previo [38] desarrollado por el grupo de trabajo donde se realizó esta Tesis, fue modelada la zona rica en Fe del diagrama de equilibrio de fases ternario Fe-Al-V mediante termodinámica ab-initio (Figura 1.1a). Se observó que este sistema ternario presenta dos tipos de separaciones de fases binarias; ($A2+L2_1$) y ($B2+L2_1$) separadas por una línea de equilibrio (tie-line). La Figura 1.2 muestra la ocupación de los sitios en las estructuras de fases mencionadas. Al aumentar la temperatura esta línea de equilibrio se contrae y se mueve hacia el sistema binario Fe-V, mientras que su dirección permanece casi paralela a la línea que une el Fe puro con el intermetálico Fe_2AlV (línea $Fe_{1-2x}Al_xV_x$) (ver Figura 1.1b). Por lo tanto, cualquier isopleta del diagrama ternario paralela a la sección que contiene la línea $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ mostrará la línea divisoria de los campos bifásicos paralela al eje de composición. Debe tenerse en cuenta que las temperaturas que marcan los cálculos ab-initio se encuentran siempre desplazadas muy por encima de las temperaturas de equilibrio real.

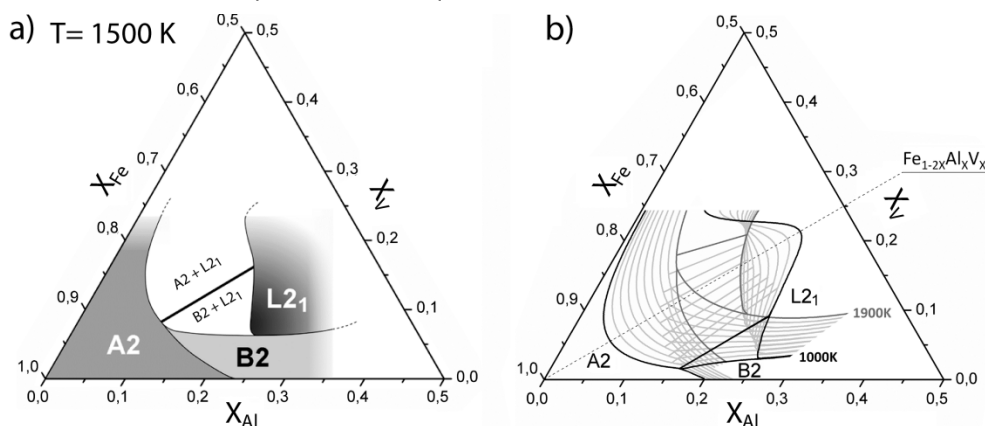


Figura 1.1 Isotermas del diagrama de equilibrio ternario Fe-Al-V obtenidas por cálculos Ab-initio. **a)** Campos a $T=1500$ K [38], **b)** Evolución de las solvus con la temperatura [39].

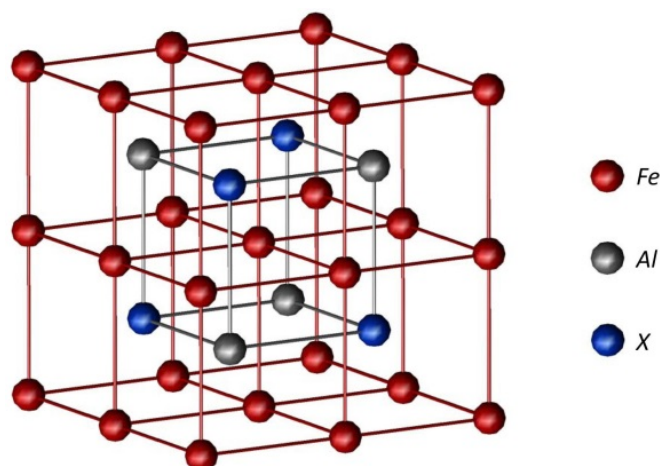


Figura 1.2 Estructuras cristalinas de las superredes FeAl (B2) (átomo X=Al) y Fe_3Al (DO_3) (átomo X=Fe), para la estructura L_{21} del sistema ternario Fe-Al-V (átomo X=V). La estructura L_{21} puede ser comparada con 8 celdas bcc, con un parámetro de red de $\frac{1}{2}$ respecto de la L_{21} .

Partiendo desde isopletras ricas en aluminio de forma paralela hasta alcanzar la de igual composición en aluminio y vanadio ($\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$), la temperatura de transición entre los campos bifásicos se incrementará en temperaturas, por lo tanto a menor contenido de Al pueden generarse microestructuras coherentes en el campo bifásico (A_2+L_{21}) estables a mayores temperaturas. Con el fin de preservar la idea de diseñar una aleación ferrítica reforzada con precipitados Fe_2AlV de buena ductilidad a baja temperatura, previamente investigamos de forma experimental la isopleta $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$ en [39]. La Figura 1.3b muestra la isopleta evaluada experimentalmente, en donde se produce la separación de fases desordenada A_2 y ordenada L_{21} en composiciones entre $0,10 \leq x \leq 0,15$ para temperaturas menores a 720°C . Por encima de esta temperatura y con el aumento de x dentro del mismo rango de composición pueden aparecer los siguientes campos: (A_2+B_2), B_2 , (B_2+L_{21}) y A_2 . Las aleaciones templadas desde 1100°C y envejecidas a 700°C por 2 horas presentaron precipitados esféricos de fase L_{21} para $x \leq 0,13$ y en valores de x mayores se observó la coagulación y coalescencia de los precipitados (ver fenómeno en [40]). Los valores de dureza, medidos a temperatura ambiente en las aleaciones con $x < 0,13$ y envejecimientos entre 650 y 700°C son comparables a los obtenidos en la aleación Fe-10Al-3Ni [30]. Recientemente, la dependencia de la tensión de fluencia con la temperatura en una aleación Fe-19Al-10V en las condiciones de colada y envejecidas a 700°C por 1000 horas han sido investigadas por Senčerkova y co. [41] utilizando ensayos de compresión. La tensión de fluencia de esta aleación, en ambas condiciones de tratamiento térmico, es elevada aún hasta 700°C y comparable a las registradas en aleaciones de Fe-Al-Ni con microestructuras coherentes. Estos autores también han investigado la resistencia a la termofluencia entre 650 y 750°C en las condiciones de tratamiento térmico mencionadas. La dependencia de la termofluencia secundaria con la tensión aplicada medida a 700°C predice un estado estacionario de termofluencia de velocidades aproximadas de 10^{-10} s^{-1} a una tensión de 35 MPa , la cual es superior aunque cercana a la velocidad de deformación por termofluencia tolerable en condiciones de operación de las centrales ultrasupercríticas alimentadas con energía fósil [2].

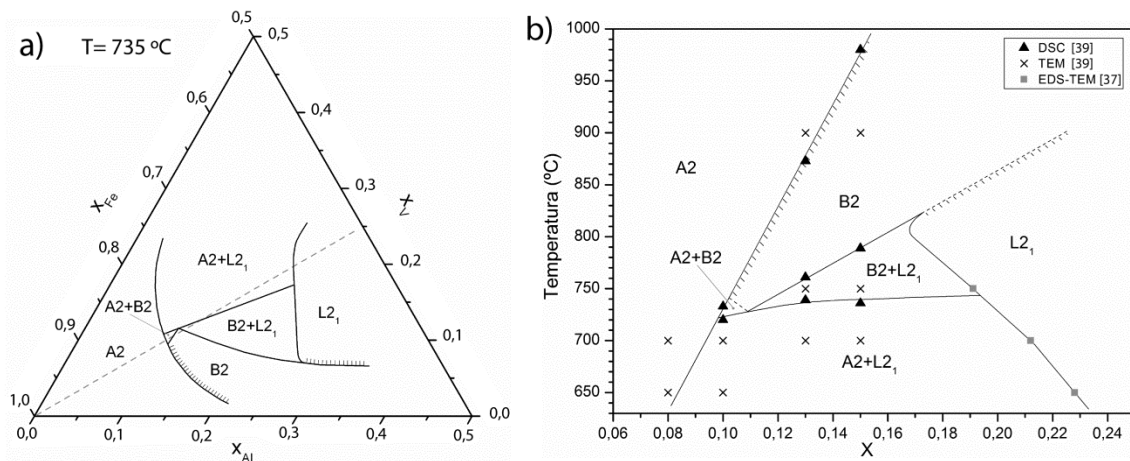


Figura 1.3 Secciones del diagrama ternario Fe-Al-V en el rincón rico en Fe [39]: a) Isoterma a 735 °C (la línea punteada indica la sección $Fe_{1-2x}Al_xV_x$), b) Isopleta $Fe_{1-2x}Al_xV_x$.

Las aleaciones endurecidas por precipitación coherente tienen una larga trayectoria como materiales resistentes a altas temperaturas [42], la alta resistencia otorgada principalmente por los precipitados y en menor medida por los elementos agregados como solución sólida en la matriz, les propiciaron un desempeño sobresaliente. Debido a estas elevadas cualidades, estas aleaciones recibieron la denominación de superaleaciones [43]. En la Figura 1.4 se observa de forma comparativa la superioridad que tiene este tipo de aleaciones con endurecimiento por precipitación sobre la resistencia a la termofluencia [44]. Para tener a grandes rasgos una idea de las tensiones que pueden soportar este tipo de superaleaciones se presentan en la Figura 1.5 dos familias de aleaciones, las primeras de base Ni [45] (Figura 1.5a) donde se muestra cómo cambia la resistencia según la fracción en volumen de precipitados y en la Figura 1.5c las aleaciones base Fe-Al. En esta última figura se incluyen las aleaciones endurecidas por precipitados B2 (NiAl) [28] y aquellas endurecidas por precipitados $L2_1$ (Fe_2AlX , $X=Ta, Ti, Nb$ y V) [14-24]. La aleación endurecida por el precipitado Fe_2AlV es similar a la tratada en el presente trabajo y los datos de tensión de fluencia fueron publicados recientemente por [41]. Puede verse en ambas familias de aleaciones que hasta cierto valor de temperatura la tensión de fluencia es mantenida o levemente reducida y a mayores temperaturas la tensión de fluencia disminuye rápidamente. Este límite de temperaturas es mayor para la familia de aleaciones base Ni presentada en la Figura 1.5a que para las base Fe-Al de la Figura 1.5c, pero los valores de las tensiones máximas tienen la relación opuesta.

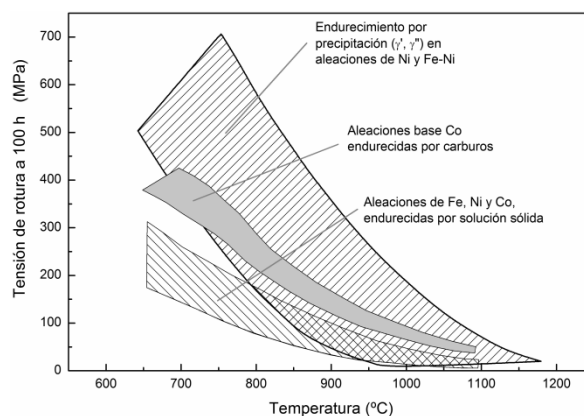


Figura 1.4 Tensión de rotura a fluencia en 100 h de carga [44].

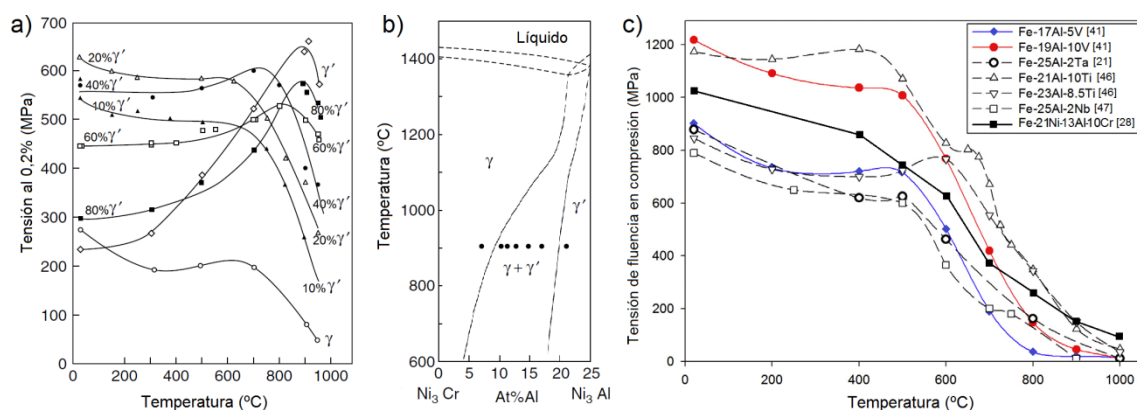


Figura 1.5 a) Tensión al 0,2% en función de la temperatura en aleaciones base Ni [45]. **b)** Diagrama de equilibrio con las aleaciones utilizadas en la Figura (a). **c)** Modificación de la tensión de fluencia en compresión con la temperatura en aleaciones base Fe-Al [21], [28], [41], [46-47], a velocidades de deformación $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} s^{-1}$.

1.2 FABRICACIÓN DE ALEACIONES BASE Fe-Al

A diferencia de la fusión de aceros convencionales, al fundir y colar aleaciones base Fe-Al deben considerarse tres aspectos fundamentales: la diferencia de temperaturas de fusión del Al, del Fe y demás elementos de aleación; la naturaleza exotérmica de la formación de compuestos intermetálicos; y la alta reactividad del Al con el crisol de fusión y con la atmósfera a la temperatura de fusión. En varios trabajos se ha reportado que los problemas e inconvenientes de fusión y colada más importantes en aleaciones con altos contenidos de Al incluyen [13],[48]: (a) La interacción del baño líquido, principalmente del Al, con el crisol durante la fusión y colada en vacío o en aire. Esto reduce la vida útil del crisol y contamina el baño líquido. Se ha encontrado que los crisoles de alúmina minimizan este efecto. (b) La reducción en más del 25% de la eficiencia de fusión en hornos comerciales para aceros. (c) La oxidación del Al y el brusco incremento de la temperatura del baño líquido debido a la reacción exotérmica del Al con los metales de transición. Este incremento de temperatura produce: excesiva oxidación o formación de escoria que complica el control de la composición, sobrecalentamiento del baño líquido que puede generar daños en el refractario usado como revestimiento en el crisol, y pérdida de tiempo y energía al ajustar la temperatura de colada debido al sobrecalentamiento del baño. Para minimizar la oxidación del baño líquido y para aumentar la recuperación del aluminio durante la fusión por Inducción al Aire (AIM), se puede usar un cobertor de Ar o un dispositivo que elimine el oxígeno circundante (atmósfera reductora). Mediciones de composición química sobre lingotes de aleaciones binarias Fe-Al mencionados en [49], han mostrado que al fundir por AIM sin un elemento protector, se pierde un 7-4% de Al, en cambio, al emplear los métodos reductores, la pérdida de Al se minimiza hasta un 2%. La metodología de fusión de un lingote de aleación utilizada en el presente trabajo fue basada en las experiencias realizadas en el trabajo previo [50], sobre la aleación Fe-12%Al-12%V (%at.).

Es común que las aleaciones metálicas con estructuras obtenidas directamente de solidificación no cumplan con los requerimientos mecánicos para su aplicación. Algunas de las causas que reducen las propiedades mecánicas en este tipo de materiales son: el tamaño de grano grande, macro o microsegregación y porosidad [51]. En la mayoría de los casos se

recurre a procesos termomecánicos para refinar el grano de la estructura de solidificación y de ese modo mejorar las propiedades mecánicas de la aleación [52]. En el caso de aleaciones basadas en el binario Fe-Al, estos procesos han sido usados para minimizar la fragilidad a temperatura ambiente e incrementar la resistencia a la termofluencia [53].

1.3 ESTRATEGIA DE ESTUDIO

El presente estudio ha sido planeado para proporcionar información básica en el diseño de aleaciones ferríticas reforzadas con precipitados Fe_2AlV para aplicaciones de alta temperatura.

El grupo de trabajos donde fue desarrollada esta Tesis planificó y abordó los estudios de estas aleaciones en varias etapas, las cuales se presentan de forma esquemática en la Figura 1.6. El eje del plan de trabajos es la línea vertical representada por los cinco bloques centrales. Fue iniciada por los trabajos previos indicados por las letras “a” [38] y “b” [54]. Dos ramas laterales consideran, por un lado, la adición de un cuarto aleante a la composición de la aleación ternaria y, por el otro, el proceso industrial de fabricación. Las flechas con líneas punteadas indican la posible realimentación del sistema alterando las propiedades finales de la aleación.

Sobre esta base, se decidió que el trabajo de Tesis investigara la aleación ferrítica Fe-12%Al-12%V (%at.) para optimizar la fracción en volumen de precipitados, mantener la morfología esférica y evitar su coagulación y coalescencia [39]. Además, esta elección de la composición de la aleación sobre la isopleta $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$ tiene la ventaja de simplificar algunos aspectos del estudio ya que la línea de equilibrio (tie-line) está aproximadamente contenida en la isopleta y por lo tanto posibilita, sin grandes errores, calcular la fracción en volumen de fases con la regla de la palanca como en los diagramas de equilibrio binarios. Únicamente los bloques indicados con una letra “c” son los tratados en el presente trabajo.

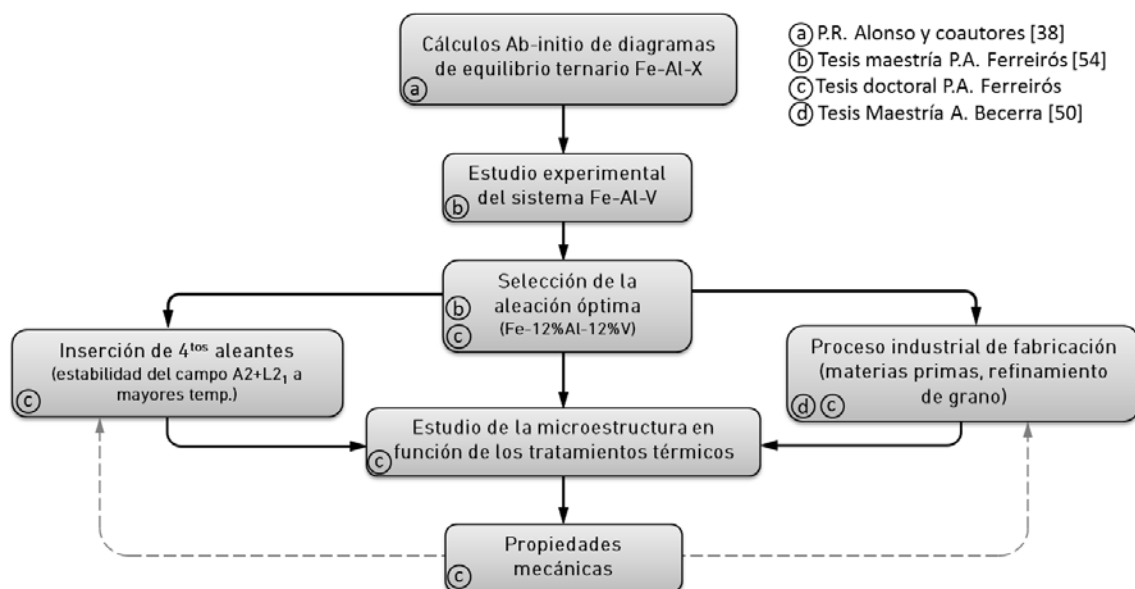


Figura 1.6 Planificación esquemática de los estudios básicos para desarrollar una aleación ferrítica endurecida por precipitados Fe_2AlV y referencias de los trabajos donde se efectuó cada etapa [38], [50], [54].

1.3.1 Caracterización de la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$

Como fue mencionado, la aleación de interés en el presente trabajo posee una matriz ferrítica (A2) y una distribución de precipitados coherentes L2_1 . La inserción de obstáculos al deslizamiento de las dislocaciones como es el caso de los precipitados, hace que el tamaño y la distancia entre los mismos estén directamente relacionados con el incremento de la resistencia de la aleación [55]. La distribución de precipitados depende únicamente de la composición de la aleación y del proceso de precipitación utilizado en su fabricación.

Generalmente la aleación se fabrica fundiendo los elementos aleantes, solidificando y finalmente enfriando. Durante el proceso de enfriamiento se forman fases metaestables y/o estables (según el diagrama de equilibrio de fases) dependiendo de la cinética del sistema y del proceso aplicado. Utilizando velocidades de enfriamiento normales de procesos industriales, difícilmente las fases alcancen las fracciones en volumen establecidas en el diagrama de equilibrio. Por lo tanto, es necesario realizar un tratamiento térmico de envejecimiento, el cual posibilite la nucleación y crecimiento de la fase precipitada en el seno de la fase matriz (A2), inicialmente sobresaturada [39]. El resultado final es una dispersión de precipitados embebidos en una matriz, cuya distribución de tamaños y distancia entre precipitados depende de las velocidades de nucleación y crecimiento del precipitado.

Termodinámicamente el estado final mencionado, cuyas fracciones en volumen de fases son las de equilibrio, no satisface la exigencia de una configuración de mínima energía debido a que el conjunto de precipitados presenta una energía superficial en exceso [56]. Por lo tanto, el sistema continúa su evolución hasta un estado donde la energía superficial es reducida tanto como sea posible. Esta evolución de la distribución de tamaños de partícula impulsada por el exceso de energía superficial es definida como engrosamiento [57-58] (también conocida como maduración de Ostwald [59-60]). El engrosamiento de los precipitados hace que temporalmente la cantidad de precipitados disminuya, es decir, que a mayor tiempo de envejecimiento la cantidad de precipitados es menor y sus tamaños son mayores. El proceso hace que los precipitados de mayor tamaño crezcan a expensas de la eliminación de los precipitados de menor tamaño. Recientemente se ha comprobado que el proceso de engrosamiento puede superponerse a la nucleación y crecimiento, especialmente cuando los valores de energía superficial son bajos [61]. Sin embargo, en el presente trabajo no abordaremos este tema y asumiremos que el sistema tratado inicia el proceso de engrosamiento una vez completadas la nucleación y crecimiento.

Descripto el procedimiento que permite obtener la aleación con diferentes distribuciones de precipitados, interesa estudiar la relación entre esa distribución de precipitados y el mecanismo de incremento de la resistencia de la aleación. Debido al problema de garantizar la estabilidad térmica de la distribución inicial de precipitados, se utilizan los ensayos mecánicos de relativamente corta duración como son los ensayos de tracción o compresión a velocidades de deformación altas ($\dot{\epsilon} \geq 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). A temperatura ambiente es también usual el ensayo de dureza aún cuando esta magnitud posee una relación indirecta con la resistencia medida con los ensayos mecánicos previamente mencionados. Si bien la resistencia de la aleación en termofluencia es una propiedad muy importante de conocer para las aplicaciones de alta temperatura, ella no fue uno de los objetivos de esta Tesis porque se consideró que la temperatura de transición dúctil-frágil de la aleación es aún más limitante que su comportamiento en termofluencia.

Los efectos del Al y V sobre la ductilidad y tenacidad de la matriz ferrítica han sido informados en la literatura. Específicamente, el efecto más fuerte sobre la temperatura de Transición Dúctil-Frágil (BDTT) es producido por el Al, elevando la BDTT desde -110 °C hasta 140 °C cuando el contenido de Al es incrementado hasta el 18 %at. [62], mientras que el V tiende a reducir la BDTT en el rango de 0 a 9 %at. y luego la aumenta 6 °C por cada por ciento atómico hasta el 16 %at. [63]. Hasta el momento no hallamos información publicada sobre el efecto sinérgico de ambos aleantes sobre la BDTT de la fase ferrítica. Sin embargo, una tendencia hacia el aumento de la BDTT podría suponerse por analogía con el caso de los aleantes Al y Ti, ya que las aleaciones ferríticas endurecidas por precipitados Fe_2AlTi han mostrado un gran incremento de la BDTT (930 °C para $\text{Fe}_{68,5}\text{Al}_{23}\text{Ti}_{8,5}$ [64]) poniendo en evidencia un fuerte efecto sinérgico entre aluminio y titanio para reducir la ductilidad de la fase ferrítica.

1.3.2 Adición de cuartos aleantes (Fe-Al-V-X)

Es conocido que, en las aleaciones reforzadas por partículas o por precipitados, la caída en la resistencia mecánica a cierta temperatura crítica es consecuencia de que el movimiento de las dislocaciones cambia de deslizamiento a trepado [65]. Para el caso del reforzamiento por precipitados, la velocidad de la caída está influenciada por la diferencia entre esa temperatura crítica y la temperatura máxima del campo de estabilidad matriz + precipitado, ya que el límite de este campo fija el mínimo valor en la resistencia mecánica. Es decir que el intervalo de temperatura desde el inicio del trepado de dislocaciones hasta la máxima estabilidad del campo bifásico establece la pendiente de caída en la resistencia mecánica en función de la temperatura, concluyendo que para mayor intervalo menor es la velocidad de caída. Es deseable, entonces, lograr aleaciones con estabilidad del campo bifásico a temperaturas mayores. Para modificar los campos de fases de sistema ternarios en el diseño de aleaciones es habitual la utilización de micro-aleantes. Para ello es necesario identificar aleantes compatibles con el sistema de aleación principal.

Al comparar las secciones isotérmicas, calculadas por primeros principios, de los diagramas de equilibrio ternario Fe-Al-V y Fe-Al-Ti en los rincones ricos en Fe se observan campos de fase similares [38]. Por lo tanto, aleaciones cuaternarias de Fe-Al-V-Ti deberían presentar características similares. Resultados experimentales en la literatura confirman esta predicción [66-68]. En la Figura 1.7 se muestra un aumento, en composición y temperaturas, del campo de estabilidad $\text{A2}+\text{DO}_3$ (L2_1) en el binario Fe-Al cuando se agrega Ti en un 5 %at. Como también puede observarse, hay una correlación con el aumento de la temperatura de transición de fases $\text{L2}_1/\text{B2}$. Los cálculos ab-initio de las energías de formación de los intermetálicos Fe_2AlV y Fe_2AlTi también predicen este comportamiento [38].

Nishino y co. han estudiado aleaciones del tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Al}$ con aleantes $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ y Mo , encontrando que la temperatura de transición de fases $\text{L2}_1/\text{B2}$ es fuertemente incrementada por el V y el Ti, sin embargo, el incremento producido por el Ti es superior al del V [69] (Ver Figura 1.8a). Por lo tanto, la micro-aleación de la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ con Ti aparece como una estrategia promisoría al momento de incrementar la temperatura de equilibrio del campo de dos fases $\text{A2} + \text{L2}_1$.

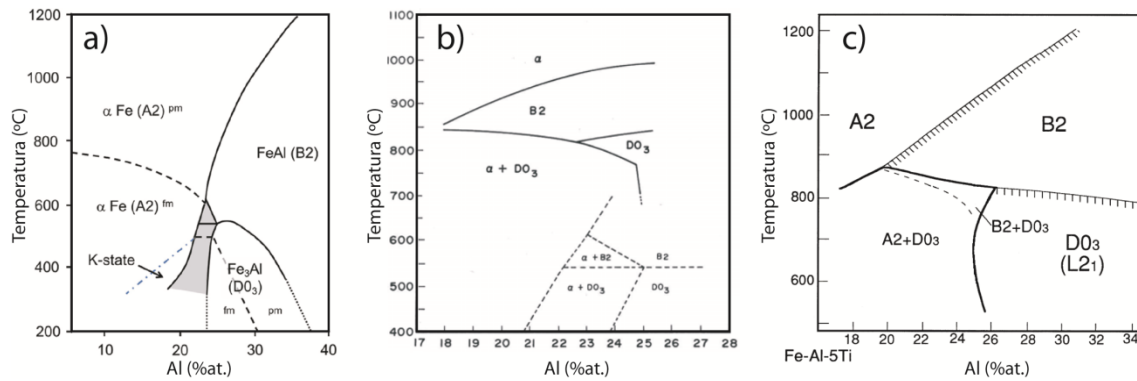


Figura 1.7 Diagramas de equilibrio de fases: **a)** Binario Fe-Al [66], **b)** Isopleta con 5% Ti y binario Fe-Al en línea punteada [68], **c)** Isopleta con 5% Ti [67].

La estrategia de micro-aleación con Ti debe contemplar también efectos secundarios sobre las fases, principalmente sobre el precipitado. Los cálculos ab-initio en los sistemas ternarios Fe-Al-X (X= Ti, Nb, V) indican que el tercer aleante prefiere ocupar un sitio en el intermetálico Fe_2AlX antes que en la solución sólida [38]. Por lo tanto, se espera que, aproximadamente todo el Ti adicionado reemplace al V en el precipitado. Una consecuencia esperable de ese reemplazo es la modificación del parámetro de red en el precipitado. La Figura 1.8b muestra que la sustitución de Fe en el intermetálico Fe_3Al (D0_3) por Ti y V hasta alcanzar la composición estequiométrica L2_1 , tienen influencias opuestas sobre el parámetro de red, siendo incrementada por el Ti y reducida por el V [69]. La morfología esférica de los precipitados Fe_2AlV observados en aleaciones $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$ hace suponer que el desajuste de red entre matriz y precipitado es pequeño, por lo tanto la adición de Ti llevará a un mayor desajuste [39]. Es conocido que el desajuste de red afecta las dos propiedades que son de mayor interés en esta Tesis, esto es, las propiedades mecánicas [43],[70-71], y la velocidad de engrosamiento de los precipitados [30-31]. Por lo tanto ambas propiedades serán investigadas en función del agregado de Ti.

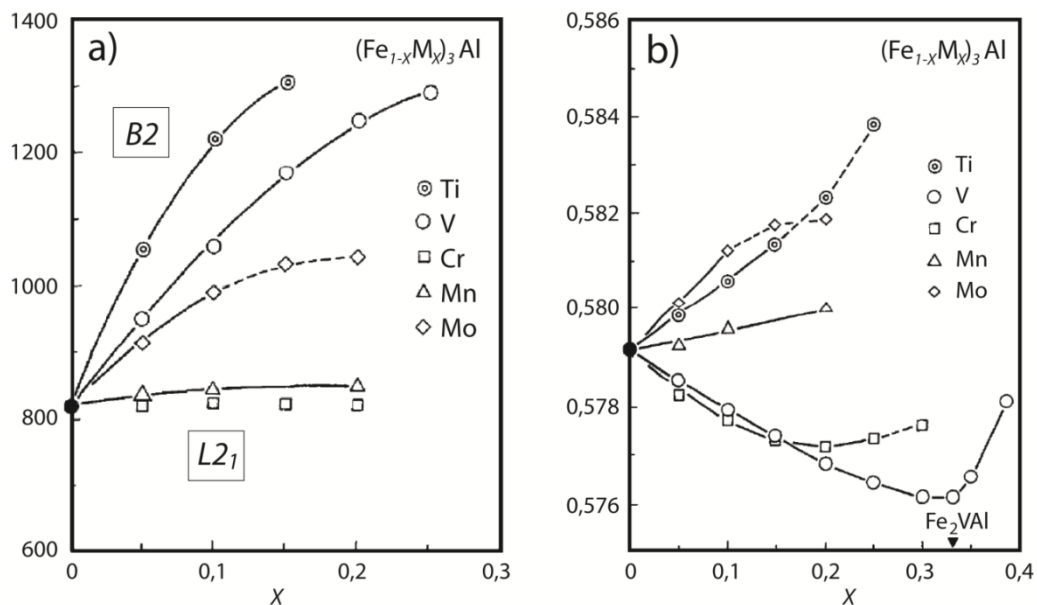


Figura 1.8 Aleaciones intermetálicas $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Al}$ variando la composición x para los elementos $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ y Mo [69] (las líneas punteadas indican zonas bifásicas). **a)** Temperatura de transformación B2- L2_1 , **b)** Parámetro de red L2_1 .

1.3.3 Refinamiento de grano en el proceso de fabricación

Es bien conocido que las propiedades mecánicas de los aceros ferríticos y/o martensíticos mejoran a medida que el tamaño de grano es refinado, en particular, las tres propiedades que son a menudo críticas para el funcionamiento de los aceros estructurales: la tensión de fluencia, la BDTT y la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno [72]. Los resultados comúnmente se interpretan con relaciones empíricas del tipo Hall-Petch [73-74]. La variación de la tensión de fluencia con el tamaño de grano es dado por la clásica ecuación:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} + K_y d^{-1/2} \quad (1.1)$$

donde d es el tamaño de grano medio, σ_{y0} es la tensión de fluencia para el monocristal y K_y es la constante Hall-Petch para la tensión de fluencia. Un comportamiento similar ocurre con la tensión para producir fractura por clivaje, es decir, rotura sin deformación plástica intragranular:

$$\sigma_c = \sigma_{c0} + K_c d^{-1/2} \quad (1.2)$$

donde σ_{c0} es la tensión de clivaje para el monocristal y K_c es la constante Hall-Petch para la fractura por clivaje. Finalmente también la BDTT obedece frecuentemente una ecuación constitutiva de la forma:

$$BDTT = T_0 - K_{BD} d^{-1/2} \quad (1.3)$$

donde T_0 es la BDTT para el monocristal y K_{BD} es la apropiada constante de Hall-Petch. En el presente análisis asumiremos que el rango de temperaturas donde ocurre la transición dúctil frágil ocurre en un intervalo pequeño, permitiendo suponer que la BDTT coincide con la máxima temperatura donde se produce la rotura totalmente frágil.

Hay una conexión entre la BDTT, σ_y y σ_c propuesta por el físico ruso Yoffee, esta puede explicarse como sigue. La tensión de tracción para fracturar la zona de proceso en la punta de la fisura en un material elasto-plástico puede ser escalada adecuadamente con la tensión de fluencia del material. A su vez la tensión de fluencia del material es una función decreciente de la temperatura como se esquematiza en la Figura 1.9, mientras que, la tensión de fractura por clivaje es independiente de la temperatura. El criterio de Yoffee para definir la BDTT es la temperatura para la cual $\sigma_y = \sigma_c$, ya que para temperaturas menores a BDTT es $\sigma_y > \sigma_c$ mientras que para temperaturas mayores a BDTT es $\sigma_y < \sigma_c$. Ahora analicemos el efecto de variar el tamaño de grano, para ello consideremos la curva de la tensión de fluencia en las cercanías de la BDTT para un dado tamaño de grano. Allí podemos linealizar la función $\sigma_{y0}(T)$ como $\sigma_{y0}(T) = mT + h$ y escribir el criterio de Yoffee,

$$\sigma_{y(BDTT)} = \sigma_{y0(BDTT)} + K_y d^{-1/2} = \sigma_{c(BDTT)} = \sigma_{c0} + K_c d^{-1/2} \cong m BDTT + h + K_y d^{-1/2} \quad (1.4)$$

luego,

$$BDTT = \left(\frac{\sigma_{c0} - h}{m} \right) + \left(\frac{K_c - K_y}{m} \right) d^{-1/2} \quad (1.5)$$

con lo cual identificamos la constante de Hall-Petch de la ecuación (1.3), como:

$$K_{BD} = - \left(\frac{K_c - K_y}{m} \right) \quad (1.6)$$

Debido a que la constante m es negativa, el proceso de refinamiento de grano producirá una disminución en la BDTT únicamente cuando se cumpla que los coeficientes de Hall-Petch de las tensiones de fluencia y clivaje presenten la relación $K_c > K_y$, como se esquematiza en la Figura 1.9 [72],[75].

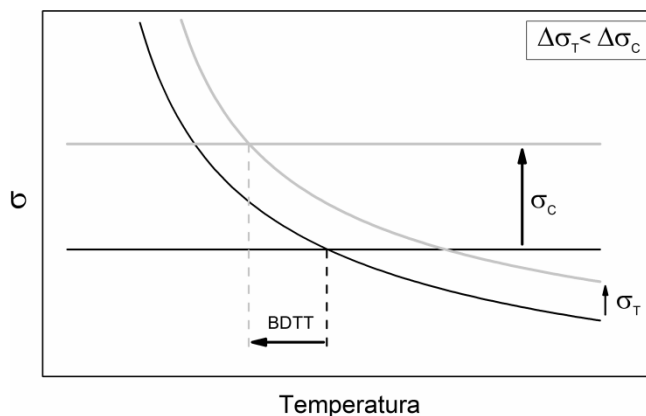


Figura 1.9 Diagrama de Yoffee para el caso de disminución de la BDTT. La BDTT queda determinada por el punto donde se igualan la tensión de tracción en la punta de la fisura σ_T (proporcional a la tensión de fluencia) con la tensión de fractura por clivaje (σ_c).

En el Fe bcc, los planos primarios para el deslizamiento de dislocaciones son de la familia $\{110\}$ y por lo tanto el deslizamiento está limitado por las dimensiones de estos planos dentro del grano. En forma similar, el clivaje en Fe bcc está limitado a los planos de la familia $\{100\}$. Luego K_y dependerá del grado de desorientación de los planos $\{110\}$ entre granos vecinos o de obstáculos que dificulten el deslizamiento de las dislocaciones en dichos planos, mientras que de forma similar la K_c dependerá de la desorientación entre los planos $\{100\}$ o elementos que dificulten la propagación de fisuras en la respectiva familia de planos, por lo tanto, una reducción de la BDTT es posible de lograr si se maneja adecuadamente la textura de los granos refinados [75-77].

Los procesos termomecánicos para refinar el grano de la estructura de solidificación incluyen generalmente la deformación en caliente para lograr una recrystalización dinámica, es decir, recrystalizar mientras se deforma plásticamente. En el caso de aleaciones reforzadas por precipitados, la temperatura del proceso de recrystalización dinámica debe ser superior a la temperatura de disolución de los precipitados para lograr la mayor eficiencia del proceso. Por lo tanto, las aleaciones ferríticas endurecidas por precipitados Fe_2AlV deben ser deformadas a temperaturas donde sólo el campo A2 esté presente, evitando adicionalmente la formación de la tercera fase B2 (ver Figura 1.3).

El autor del presente trabajo fue co-director del trabajo de Tesis de Maestría llevado a cabo para investigar la rama del proceso industrial de fabricación de la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ indicado por la letra "d" en la Figura 1.6 [50]. Uno de los resultados importantes de ese trabajo, utilizado en el análisis de esta Tesis, fue la observación de la recrystalización dinámica en un lingote fundido y laminado a 900°C con diferentes grados de deformación y velocidad. La deformación y velocidad de deformación máximas allí aplicadas fueron $\varepsilon = 1$ y $\dot{\varepsilon} = 30 \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, la recrystalización dinámica fue incompleta, sólo las zonas del lingote ubicadas en las proximidades de los rodillos laminadores fueron totalmente recrystalizadas. En cambio en la zona central del lingote se observaron los grandes granos columnares previos conteniendo en su interior una fina estructura subgranular. El estado de tensiones y deformaciones durante la laminación son difíciles de estimar, por lo tanto, se necesita mayor información como la que puede obtenerse mediante ensayos de compresión a grandes velocidades de deformación.

1.4 OBJETIVOS

En base a los estudios previos realizados por otros autores, nuestros trabajos previos y el análisis estratégico precedente, identificamos seis objetivos críticos que deben ser abordados para el desarrollo de aleaciones ferríticas fortalecidas por precipitados Fe_2AlV :

1. Cinética de engrosamiento de los precipitados Fe_2AlV en el posible rango de temperaturas de servicio (600 a 700 °C) y los factores que la controlan.
2. Mecanismo de endurecimiento a temperatura ambiente de las aleaciones fortalecidas.
3. Temperatura de transición dúctil-frágil de las aleaciones fortalecidas.
4. Tensión de fluencia en compresión en el posible rango de temperaturas de servicio (600 a 700 °C).
5. Efecto de la inserción de Ti como cuarto aleante sobre el campo bifásico de equilibrio de fases (matriz ferrítica + precipitados Fe_2AlV). Posibles efectos adicionales sobre la cinética de engrosamiento y el endurecimiento.
6. Caracterización de la ventana de velocidades de deformación y temperatura para la recrystalización dinámica.

En los siguientes capítulos, se abordarán estas seis cuestiones. La relación entre la microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones ferríticas fortalecidas con precipitados Fe_2AlV se enfatizan a lo largo de toda la Tesis. El estudio profundiza nuestro conocimiento de los mecanismos de evolución microestructural y mecanismos de deformación en aleaciones ferríticas reforzadas por precipitados, y proporciona nuevos conocimientos en el desarrollo de estos materiales para aplicaciones en altas temperaturas.

2 FUNDAMENTOS BÁSICOS

Con el fin de preparar el terreno para los siguientes capítulos donde se abordan de forma detallada temas específicos de la investigación, es apropiado examinar primero a un nivel elemental algunos de los conceptos básicos del engrosamiento de los precipitados, mecanismos de endurecimiento por precipitación coherente y mecanismos de recristalización dinámica.

2.1 ENGROSAMIENTO / MADURACIÓN DE OSTWALD

El uso generalizado de dispersiones de segunda fase en materiales ha estimulado el estudio intensivo de los procesos difusivos que se producen en ellos [78]. Si consideramos un sistema compuesto por una fase dispersa embebida en el seno de otra fase, cuyas composiciones individuales son las de equilibrio, es decir que la formación de la fase dispersa ha finalizado (proceso de nucleación y crecimiento). Termodinámicamente, el estado mencionado, no satisface la exigencia de una configuración de mínima energía debido a que el conjunto de partículas presenta una energía superficial en exceso [79]. La disminución de la energía total del sistema puede evolucionar reduciendo la superficie neta entre ambas fases. La relajación de un sistema de este tipo se caracteriza por una reducción en la cantidad de las partículas dispersas y un aumento en su tamaño promedio. Este mecanismo de evolución temporal es denominado engrosamiento o maduración de Ostwald y esquemáticamente puede ser apreciado en la Figura 2.1 [59-60].

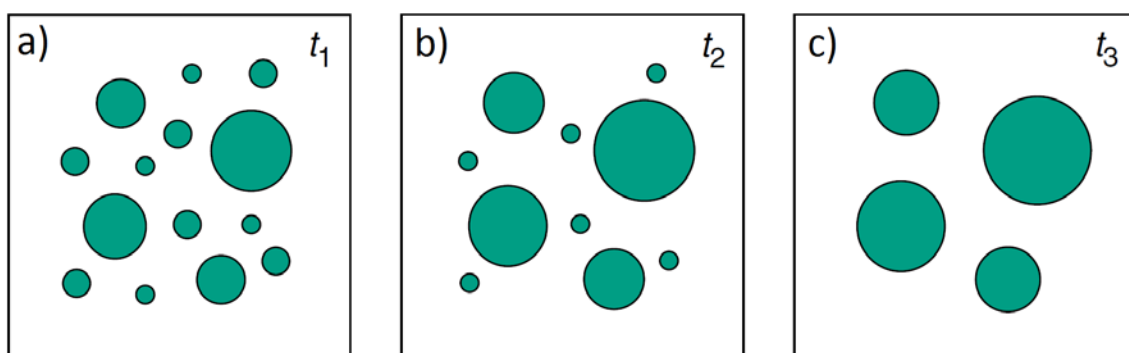


Figura 2.1 Esquema del proceso de engrosamiento de partículas en el seno de otra fase matriz. Las partículas mayores crecen a expensas de las más pequeñas por difusión atómica a través de la matriz. El radio promedio de partículas, $\langle r \rangle$, crece con el tiempo ($t_1 < t_2 < t_3$) sin cambiar la fracción en volumen de las fases [80].

Un progreso significativo en la teoría de engrosamiento en estado estacionario sobre una mezcla binaria diluida fue realizada simultáneamente en 1961 por Lifshitz y Slyozov [57] y Wagner [58], seguidos por Hillert en 1965 [81], desarrollando un método de tratamiento del conjunto de partículas, con predicciones cuantitativas del tamaño promedio de partículas a largos tiempos, número de partículas y sobresaturación del sistema de engrosamiento. En referencia a sus tres primeros autores, el modelo de evolución temporal es actualmente reconocido por sus iniciales como modelo de LSW.

La primera solución que resuelve el modelo de LSW es la identificación del radio crítico de partículas, r_c , el cual delimita a las partículas que crecen de las que se reducen. Considerando al radio de una partícula como r , entonces la partícula crece si $r > r_c$ y se reduce si

$r < r_c$. La complejidad del problema radica en que r_c es dependiente del tiempo (t). Formulando el balance de masas para las partículas y la matriz, en una condición de alta dilución (fracción en volumen de partículas tendiendo a cero, $\phi \rightarrow 0$) el modelo determina que:

$$\frac{dr}{dt} = \dot{r} = \frac{2A}{r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (2.1)$$

donde el término $A = \gamma V_m D C^{\alpha/\beta} / RT$, considera a la energía de interfaz (γ), el volumen atómico de las partículas (V_m), la difusividad en la fase matriz α (D), la fracción molar de soluto en α en equilibrio con la segunda fase β ($C^{\alpha/\beta}$), la temperatura T y la constante de los gases R .

El estado estacionario del engrosamiento ocurre cuando la función distribución de tamaño de partículas expresada en términos de la variable $\rho = r/r_c$ permanece constante temporalmente. La ecuación (2.1) puede reescribirse en función de la variable ρ como:

$$\dot{\rho} = 2A \frac{(\rho - 1)}{r_c^3 \rho^2} - \rho \frac{\dot{r}_c}{r_c} \quad (2.2)$$

donde las condiciones necesarias para que se produzca el estado estacionario son:

$$\dot{\rho}(\rho_{max}) = 0 \quad y \quad \left. \frac{\partial \dot{\rho}}{\partial \rho} \right|_{\rho_{max}} = 0 \quad (2.3)$$

Las condiciones de la ecuación (2.3) también expresan que $\dot{\rho}$ tiene una doble raíz en ρ_{max} . Al suponer que A es constante, la solución de las ecuaciones (2.2) y (2.3) con respecto a ρ producen un $\rho_{max} = 3/2$ y el valor de $\dot{r}_c$, y el radio crítico $r_c(t)$ se puede obtener por integración de $\dot{r}_c$ como:

$$r_c^3(t) - r_c^3(t = t_0) = \frac{8}{9} A (t - t_0) \quad (2.4)$$

El valor de $8A/9$ es comúnmente denominado el factor cinético del engrosamiento y se lo representa con la letra K .

La función distribución $f(r,t)$ en estado estacionario puede ser independizada del tiempo al expresarse en términos de $G(\rho)$:

$$f(r,t) = \frac{1}{r_c^4(t)} G(\rho) \quad (2.5)$$

La función $G(\rho)$ puede derivarse en base a la ecuación de continuidad [82]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(\dot{r}f) = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial \dot{r}}{\partial r} f = 0 \quad (2.6)$$

El resultado es la distribución de LSW, la cual se presenta en la Figura 2.2 y su expresión es la siguiente:

$$G(\rho) = \frac{4\rho^2}{9} \left(\frac{3}{3+\rho} \right)^{7/3} \left(\frac{3/2}{3/2-\rho} \right)^{11/3} \exp\left(\frac{-\rho}{3/2-\rho} \right) \quad (2.7)$$

Al comparar las distribuciones de partículas teóricas con las obtenidas de mediciones experimentales, es conveniente representar los datos respecto de la variable $x=r/\langle r \rangle$. Siendo r el radio de partícula y $\langle r \rangle$ el valor promedio. El cambio de variable de ρ a x , se obtiene realizando $g(x) = \langle \rho \rangle G(\langle \rho \rangle x)$, siendo $\langle \rho \rangle = \int_0^{\rho_{max}} \rho \cdot G(\rho) d\rho$. Pero en el caso particular del modelo de LSW donde $\phi \rightarrow 0$, se tiene que $\langle \rho \rangle \rightarrow 1$ y el cambio de variable no modifica el perfil de la distribución.

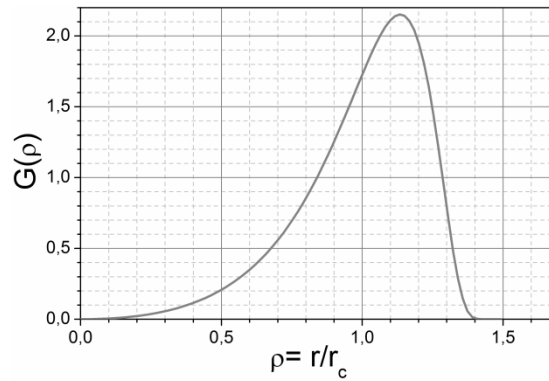


Figura 2.2 Función distribución de tamaños de partícula, $G(\rho)$, según el modelo de LSW.

En la actualidad continúa el desarrollo de las teorías de engrosamiento, involucrando más variables, mayores consideraciones y complejidades para predecir de manera más exacta los mecanismos actuantes en el engrosamiento [56],[83-84], aunque por el momento no fue aceptada una única solución y continúa la discusión de varios modelos en forma paralela.

2.2 MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

En la Sección 1.1 fue mencionado el método de endurecimiento por precipitación coherente y la sobresaliente resistencia en altas temperaturas que les otorga a las superaleaciones (Figura 1.4). En esta Sección se describen de forma sucinta y cualitativa algunos mecanismos que intervienen en el incremento de la resistencia por adición de partículas en una matriz metálica [65],[85]. Únicamente se mencionan los mecanismos aplicados en este trabajo de Tesis, quedando excluidos los endurecimientos; químico, por diferencia de módulo de corte y por fallas de apilamiento.

Los mecanismos de incremento de la resistencia por precipitación coherente están basados en la forma en la que una dislocación de vector de Burguers (b) y tensión de línea (T) interactúa con los precipitados (obstáculos) en el plano de deslizamiento cristalino. El problema es determinar cómo la dislocación, que se desplaza bajo la influencia de una tensión aplicada de corte τ , supera los obstáculos que impiden su movimiento. Si en el plano de deslizamiento existen n_s obstáculos por unidad de área, una medición del espaciado conveniente entre estos es el comúnmente llamado raíz de separación de arreglo, L_s , definido como: $L_s = n_s^{-1/2}$. Se debe tener en cuenta que el espaciado promedio planar entre obstáculos más próximos es $L_s/2$. Las interacciones dislocación-partícula pueden subdividirse en varias categorías, dependiendo de que los obstáculos sean considerados puntuales o de un tamaño finito. En [86], Nabarro distinguió a los obstáculos como localizados o difusos. Siendo localizados aquellos que interactúan con las dislocaciones únicamente cuando están en contacto físico directo, y obstáculos difusos, cuando pueden interactuar con dislocaciones en una distancia caracterizada por una extensión zonal ω , y una energía de interacción.

Considerando inicialmente a los obstáculos localizados, cuando la dislocación se encuentra con el obstáculo, la línea de dislocación se curvará bajo la influencia de la tensión aplicada con un arco de circunferencia de radio (R). La dislocación se curvará hasta que el obstáculo ya no pueda sostener la fuerza que actúa sobre ella (fuerza máxima, F_m), ocurriendo la liberación de la dislocación y su posterior deslizamiento hasta encontrar un nuevo obstáculo (ver Figura 2.3a). La tensión crítica, τ_c , requerida para que la dislocación se libere del obstáculo

está relacionada con el radio crítico, R_c , como: $\tau_c = T / (bR_c)$. Debido a que la distancia efectiva entre obstáculos es L , la tensión crítica puede expresarse como: $\tau_c = 2T \sin(\theta_c/2) / (bL)$, donde θ_c es el ángulo crítico formado por la dislocación en el obstáculo puntual (ver Figura 2.3a) y el numerador de esta ecuación representa a la F_m . Para resolver el problema por completo fue necesario determinar la forma en que L depende de la tensión aplicada, siendo la primer aproximación realizada por Friedel en 1956 [87].

La interacción entre una dislocación y obstáculos difusos fue considerada por primera vez por Mott [88]; de hecho, fue uno de los primeros en reconocer el rol de la flexibilidad de una dislocación en la determinación de la separación de los obstáculos a lo largo de la línea de dislocación. La interacción produce que la dislocación adopte una configuración de zig-zag, con una amplitud media $h/2$ (ver Figura 2.3b). El obstáculo eficaz espaciado a lo largo de la línea de dislocación (conocida como el espaciado de Mott), L_M , se determina en parte por la condición de que el área definida por el rectángulo $L_M h$ contiene en promedio un obstáculo, es decir, $n_s L_M h = 1$. Una relación entre h y los demás parámetros del problema, es hallada al minimizar la energía total de la línea de dislocación en forma de zig-zag sobre un arreglo de obstáculos. Obteniendo una tensión crítica de $\tau_c = 2T\omega^{1/3} [\sin(\theta_c/2) / (bL_s)]^{4/3}$.

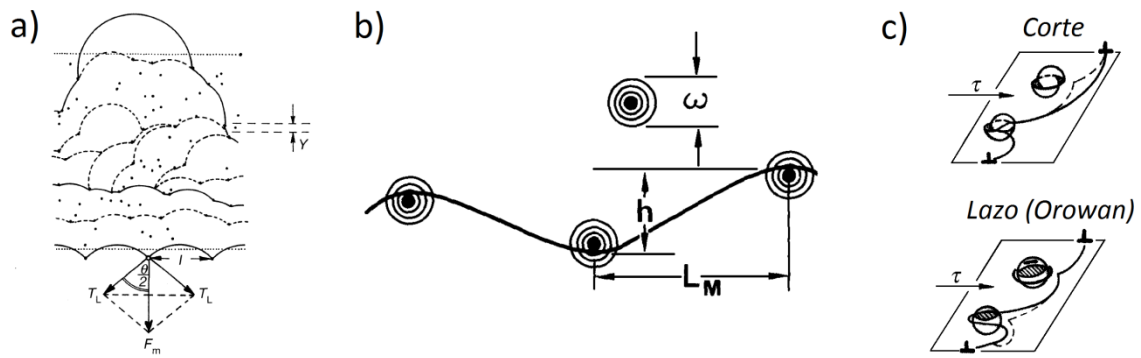


Figura 2.3 a) Movimiento de una dislocación a través de un campo de defectos puntuales distribuidos al azar. Simulación computacional [89]. b) Geometría de zig-zag adoptada por una dislocación interactuando con obstáculos a través de un entorno ω . Según las estadísticas presentadas por Mott en [88]. c) Líneas de dislocación atravesando precipitados por los mecanismos de corte y lazo (Orowan) [65].

Hasta el momento distinguimos a la interacción entre dislocaciones y obstáculos según si éstos últimos son puntuales o tienen una extensión finita. Kelly y Nicholson [90], introdujeron la distinción del mecanismo de superación que utilizan las dislocaciones para liberarse del obstáculo entre "corte" y "lazo (looping)". Cuando la F_m es muy elevada ($F_m \approx 2T$), los obstáculos pueden asimilarse a puntos de anclaje muy resistentes que las dislocaciones no pueden atravesar por su interior, es decir que no los pueden cortar. En estos casos la única posibilidad de que una dislocación supere al obstáculo es mediante el mecanismo de Orowan. Este mecanismo es del tipo "lazo" y la secuencia de superación del obstáculo ocurre mediante el incremento de la curvatura de la línea de dislocación, produciendo un rodeo del obstáculo hasta el punto donde los dos segmentos de dislocación pueden unirse y dejar atrás al obstáculo, tal como se muestra en la Figura 2.3c. El obstáculo superado queda rodeado por una línea de dislocación, por tal motivo este mecanismo suele denominarse de lazo.

Entonces, surge un nuevo problema para definir cuál mecanismo puede operar; el de corte o lazo. En principio es posible asumir que las partículas incoherentes son impenetrables para las dislocaciones de la matriz, es decir, la partícula no será cortada junto con la matriz. La dislocación en este caso es forzada por la tensión aplicada a curvarse alrededor de la partícula y superarla por el mecanismo de Orowan. De forma contraria, puede suponerse que las partículas coherentes serán propensas a ser cortadas por las dislocaciones que se deslizan en la matriz. En esta segunda suposición hay que tener más cuidado ya que las partículas coherentes pueden ser cortadas únicamente si la distancia entre partículas es lo suficientemente pequeña como para que la curvatura de la línea de dislocación no alcance la tensión de Orowan para ser enlazada. Por lo tanto es esperable hallar el corte de partículas en aleaciones con elevadas fracciones en volumen de precipitados coherentes. De forma más compleja aún, cuando se considera el mecanismo de engrosamiento de precipitados, para una aleación con fracción en volumen de precipitados constante puede obtenerse mayor o menor distancia entre precipitados dependiendo del tiempo de envejecimiento aplicado. Actúan en tal caso, los mecanismos de corte para los envejecimientos a tiempos cortos (alto número de precipitados y reducida separación entre ellos) y el de Orowan a tiempos prolongados (reducida cantidad de precipitados y elevada distancia entre ellos).

A continuación se tratarán mecanismos de endurecimiento en donde las dislocaciones actúan por corte de precipitados. En estos casos los modelos consideran las propiedades de la partícula, en contraposición al mecanismo de Orowan, donde los obstáculos son impenetrables y el problema es abordado en base a las características físicas de la matriz y de la distribución de partículas.

2.2.1 Endurecimiento por orden

Cuando una dislocación de la matriz corta a una partícula coherente ordenada (Figura 2.4a), se crea en el plano de deslizamiento dentro de la fase precipitada un desorden en forma de límite de dominio de antifase (APB) de energía superficial γ_{APB} . La energía por unidad de área de APB representa la fuerza por unidad de longitud que se opone a la dislocación para penetrar en la partícula: $F_m = \gamma_{APB} d$, donde d es la longitud de la dislocación contenida en la partícula ordenada. Para partículas esféricas $d = \pi r/2$. La segunda dislocación que se aproxima a la partícula (Figura 2.4a, símbolo “⊥” de color blanco), elimina el APB creado por la primera dislocación. Por lo tanto el APB provoca que las dislocaciones se encuentren acopladas de a pares. Este desplazamiento de dislocaciones desplazándose de a pares es característico de las aleaciones que contienen precipitados coherentes.

El acoplamiento de a pares de dislocaciones puede ocurrir con una distancia considerable entre ellas (Figura 2.4b), donde la primera y segunda dislocación cortan diferentes precipitados, a lo que se denomina interacción “débil” o con una distancia menor entre ellas (Figura 2.4c) y compartiendo el precipitado que es cortado, interacción “fuerte”. Al superponer las fuerzas actuantes de ambas dislocaciones, se observó que el máximo valor es obtenido cuando las dislocaciones toman la configuración de la Figura 2.4c, donde la dislocación 1 se encuentra cortando a los precipitados y la dislocación 2 está en contacto con el precipitado en la zona de interfaz.

Para el caso del engrosamiento de precipitados coherentes, en donde los precipitados temporalmente incrementan su diámetro, se ha encontrado que existe un tamaño promedio de precipitados en donde se tiene el máximo endurecimiento [91-93]. En esta condición

particular ocurre generalmente lo mostrado esquemáticamente en la (Figura 2.4c), la cual es la transición del mecanismo de interacción entre dislocaciones débil y fuerte. De tal forma que para radios de precipitados menores se produce una interacción entre dislocaciones del tipo débil y a mayores radios del tipo fuerte.

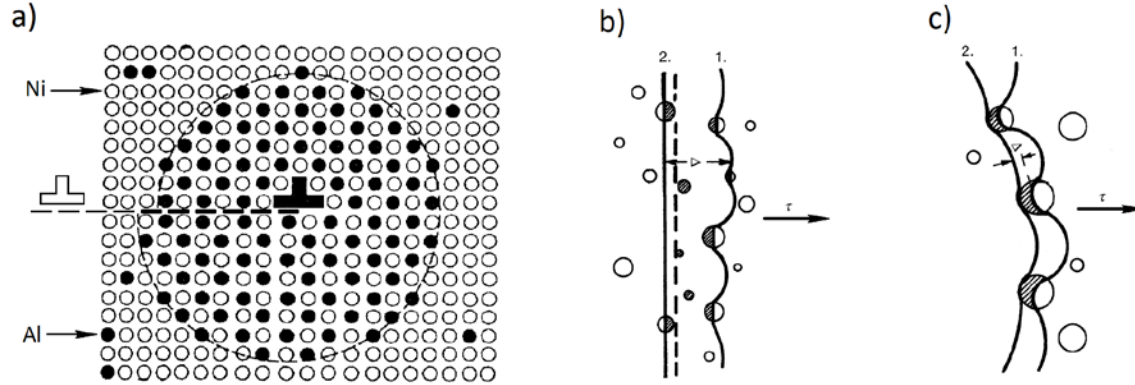


Figura 2.4 a) Dislocación cortando una partícula ordenada y generando un APB (línea punteada gruesa). **(b) y (c)** Par de dislocaciones cortando precipitados coherentes con apareamientos de tipo: débil y fuerte respectivamente [65].

2.2.2 Endurecimiento por coherencia

Un precipitado coherente de parámetro de red, a_A , puede diferir respecto al de su matriz, a_B , distorsionando su entorno en un campo de deformación el cual interactúa elásticamente con las dislocaciones [94]. Este mecanismo de endurecimiento es probablemente la fuente reconocida más antigua de endurecimiento [95].

El caso más profundamente modelado es el de una dislocación disociada, recta y pura de borde en un medio lineal-elástico isótropo interactuando con un precipitado esférico de radio r y desajuste de red $\delta = 2(a_A - a_B) / (a_A + a_B)$. La fuerza máxima de interacción, F_m , depende de la distancia del plano de deslizamiento actuante respecto del centro de la partícula. F_m es nula cuando el plano de deslizamiento contiene el centro de la partícula, y tiene su valor máximo $F_m = 6 G b |\delta| r / 3$ para una distancia desde el centro de la partícula de $2^{-1/2} r$. Siendo G el módulo de corte de la fase matriz.

La interacción proviene del campo de deformación fuera de la partícula. Hasta ahora, el endurecimiento por desajuste de red es el único mecanismo de corte donde la fuerza de interacción no es derivada de las propiedades de la fase dispersa. La dislocación siente los campos de deformación de los precipitados que se cruzan físicamente con su plano de deslizamiento. Por lo tanto, el tamaño efectivo de los obstáculos, es decir, su gama de interacción es modificada según el tamaño de partículas.

2.2.3 Determinación del modelo de endurecimiento

Al disponer de varios mecanismos de endurecimiento por corte de precipitados, surge el problema de cuál de todos ellos considerar o si los efectos son aditivos y es necesario considerarlos simultáneamente a todos ellos. Analizando puntualmente los dos mecanismos aquí tratados, el de orden (Sección 2.2.1) y el de coherencia, algunos autores los trataron inicialmente como efectos aditivos [96-97], pero posteriormente en [98] fue analizada esta superposición, encontrándose que si bien las fuerzas de cada efecto deben sumarse al modelar

el corte del precipitado, no es extensible este concepto al incremento de la tensión, ya que se sobreestimaría la capacidad de endurecimiento de los precipitados [85]. En trabajos actuales se asume que los mecanismos de corte por orden y coherencia actúan simultáneamente y el modelo correspondiente que indique un mayor incremento de la tensión será el que defina la resistencia final de la aleación [99-101].

2.3 RECRISTALIZACIÓN DINÁMICA

A temperaturas superiores a $0,5T_f$ (T_f : Temperatura de fusión), el endurecimiento por deformación plástica es contrarrestado por procesos de restauración dinámicos, como la recuperación dinámica (DRV) y la recrystalización dinámica (DRX). El estado de comprensión con respecto DRX y DRV hasta alrededor de 1980 es resumida en la Tabla 2.1 [102-104].

Tabla 2.1 *Procesos de restauración dinámica operando durante la deformación en caliente en materiales metálicos estudiados experimentalmente (estado de comprensión hasta 1980 aproximadamente).*

Mecanismo de restauración	Materiales	Energía de fallas de apilamiento
Recrystalización dinámica	Au, Cu, Ni, Pb, γ -Fe (fcc), y sus aleaciones	Baja (a media)
Recuperación dinámica	Al, Mg, α -Fe (bcc), y sus aleaciones	Alta

En materiales de baja a media energía de fallas de apilamiento (SFE), al aplicar una deformación, la densidad de dislocaciones puede aumentar a niveles elevados en donde eventualmente las diferencias locales de densidad son lo suficientemente altas como para permitir la nucleación de nuevos granos, seguidos por migración de largo alcance de los límites de alto ángulo (HABs). Tal DRX convencional se considera que es un fenómeno de dos etapas y por lo tanto se lo denomina recrystalización dinámica discontinua (DDRX) [105]. En materiales de alta SFE, por el contrario, el nuevo arreglo y aniquilación de dislocaciones tiene lugar fácilmente a través del mecanismo de DRV. Debido a la alta eficiencia de la recuperación dinámica, los nuevos granos no son formados mediante un mecanismo de nucleación clásica; la microestructura recrystalizada se desarrolla en este caso por una transformación progresiva de subgranos a granos, dentro de los granos deformados previos. Las dislocaciones producidas por la deformación se acumulan progresivamente en los límites de bajo ángulo (LABs) (subgranos), incrementando su ángulo de desorientación hasta alcanzar un valor crítico de límite de alto ángulo (grano) [106]. Recientemente, se ha demostrado que, incluso cuando sólo está operando la DRV, las nuevas estructuras de grano pueden evolucionar a muy grandes deformaciones, no sólo en condiciones de trabajo en caliente, sino incluso durante la deformación a temperaturas intermedias y bajas. Esto puede ocurrir tanto en materiales de baja como alta SFE. Los mecanismos involucrados se pueden considerar como reacciones continuas inducidas por deformación que tienen lugar esencialmente de forma homogénea a través de todo el volumen. Por lo tanto, este fenómeno se conoce como DRX continua (CDRX) y es esencialmente un fenómeno de un único paso [105]. En la Tabla 2.2 se presenta la comparación entre las características principales de las recrystalizaciones dinámicas discontinua y continua.

Tabla 2.2 Comparación de características entre los mecanismos de recrystalización dinámica discontinua y continua (DDRX y CDRX respectivamente) [105].

Tipo de recrystalización	DDRX	CDRX
Condiciones		
Deformación	Mayor a ε_c (<1)	Valores elevados (<3)
Temperatura (T/T_f)	Sobre 0,5	0 - 1
Energía de apilamiento (SFE)	Baja o media	Baja hasta alta
Comportamiento de fluencia		
Tensión de fluencia	En estado estable seguida por un simple o múltiples picos	Pseudo estable seguida por un gradual endurecimiento
Microestructuras		
Deformación crítica para la nucleación (ε_c)	Dependiente de T, $\dot{\varepsilon}$ y tamaño de grano inicial	No dependencia de T y $\dot{\varepsilon}$
Característica de la subestructura de dislocaciones	Subestructura diferente entre granos. Gran heterogeneidad	Subestructuras de HABs. Gran Homogeneidad

Un tercer mecanismo de DRX es la recrystalización dinámica geométrica (GDRX), la cual produce la división de los granos originales en nuevos granos como resultado de muy alta deformación [107]. En trabajos donde las deformaciones aplicadas son relativamente bajas ($\varepsilon=0,2-0,6$), la GDRX es despreciada ya que no puede causar la formación de nuevos granos [108].

3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Debido a la amplia variedad de equipos y clases de muestras utilizadas en el trabajo, se presenta en la Figura 3.1 una hoja de ruta donde se resume la secuencia de procesos y dimensiones que se aplicaron a cada muestra para alcanzar su objetivo final de ensayo o caracterización. Los códigos alfanuméricos son para identificar cada tipo de horno (H_n , $n=1, \dots, 6$). En la lectura de los siguientes capítulos esta figura le brindará al lector una herramienta rápida de consulta e identificación de equipos y procesos aplicados en cada etapa de fabricación.

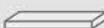
FUSIÓN	PRODUCTO	TRATAMIENTOS DE HOMOGENEIZACIÓN	EXTRACCIÓN DE MUESTRAS	TRATAMIENTOS DE ENVEJECIMIENTO	EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN / ENSAYOS
Horno de arco eléctrico (H1)	▶ Botones de alta pureza Fe-12Al-12V	▶ Laminación en caliente 1100°C (Horno tubular con argón (H3))	▶  Cilindros Ø 3 x 3 mm	▶ Env. en DSC 1º) 900 °C, 15 min 2º) 700 / 650 / 600 °C distintos tiempos (t < 600 min)	▶ DSC ▶ * TEM ▶ Durómetro
			▶  Paralelepípedos 6 x 6 x 3 mm	▶ Horno de mufla (H6) 1º) 900 °C, 15 min 2º) 700 / 650 / 600 °C distintos tiempos (t > 600 min)	▶ * TEM ▶ Durómetro
			▶  Paralelepípedos 2,5 x 10 x 55 mm	▶ Horno tubular con vacío (H5) 1º) 900 °C, 30 min 2º) 700 °C, 22 min	▶ **Impacto
	▶ Botones de alta pureza Fe-Al-V-Ti	▶ Horno tubular con muestra encapsulada en Ar, 1100 °C 136hs (H4)	▶  Polvo ≤ 90 µm	▶ Horno tubular con vacío (H5) 1º) 900 °C, 15 min 2º) 700 °C, 22 min	▶ DRX
			▶  Fragmento del botón ≈ 7 g	▶ Horno de mufla (H6) 1º) 900 °C, 15 min 2º) 700 °C, 22 min	▶ Durómetro
			▶  Cilindros Ø 3 x 3 mm	▶ Env. en DSC a 700 °C 22 min	▶ DSC ▶ *TEM
Horno de Inducción (H2)	▶ Lingote baja pureza Fe-12Al-12V	▶ Laminación en caliente 1100°C (Horno tubular con argón (H3))	▶  Cilindros Ø 10 x 15 mm	▶ Horno tubular con vacío (H5) 1º) 900 °C, 15 min 2º) 700 °C, 22 min	▶ Compresión 650 / 600 °C
		▶  Cilindros Ø 10 x 15 mm		▶ Compresión 900 °C	
OPERACIONES INTERMEDIAS: *PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS // ** ENTALLA POR ELECTROEROSIÓN					

Figura 3.1 Hoja de ruta de muestras.

3.1 FUSIÓN DE ALEACIONES

Se utilizaron dos tipos de hornos para fundir las aleaciones. A continuación se detallan cada uno, destacando que sus diferencias principales son la capacidad de fusión y atmósferas de trabajo.

3.1.1 Horno de arco eléctrico (H1)

El horno trabaja por arco eléctrico con electrodo no consumible de tungsteno, con crisol de cobre refrigerado por agua y bajo atmósfera de argón. Para obtener en la cámara del horno una atmósfera adecuada, se realiza vacío (≈ 30 Pa) y luego llenado de Ar (99,999%) (≈ 34 kPa), repitiendo este ciclo de vacío y Ar tres veces. Luego de acondicionar la atmósfera en la cámara del horno, se aplica una circulación de Ar manteniendo una sobrepresión de ≈ 34 kPa. Adicionalmente, en un alojamiento lateral de la cámara del horno se funden virutas de titanio para absorber el oxígeno que hubiera podido quedar en el recinto. Se realiza una primera fusión de la aleación, luego se rota el material dentro del horno y se refunde, esta operación se repite cuatro veces. En la última refusión, a medida que avanza la solidificación, se dan pequeñas descargas eléctricas superficiales para asegurar que en dicha zona se ubique el último líquido en solidificar, asegurando un botón libre de rechupes internos. En la Figura 3.2a se muestra la cámara del horno. En su interior hay un botón de aleación solidificado y de color rojizo debido a la elevada temperatura a la cual se encuentra, en la Figura 3.2b se muestra el botón de aleación terminado. La parte superior del horno posee una empuñadura de madera que permite manualmente mover el electrodo en el interior del horno.

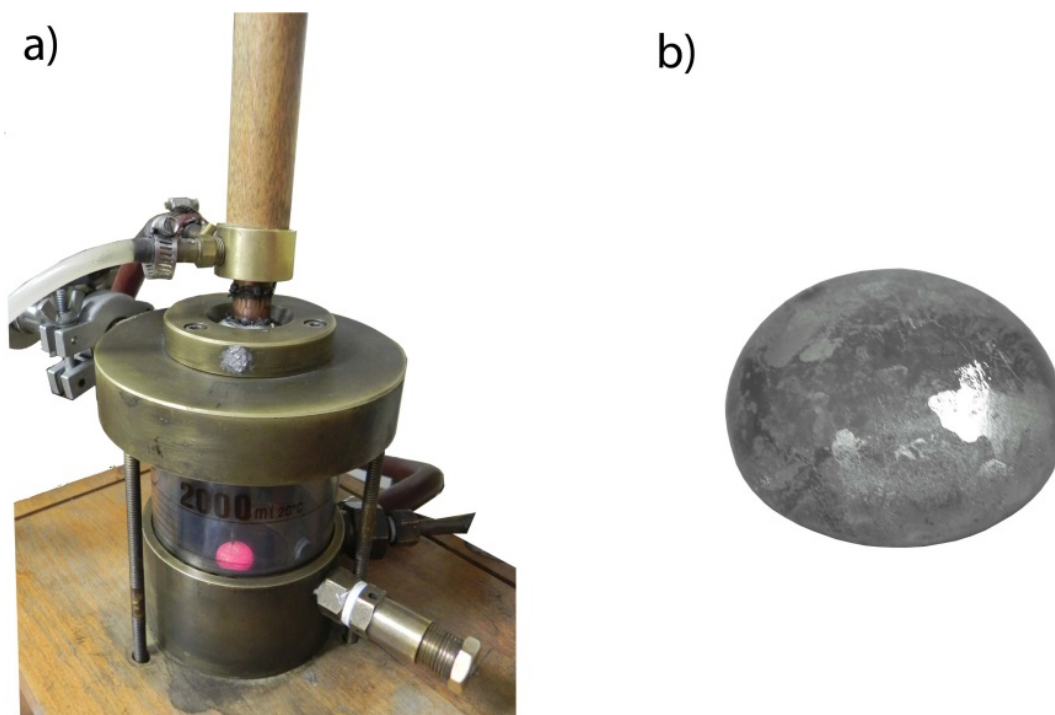


Figura 3.2 Horno de arco: a) Cámara del horno. b) Botón de aleación.

Las aleaciones fundidas en este horno se fabricaron con metales de las siguientes purezas: Fe 99,97%, Al 99,99%, V 99,7% y Ti 99,7% (%peso). Cada componente fue pesado en una balanza Mettler AE240 ($\pm 0,00001$ g). Los metales fueron previamente decapados. Esto consiste en una limpieza química superficial para remover óxidos y suciedad. En la Tabla 3.1 se encuentran los reactivos empleados para el decapado y su tiempo aproximado de aplicación.

Las formulaciones fueron obtenidas de la Norma ASTM E340 [109] y en todos los casos se aplicaron a temperatura ambiente.

Se fundieron 8 botones de 30 g de la aleación 76%Fe-12%Al-12%V (%at.) y 5 botones de 11 g de diferentes composiciones y con Ti como cuarto aleante.

Tabla 3.1 Reactivos para decapado de metales (Utilizados a temperatura ambiente).

Metales	Composición de la solución		Tiempo (S)
Fe	HCl (Concentrado)	50 %	60
	H ₂ O	50 %	
Al	NaOH	10 g	40
	H ₂ O	100 mL	
V	HCl (Concentrado)	40 %	50
	HNO ₃ (Concentrado)	20 %	
	HF (48%)	40 %	
Ti	HCl (Concentrado)	20 %	60
	HF	40 %	
	H ₂ O	40 %	

3.1.2 Horno de inducción (H2)

El horno trabaja por inducción con bobina de cobre refrigerada por agua. El generador de corriente alterna es marca Elektromaschinen Schultze & Co. KG (EMA) y modelo U210-50-4-100, de potencia 50 KVA, frecuencia constante de 4 KHz y adaptador de impedancias. El conjunto crisol y bobina se encuentran alojados en una estructura rebatible, la cual es accionada por una manivela al momento de la colada. El eje de rotación se encuentra alineado con la boquilla de vertido para mantener constante la altura de colada al inclinar el conjunto (Figura 3.3a). El control de temperatura del baño líquido se efectuó con un pirómetro infrarrojo Raytek modelo Raynger 3i 2ML2E montado sobre un trípode (Figura 3.3b). Se utilizó un sistema de quemado del oxígeno sobre el baño líquido para minimizar la oxidación de los elementos de aleación. El sistema consiste en un quemador en forma de toroide, alimentado con gas propano licuado (Figura 3.3c).

El crisol fue fabricado por apisonado de polvo de alúmina humedecido con solución acuosa de silicato de sodio (aglomerante) al 5%. Para un adecuado acople magnético entre la bobina y la carga a fundir, los alambres de acero y aluminio (Ø 4 mm) fueron enrollados en espirales compactos formando discos del diámetro interior del crisol (70 mm). A su vez se soldaron por TIG varios paquetes de discos de acero (2 a 6 discos) formando cilindros compactos. La limpieza de los alambres fue realizada con tela esmeril y las piedras de ferrovanadio decapadas con el reactivo para V indicado en la Tabla 3.1.

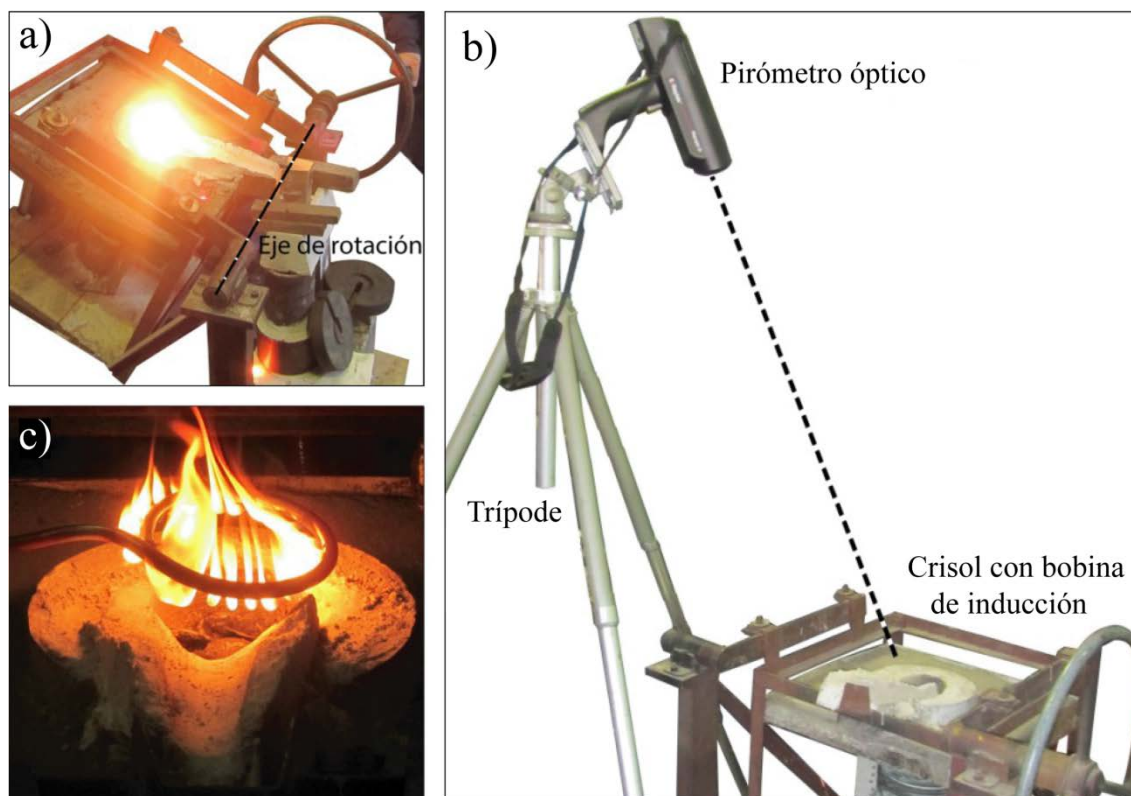


Figura 3.3 Fusión por inducción. **a)** Conjunto rebatible de crisol y bobina. **b)** Sistema de medición de temperatura. **c)** Método de reducción del oxígeno durante el proceso de fusión.

La lingotera fue realizada con dos laterales de acero y el resto con material cerámico. La altura de la lingotera es de 80 mm; en la Figura 3.4(a) se muestran las dimensiones y materiales de la sección transversal. El diseño de la lingotera fue realizado para obtener un lingote con granos columnares como los presentados esquemáticamente en la Figura 3.4 (b), basándose en el trabajo realizado en [50]. La mazarota se fabricó de 60 mm de alto, con paredes inclinadas a 15° hasta empalmar la sección de la lingotera (pirámide trunca invertida) y el material utilizado fue del mismo cerámico que la lingotera.

Los metales utilizados para la aleación fueron de baja pureza. La composición química entregada por los proveedores de las materias primas se muestra en la Tabla 3.2 a excepción del carbono en el acero que fue medido con un equipo LECO CS400 según el procedimiento de la Norma ASTM E1019 [110]. El pesaje de los componentes de aleación se realizó en una balanza Mettler P1200N ($\pm 0,01$ g).

Se fundieron 2300 g de la aleación 76%Fe-12%Fe-12%Al, de los cuales 2/3 pertenecen al lingote y 1/3 a la mazarota.

Tabla 3.2 Composición química y forma de suministro de la materia prima del lingote.

Material	Forma	Composición (%peso)							
		Fe	Al	V	C	Mn	Si	P	S
Acero bajo C	Alambre	Resto	-	-	0,06	0,45	0,20	-	-
Ferrovandio	Piedras	16,03	2,4	80,17	0,09	-	1,22	0,06	0,03
Aluminio	Alambre	-	99,9	-	-	-	-	-	-

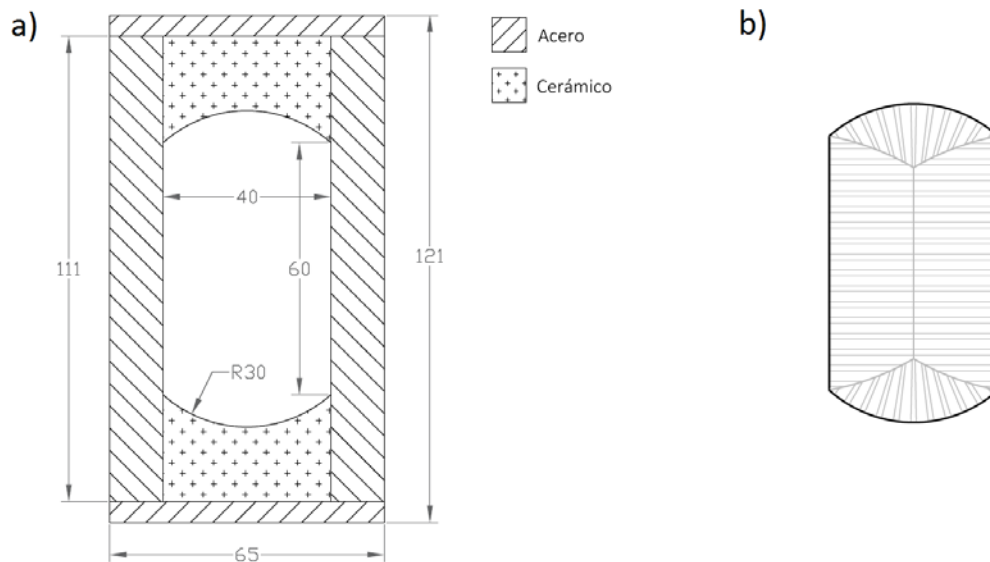


Figura 3.4 a) Sección de la lingotera (dimensiones en mm). **b)** Esquema de los granos columnares en el interior del lingote.

3.2 Tratamientos térmicos / termomecánicos

Los equipos utilizados para tratamientos térmicos o termomecánicos se detallan en la presente sección. Según el objetivo buscado, los tratamientos pueden dividirse principalmente en dos tipos: de “homogeneización” y de “envejecimiento”. En la Figura 3.5 se presenta un esquema con ambos tratamientos térmicos.

Las estructuras resultantes de fundición son heterogéneas debido a la segregación y/o por la formación de fases de diferente estructura y composición durante el enfriamiento. Por lo tanto, la microestructura proveniente de fundición constituye un punto de partida inadecuado y con el objetivo de alcanzar una estructura homogénea y de equilibrio, se realiza un tratamiento de homogeneización posteriormente a la fusión de las aleaciones.

Para ello se utilizaron 2 métodos; el primero es aplicar un tiempo prolongado a alta temperatura, el segundo método es laminar en caliente, en este último caso se aplica una energía mucho más elevada y se alcanza el mismo objetivo en un tiempo de operación menor.

El envejecimiento busca producir una determinada microestructura de precipitación, la cual será función del tiempo y temperatura utilizada. Para el tipo de aleaciones tratadas en el presente trabajo, se utiliza previamente al envejecimiento un tratamiento térmico de “solubilización”, el cual se realiza a mayores temperaturas para eliminar la precipitación que pueda contener la aleación y luego generarla de forma controlada e isotérmicamente en el envejecimiento. Por la imposibilidad técnica que presentan los hornos, para pasar de una temperatura a otra inferior en un corto tiempo (Solubilización → Envejecimiento), se utilizaron dos hornos iguales (H6) a distintas temperaturas o en su defecto se retiraron las muestras del horno (H5), se esperó a que baje la temperatura del horno y se ingresaron nuevamente las muestras.

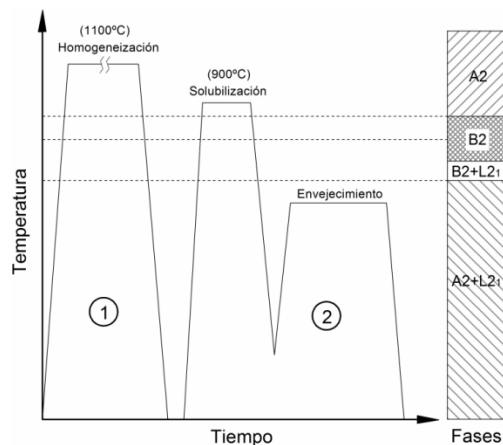


Figura 3.5 Esquema de los dos tipos de tratamientos térmicos utilizados y relación con las transformaciones de fases.

3.2.1 Laminación en caliente

Se utilizó una laminadora KRUPP; de motor 50 HP, rodillos $\varnothing$ 210 mm, a una velocidad de 49 rpm y temperatura de laminación de 1100 °C (Figura 3.6). Se fabricó un dispositivo para introducir los botones en la laminadora con reducida extracción calórica y de forma segura para el operador. El dispositivo consta de una base cerámica donde se deposita la aleación caliente, dos guías regulables para mantener el sentido de laminación y una palanca operada a distancia para introducir el botón de aleación hasta los rodillos laminadores (Figura 3.7).

El horno para calentar las aleaciones es de tipo tubular con circulación de Ar (H3). Para el caso de la laminación en caliente de los **botones**, se aplicó una deformación verdadera total de $\epsilon = 1,13$. En la Tabla 3.3 se detallan las deformaciones aplicadas en las múltiples pasadas de laminación y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) en cada caso. Las ecuaciones (3.1) y (3.2) se utilizaron para confeccionar la Tabla 3.3 [111]. El tiempo de permanencia en horno previo a laminar fue de 15 minutos, entre etapas de laminación 5 minutos y luego de la última etapa se aplicó 10 minutos de horno con enfriamiento al aire. En el caso de la laminación del **lingote**, se cortó el mismo a una altura de $h_0 = 55$ mm y fue laminado a una altura de $h_f = 47$ mm ($\epsilon = 0,16$, $\dot{\epsilon} = 3,8 \text{ s}^{-1}$). El tiempo de permanencia en horno previo a laminar fue de 60 minutos y luego fue enfriado dentro del horno (300 minutos aproximadamente).



Figura 3.6 Laminadora.

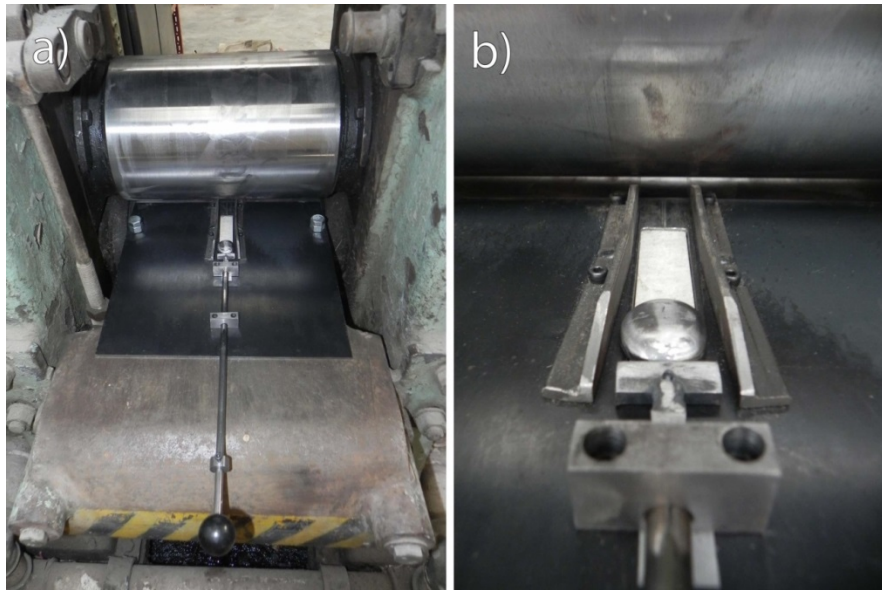


Figura 3.7 a) Dispositivo de empuje para laminación. b) Detalle del botón de aleación en la posición previa a ser laminado.

Tabla 3.3 Procedimiento de laminación en caliente de botones sin Ti.

Pasada de laminación	Espesor obtenido (mm)	ε	$\dot{\varepsilon}$ (s ⁻¹)
Botón fundido	9,3	-	-
1	8,8	0,06	5,7
2	8,4	0,05	5,3
3	8,0	0,05	5,6
4	7,7	0,05	5,1
5	7,2	0,05	6,8
6	6,7	0,07	7,3
7	6,1	0,09	8,6
8	5,5	0,10	9,4
9	5,0	0,10	9,6
10	4,5	0,11	10,5
11	4,0	0,12	11,7
12	3,6	0,11	11,8
13	3,3	0,09	11,3
14	3,0	0,10	12,3

$$\varepsilon = Ln \left(\frac{h_0}{h_f} \right) \quad (3.1)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{h_0} \left[\frac{(h_0 - h_f)}{R} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

donde,

ϵ : Deformación verdadera

h_0 : Altura inicial

h_f : Altura final

$\dot{\epsilon}$: Velocidad de deformación

v : Velocidad tangencial de rodillos

R : Radio de rodillos

3.2.2 Horno tubular con Ar (H3)

El horno es del tipo tubular, de cámara cerámica horizontal, de corriente alterna monofásica, con calentamiento mediante una resistencia bobinada externamente al tubo. La tapa trasera se encuentra sellada, la misma posee una conexión para el ingreso de argón y un orificio para el termopar utilizado en el control de temperatura del horno. La tapa frontal se abre para el ingreso y egreso de muestras. El horno se encuentra montado en una base móvil, para ser utilizado próximo a la máquina laminadora y se aplicó en muestras destinadas al laminado en caliente. El caudal de Ar utilizado fue de $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ y la temperatura de trabajo fue de 1100°C . En la Figura 3.8 se muestra una fotografía del horno.



Figura 3.8 Horno tubular con Ar (H3).

3.2.3 Horno tubular con encapsulado (H4)

El horno es del tipo tubular, de cámara cerámica horizontal, de corriente alterna monofásica, con calentamiento mediante una resistencia bobinada externamente al tubo (Figura 3.9a). La tapa trasera se encuentra sellada y con un orificio para el ingreso del termopar de control. Por la tapa frontal se ingresan las muestras (Figura 3.9b). Las muestras utilizadas en este horno se envolvieron en una chapa de 0,2 mm de Ta y luego se encapsularon herméticamente en un tubo de cuarzo con atmósfera de Ar a una sobrepresión calculada según la ecuación de estado para gases ideales, de manera que a la temperatura de tratamiento la presión interior del tubo sea de una atmósfera (Figura 3.9c). Este horno es utilizado para el tratamiento de homogeneización de botones aleados con Ti. El tratamiento se realizó a 1100°C por 136 hs, las condiciones del tratamiento fueron seleccionadas de la referencia [54] en donde se obtuvieron adecuadas homogeneizaciones químicas sobre aleaciones similares.

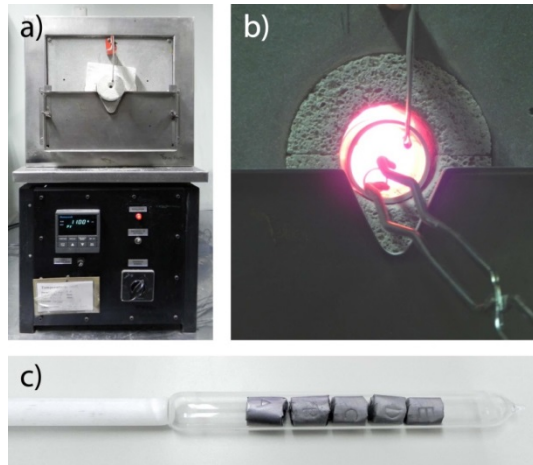


Figura 3.9 a) Horno tubular (H4), b) Ingreso de muestras, c) Muestras envueltas con Ta en un tubo de cuarzo con atmósfera de Ar.

3.2.4 Horno tubular con vacío (H5)

El horno es del tipo tubular, de cámara cerámica horizontal, de corriente alterna monofásica, con calentamiento mediante una resistencia bobinada externamente al tubo. El horno se encuentra abierto en ambos extremos. Las muestras se ubican en un tubo de cuarzo de mayor extensión que el horno. El tubo de cuarzo tiene sellado un extremo, en su interior se ubica el termopar de control del horno junto con las muestras y se sella el extremo opuesto con un tapón especial que permite conectar los terminales del termopar al exterior y además contiene un conducto para realizar el vacío. El vacío se realiza previamente al tratamiento térmico y se mantiene durante el tratamiento por medio de un circuito de bombas turbomolecular y mecánica. El tubo de cuarzo y el circuito de bombas se encuentran montados en un carro móvil que permite el ingreso y egreso del tubo de cuarzo al horno (Figura 3.10). Debido a que el tratamiento térmico de envejecimiento requiere previamente un estadio isotérmico de solubilizado (Figura 3.5), se realiza el primer tratamiento, se extrae el tubo del horno y se espera a que el horno alcance la temperatura del segundo tratamiento para volver a ingresar el tubo con las muestras. Las condiciones de solubilizado utilizadas en este horno fueron de 15 minutos a 900 °C a excepción de las probetas para impacto en las cuales fue duplicado el tiempo. Las condiciones de envejecimiento fueron de 22 minutos a 700 °C.

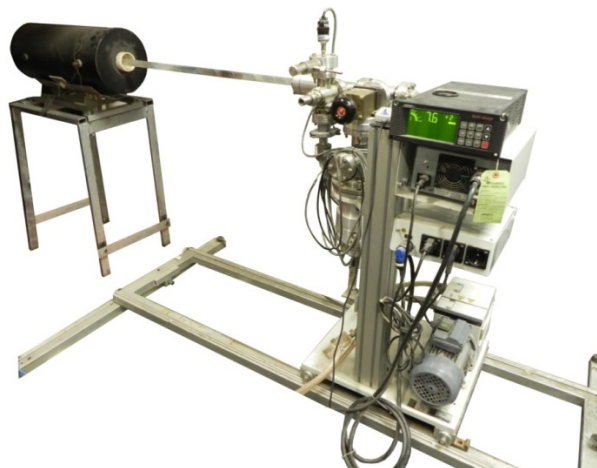


Figura 3.10 Horno tubular con vacío (H5).

3.2.5 Horno de mufla (H6)

El horno de mufla (Figura 3.11) posee una cámara de calentamiento tetragonal con paredes cerámicas en las cuales se alojan las resistencias eléctricas. Posee una única tapa frontal y no cuenta con atmósfera protectora. Por lo tanto, las superficies de las muestras tratadas con este tipo de horno se oxidan. Únicamente fue utilizado en muestras que admitieron un posterior desbaste superficial, requiriendo consecuentemente una etapa adicional de eliminación mecánica (papel esmeril) de la superficie de material afectado. Debido a que el tratamiento térmico de envejecimiento requiere previamente un estadio isotérmico de solubilizado (Figura 3.5), se emplean dos hornos iguales trabajando a las temperaturas deseadas y luego del primer período isotérmico se pasan las muestras directamente hacia el segundo horno. Las condiciones de solubilizado utilizadas en este horno fueron de 15 minutos a 900 °C. Los envejecimientos para las aleaciones con Ti fueron de 22 minutos a 700 °C y para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ se utilizaron diversos tiempos y temperaturas.



Figura 3.11 Horno de mufla (H6).

3.2.6 DSC

El Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) es utilizado para tratamientos térmicos de envejecimiento. En estos casos se utiliza la cámara del calorímetro únicamente como un horno para realizar tratamientos a tiempos cortos ($t < 600$ min). Las altas velocidades de calentamiento y enfriamiento, además de la atmósfera inerte, brindan condiciones más adecuadas para estos casos respecto de las proporcionadas por los demás tipos de hornos eléctricos utilizados. El equipo y sus condiciones de utilización son las mismas que se detallan en la Sección 3.3.5. El ciclo térmico de envejecimiento corresponde al número (2) de la Figura 3.5. A diferencia de los hornos, el pasaje de la temperatura de solubilización a la de envejecimiento puede hacerse directamente. Este salto térmico fue realizado a una velocidad de $90\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. El período de solubilización utilizado fue de 900 °C por 15 minutos.

3.3 CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Microsonda Electrónica (EPMA)

Se realizaron mediciones de composición en una microsonda electrónica (EPMA) Cameca SXFive (Figura 3.12). Los valores publicados se calcularon promediando 50 mediciones puntuales equidistantes a lo largo de una línea recta de 10 mm. El error fue asignado como el desvío estándar de las mediciones puntuales. Las muestras se incluyeron en acrílico y posteriormente se metalizó la zona superficial de acrílico.



Figura 3.12 Microsonda Cameca SXFive.

3.3.2 Espectrometría por fluorescencia de Rayos X (WDXRF)

El método de Espectrometría por fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF) fue utilizado para medir la composición química de un lingote. El equipo empleado es marca Bruker, modelo S8 Tiger. La medición fue realizada sobre un corte longitudinal del lingote y en la zona central del mismo. El área de medición fue un círculo de diámetro 25 mm. Las condiciones de medición y cristales utilizados se detallan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones de medición por WDXRF.

Elementos	Fe	Al	V	Mn	Si	S
Cristal	LiF200	PET	LiF200	LiF200	PET	PET
Corriente (mA)	67	135	81	67	135	135
Tensión (kV)	60	30	50	60	30	30

3.3.3 Macro / Microscopía óptica

Lupa: Olympus SZ40. Utilizada para tomar imágenes macro de la zona de fractura de probetas (ensayos de impacto). Debido a las superficies irregulares de las muestras, además de la iluminación propia de la lupa, se agregaron luces en dirección tangencial a la muestra.

Microscopio: Olympus BX60M con cámara CCD Olympus U-TV0.5XC-3.

Microscopio: Leica DMI 5000 M, de platina invertida. Utilizado para macrografías de la estructura granular de probetas laminadas. Debido a que las muestras poseen una dimensión mucho mayor que la otra, se tomaron varias imágenes y por software fueron unidas.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó un equipo TEM Philips CM200 con voltaje de 160kV y portamuestras de doble inclinación (Figura 3.13). Se realizaron mediciones de composición por espectrometría dispersiva en energía de rayos X (EDS) con un detector EDAX Apollo. Los resultados se presentan como el promedio de 5 o 6 mediciones y los errores son las desviaciones estándar. Las micrografías se tomaron con orientación cristalina (011). Para las fases estudiadas, de estructuras cristalinas (A_2 y L_{21}), se presentan esquemáticamente en la Figura 3.14 sus patrones de difracción. Cuando estas estructuras poseen una relación de parámetros de red similar ($a_{A_2} \approx 2a_{L_{21}}$) y a su vez ambas fases tienen igual orientación, tal como ocurre en las aleaciones aquí estudiadas, los puntos marcados en color negro de ambos patrones de difracción de la Figura 3.14 se superponen.

Una única micrografía fue tomada en un TEM de Alta Resolución (HR), equipo Philips CM200 (Ultra Twin) con filamento de LaB_6 y voltaje de 200 kV.



Figura 3.13 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), Philips CM200.

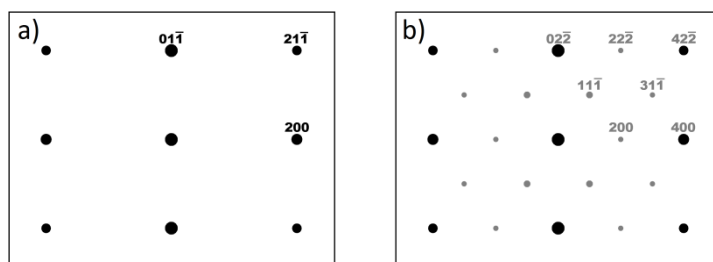


Figura 3.14 Patrones de difracción en el plano (011) correspondientes a las estructuras cristalinas: **a)** A_2 y **b)** L_{21} .

3.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las mediciones en DSC se realizaron en un equipo LABSYS evo (Figura 3.15). Se utilizó Ar (99,999%) con flujo de 25mL/min y cazoletas de alúmina para muestras de diámetro 3 mm y altura máxima 7 mm. Previamente al ensayo se realizó vacío de la cámara durante 10 minutos y luego 10 minutos adicionales con circulación de Ar. La medición de las temperaturas de transformación de fase fue realizada a velocidades de $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento en el resto del ciclo térmico fueron de $\pm 90\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Para el caso de las aleaciones con Ti, luego de la medición de transformaciones de fase se aplica el envejecimiento (Figura 3.16). En la figura del ciclo térmico puede observarse que previamente a la medición de transformaciones de fase y al envejecimiento, la temperatura de 1100 °C fue utilizada como período de solubilización. En ambos períodos se utilizaron tiempos de permanencia de 10 minutos. La interpretación de las temperaturas de transformación de fase se realizó en base al trabajo previo [39], donde se complementó la técnica de DSC con otras técnicas experimentales y fue aplicada en aleaciones ternarias de Fe-Al-V con mayor y menor contenido de aleantes. A las señales presentadas como resultado de la medición se les restó una línea recta para obtener una pendiente nula y permitir una mejor comparación visual.

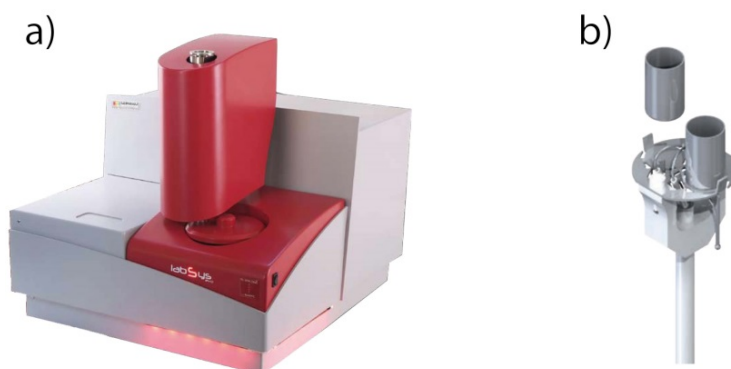


Figura 3.15 *a)* Equipo DSC. *b)* Ubicación de crisoles en el interior del horno.

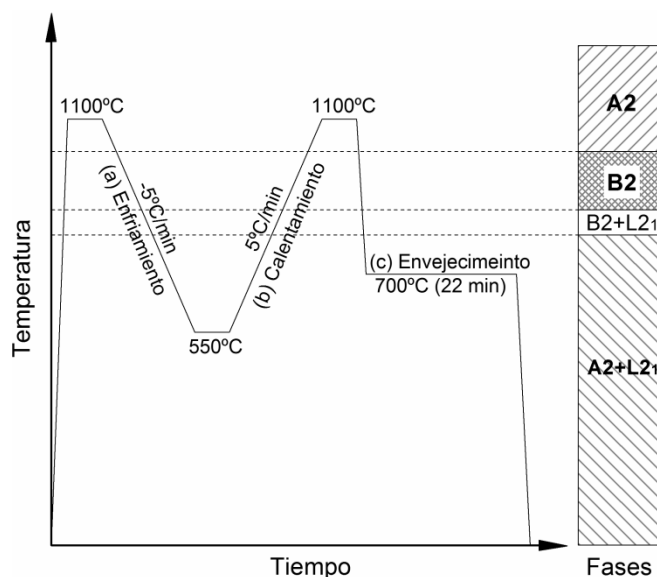


Figura 3.16 *Ciclo térmico en DSC. Mediciones de temperaturas de transformación de fase en (a) y (b). Envejecimiento en (c).*

3.3.6 Difracción de rayos X (XRD)

El equipo de medición de difracción de rayos X (XRD) utilizado fue un Panalytical Empyrean con detector PIXcel^{3D} (Figura 3.17), radiación de Cu K α y modo Bragg-Brentano. Las muestras fueron preparadas en forma de polvo y ubicadas en un portamuestras de vidrio con un alojamiento de 0,1x15x20 mm. Se utilizaron dos condiciones de medición: $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ y $29^\circ < 2\theta < 33^\circ$ en tiempos de 7200 s y pasos de $0,026^\circ$ en ambos casos.



Figura 3.17 Equipo de XRD.

Se utilizó el método de refinamiento por cuadrados mínimos de Rietveld. Los programas utilizados en el refinamiento fueron: FULLPROF [112] y WinPLOT [113]. A continuación se describe la secuencia iterativa de refinamiento aplicada para poder utilizar la información de dos difractogramas tomados con tiempos por paso diferentes. Se debe aclarar que el objetivo en el presente trabajo es hallar los parámetros de red de las dos fases presentes y que las simplificaciones adoptadas prácticamente no afectan a dichos resultados. El primer paso es refinar el difractograma medido entre $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$, en esta operación se impone una mezcla de fases de 21 % L₂₁ y 79 % A2 (% peso) (seleccionada del diagrama de equilibrio de fases para la aleación Fe₇₆Al₁₂V₁₂ a 700 °C [39]) y los parámetros de la fase L₂₁ se fijan para obtener el tamaño de cristallita observado por TEM. Para las composiciones de las fases se utiliza el intermetálico estequiométrico Fe₂AlV y α -Fe puro. El perfil de pico utilizado es del tipo Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt y el ancho instrumental es definido por una medición a iguales condiciones sobre un patrón de silicio. Luego, se refina el difractograma de $29^\circ < 2\theta < 33^\circ$ pero en este caso solo con la fase L₂₁ por contener únicamente su pico de difracción (200), en esta operación se imponen los parámetros instrumentales y de forma del primer refinamiento, obteniendo como resultado del refinamiento el parámetro de red aproximado a_{L21}^* de la fase L₂₁. La secuencia siguiente es repetir el primer refinamiento de $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ pero imponiendo ahora el resultado del parámetro de red a_{L21}^* . Resultando unos nuevos valores de parámetros instrumentales y de forma de la fase L₂₁, los cuales pueden ser nuevamente refinados en el difractograma de $29^\circ < 2\theta < 33^\circ$. Esta secuencia de refinamientos debe repetirse hasta la convergencia de los parámetros de red de las dos fases. El intervalo de confianza del parámetro de red fue obtenido configurando la fracción en volumen como variable en el procedimiento de refinamiento [114] y utilizando el mayor valor de corrimiento del parámetro de red de todos los patrones de XRD analizados y de forma independiente para cada fase (caso más desfavorable).

3.4 ENSAYOS DE MATERIALES

3.4.1 Microdurómetro

Un equipo Leitz fue utilizado en mediciones de microdureza Vickers (Figura 3.18a). La carga aplicada fue de 300 g. Las superficies de medición fueron pulidas con telas esmeriles y luego en paños con pasta diamantada hasta un tamaño mínimo de 1 μm . En muestras de tamaño pequeño, como es el caso de los cilindros de $\varnothing 3$ mm, para el pulido y medición de dureza se pegaron las muestras a una base de acero inoxidable con cianoacrilato (Figura 3.18b).

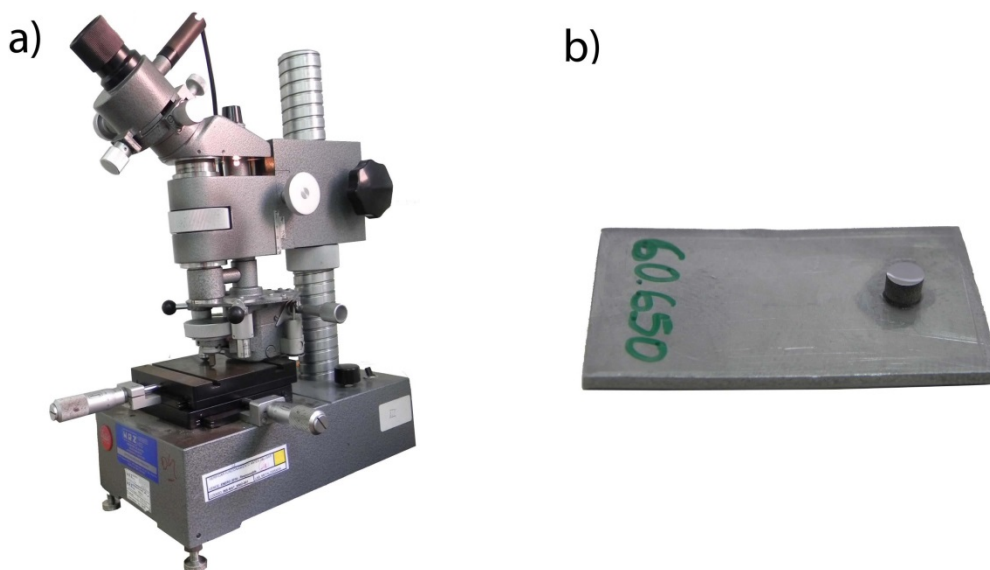


Figura 3.18 *a) Microdurometro. b) Muestra cilíndrica $\varnothing 3$ mm, pegada en base de acero inoxidable, para medición de microdureza.*

3.4.2 Impacto

Se realizaron ensayos de impacto en una máquina Charpy Otto Wolpert-Werke PW 5 S5, de capacidad máxima 50 J y velocidad de impacto $3,8 \text{ ms}^{-1}$. Las probetas utilizadas difieren de la sección estandarizada para el ensayo de Charpy (10x10x55 mm). La Norma ASTM E23 [115] recomienda diferentes secciones de probetas para los casos donde no es posible utilizar la probeta estándar. Entre ellas se seleccionó la probeta de 2,5x10x55 mm. El tipo de entalla utilizado es en “V” (Clasificación tipo A, según [115]). Para la aleación en estudio, la temperatura de transición dúctil-frágil se encuentra a una temperatura muy por encima de las temperaturas convencionales utilizadas en el método de impacto Charpy. Por lo tanto, se desarrolló para este trabajo de Tesis, un accesorio aplicable a la máquina de impacto, el cual permite el calentamiento In-Situ de la probeta a elevadas temperaturas. Para la validación de este nuevo equipamiento, se realizaron múltiples estudios térmicos y ensayos con materiales comerciales, los cuales son presentados de forma detallada en el Apéndice. En la Figura 3.19 se muestra la máquina de Charpy con el equipamiento para el calentamiento de la probeta por corriente eléctrica. En la Figura 3.20 se muestra en detalle una probeta vista desde arriba, la cual es sujeta por el dispositivo de calentamiento y contiene un conjunto de termopares los cuales fueron utilizados para el estudio térmico del dispositivo.

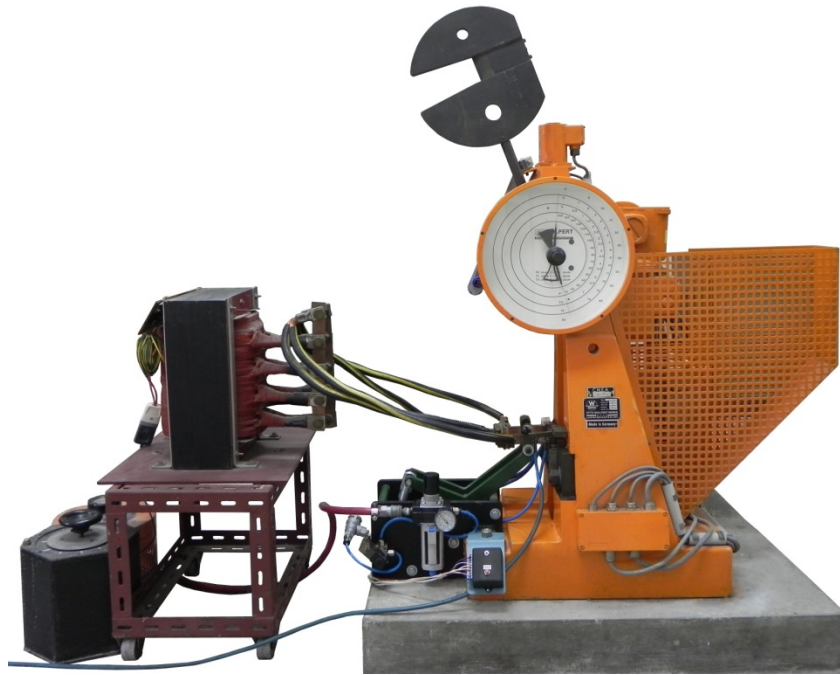


Figura 3.19 Máquina Charpy con dispositivo de calentamiento por corriente In-situ.

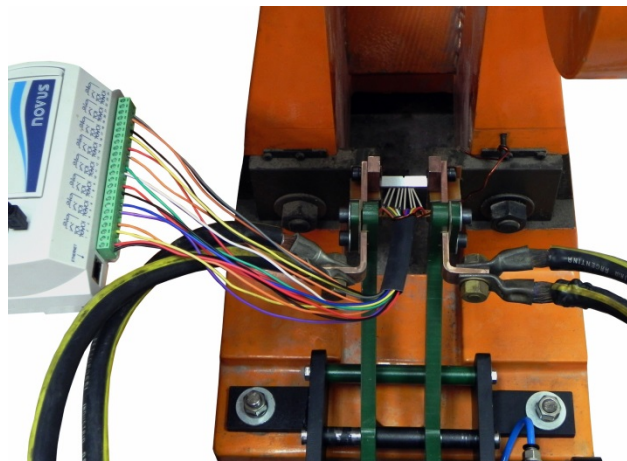


Figura 3.20 Probeta de Charpy ubicada en el dispositivo de calentamiento y conjunto de termopares soldados en su cara inferior.

3.4.3 Compresión

Se realizaron ensayos de compresión en caliente a diferentes velocidades y temperaturas en una simulador físico de procesos termo-mecánicos Gleeble 3500 (Metallurgy Department - Tenaris R&D Argentina). El calentamiento es realizado por efecto joule por medio de una corriente eléctrica que circula entre las mordazas. La temperatura fue controlada por un termopar tipo K soldado en el centro de la muestra y los ensayos fueron realizados bajo vacío. Las probetas fueron obtenidas por electroerosión en dimensiones de $\varnothing 10 \times 15$ mm. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 5°C/s , con un tiempo de 60 s de permanencia isotérmica previa al ensayo. Las tensiones de compresión presentadas corresponden a la tensión verdadera y en su cálculo fue despreciado el abarilamiento.



Figura 3.21 Máquina Gleeble 3500.

3.5 OBTENCIÓN DE MUESTRAS

3.5.1 Electroerosión

Las aleaciones utilizadas en el presente trabajo no permiten ser mecanizadas por su elevada dureza y fragilidad. Por lo tanto se utilizó el corte por electroerosión en todos los fraccionamientos realizados. Se utilizaron dos maquinarias de electroerosión, las cuales difieren en su potencia y tiempos de cortado. Para cortes grandes, por ejemplo de lingotes o probetas de Charpy se utilizó la máquina mostrada en la Figura 3.22a y para pequeños fraccionamientos la máquina mostrada en la Figura 3.22b.

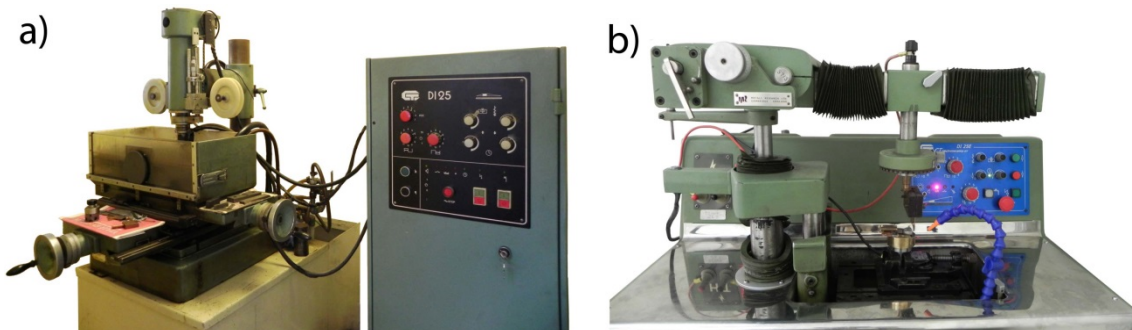


Figura 3.22 Máquinas de electroerosión: **a)** Alta potencia. **b)** Baja potencia.

Para cortes planos se utilizó un electrodo de chapa de Cu y para cortes de piezas cilíndricas se utilizó un electrodo de Cu tubular con el diámetro interno correspondiente a la medida a cortar. Se utilizaron muestras de tipo cilíndricas de dos medidas:

- Cilindros de $\varnothing 3 \times 3$ mm: fueron extraídos de muestras homogeneizadas térmicamente. Este tipo de muestras se destinaron a los equipos de DSC, durómetro y preparación de láminas delgadas para TEM.
- Cilindros de $\varnothing 10 \times 15$ mm: fueron extraídos de la zona columnar del lingote fundido por inducción. Este tipo de muestras se destinaron a ensayos de compresión.

3.5.2 Inclusión en acrílico y metalizado

Este tipo de muestras es utilizado para medir la composición química de la aleación por EPMA (Ver sección 3.3.1). Las muestras metálicas se incluyeron en acrílico, en una dimensión resultante de $\varnothing$ 25 mm y altura de 12 mm (aprox.). Se pulió con telas esmeriles y luego en paños con pasta diamantada hasta un tamaño mínimo 1 μ m. Únicamente la zona de la muestra que fue pulida y donde es de interés la medición de composición por EPMA se enmascaró con un papel. Luego, sobre esta superficie se metalizó con Au para asegurar una conducción eléctrica en toda la superficie de la muestra incluida. Finalmente se retiró la máscara de papel y quedó expuesta la zona de interés para medirse por EPMA.

3.5.3 Láminas delgadas

Las láminas delgadas son las muestras destinadas a la observación de la microestructura por TEM. Las dimensiones utilizadas fueron de $\varnothing$ 3 mm, espesores del orden de 180 μ m y un adelgazamiento central que produce espesores nanométricos. El TEM permite observar la microestructura únicamente en la zona central donde el espesor es extremadamente delgado. En la Figura 3.23a es posible distinguir el reducido tamaño de una lámina delgada, al ser manipulada para depositarla en una caja portamuestras. En la Figura 3.23b se muestra una macrografía de una lámina delgada tomada con electrones secundarios en SEM.

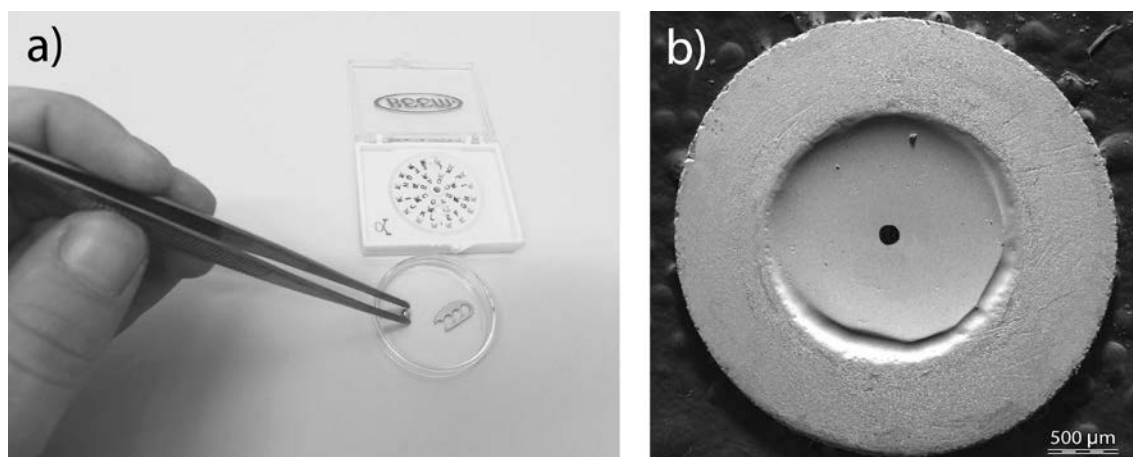


Figura 3.23 Láminas delgadas: a) Manipulación. b) Macrografía SEM.

Las láminas delgadas se prepararon a partir de aleaciones envejecidas térmicamente. Las muestras que fueron tratadas en DSC tenían dimensiones de $\varnothing$ 3x3 mm y las tratadas en horno de mufla (H6) tenían dimensiones mayores, por lo que se cortaron estas últimas a dimensiones de $\varnothing$ 3x3 mm. Luego, cada muestra cilíndrica fue fraccionada por electroerosión en 3 discos. Cada disco fue adelgazado y pulido de ambas caras con sucesivos papeles esmeriles hasta una granulometría N° 600 y un espesor del orden de los 180 μ m. El pulido se realizó pegando las muestras con cianoacrilato a un dispositivo mecánico “Tornillón” (Figura 3.24), el cual garantiza un pulido de caras paralelas y una regulación manual del espesor a desgastar. Una vez alcanzado el espesor deseado, los discos fueron despegados con acetona.



Figura 3.24 Tornillón con un único disco de Ø3 mm.

La última operación para obtener la lámina delgada, se llevó a cabo en un equipo Struers modelo Tenupol-5 (Figura 3.25). Este equipo realiza un adelgazamiento electrolítico en el centro del disco metálico. La técnica consiste en fijar un potencial eléctrico al disco de 3mm de diámetro y aplicar 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 ambas caras de la muestra. El pulido va removiendo mayor material en el centro de la muestra hasta llegar al punto de perforarla, aquí el equipo mediante una luz infrarroja detecta la perforación y detiene el pulido. El electrolito utilizado fue 67% metanol y 33% ácido nítrico a temperaturas del orden de -30 °C. El potencial aplicado fue de 10 ± 2 V [54].



Figura 3.25 Equipo de adelgazamiento electrolítico, Tenupol-5.

3.5.4 Polvos

Los polvos utilizados en las mediciones de XRD fueron obtenidos manualmente por limadura a partir de aleaciones homogeneizadas térmicamente. El polvo se pasó a través de un tamiz para descartar las partículas superiores a 90 μm . Para eliminar las tensiones residuales del proceso de limadura y obtener la microestructura deseada, el polvo contenido en un recipiente de tantalio fue tratado térmicamente con un proceso de envejecimiento en un horno tubular con vacío (H5). Las condiciones del tratamiento fueron de 15 minutos a 900 °C y luego 22 minutos a 700 °C.

3.5.5 Revelado de microestructura

Para la observación por microscópica óptica de la microestructura de granos, se utilizó un ataque químico a temperatura ambiente compuesto por 68% glicerina, 16% HF y 16% HNO_3 . Los tiempos de aplicación variaron entre 35 y 70 segundos.

3.5.6 Probetas para ensayos de impacto

Las probetas para los ensayos de Impacto fueron cortadas por electroerosión, a partir de botones laminados en caliente (Tabla 3.3) en dimensiones de 3x10x55 mm. Se extrajeron en la orientación longitudinal-transversal (L-T) de laminación. El espesor fue luego rectificado y finalmente pulido con telas esmeriles hasta granulometría 600, quedando un espesor final de 2,5 mm. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico de envejecimiento en un horno tubular con vacío (H5). Las condiciones del tratamiento fueron de 30 minutos a 900 °C y luego 22 minutos a 700 °C. Finalmente se fabricó por electroerosión una entalla en forma de V de 2 mm de profundidad y 45 °, según Norma ASTM E23 [115].

3.5.7 Probetas para ensayos de compresión

Del lingote se extrajeron probetas de dimensiones Ø10x15 mm de manera que las longitudes mayores de los granos columnares (orientación cristalina <100> [50]) estuvieran ubicadas paralelas al eje baricéntrico del cilindro. Al observar el esquema de los granos columnares en la sección interior del lingote Figura 3.4b, se puede ver que los dos laterales planos (paredes metálicas Figura 3.4a) proporcionaron un crecimiento de grano columnar de sendos frentes concluyendo el avance de solidificación en una intercepción en la zona central. La zona central posee en consecuencia una discontinuidad microestructural importante y sumada a la posibilidad de una elevada segregación motivó a que esta zona no quedara contenida en el interior de las probetas destinadas a los ensayos de compresión. En la Figura 3.4a puede apreciarse la distancia entre las paredes planas y el centro del lingote (20 mm), paralelos a la cual se hicieron los cortes por electroerosión de los cilindros (15 mm de altura).

De una porción del lingote sin laminar se extrajeron probetas para ensayos de compresión a 900 °C. La porción restante del lingote fue laminada en caliente (ver sección 3.2.1), de allí se extrajeron probetas y luego se les aplicó un tratamiento de envejecimiento en el horno tubular de vacío (H5). Estas últimas probetas fueron destinadas a ensayos de compresión a 650 y 600 °C.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ALEACIÓN $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$

4.1.1 Transformaciones de fase

La composición química promedio de la aleación, medida por EPMA sobre la sección transversal de un botón laminado en caliente fue Fe $75,83 \pm 0,18$, Al $11,89 \pm 0,15$ y V $12,28 \pm 0,13$ (% at.). En base a la isopleta $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$ (Figura 1.3b) del diagrama de fases reportado anteriormente en [39], la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ posee tres temperaturas de transformación de fase. Utilizando la técnica de DSC se midieron estas tres temperaturas de transición. En la Figura 3.16 se muestra un esquema del ciclo térmico utilizado, la medición fue realizada en la etapa (b). Las temperaturas de transformación de fase medidas se presentan en la Figura 4.1. Estos resultados confirman las transiciones de fase reportadas en [39] aunque se elevaron un poco las dos transformaciones que ocurren a menor temperatura y descendió la de mayor temperatura. La delimitación de los campos de fase permite un adecuado procesamiento y aplicación de la aleación. Por ejemplo la deformación plástica de la aleación debe realizarse en el campo de elevada ductilidad, el cual corresponde a la fase A2 (sobre los 812°C) y la aplicación de la aleación debe encontrarse en el campo bifásico $\text{A2}+\text{L2}_1$ (debajo de 744°C) donde la resistencia mecánica es elevada.

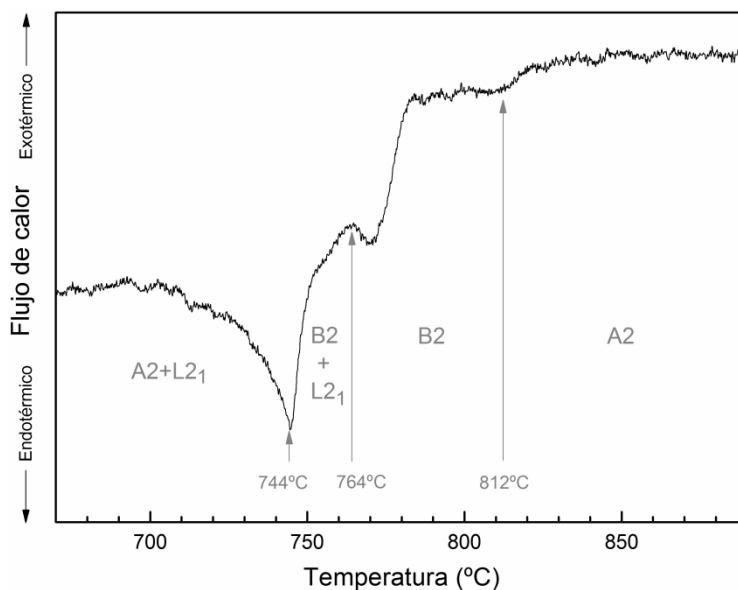


Figura 4.1 Medición por DSC en calentamiento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La aleación diseñada en este trabajo consiste en una matriz ferrítica endurecida por precipitados coherentes Fe_2AlV (L2_1). Debido a que el rango de temperaturas a la cual se desea utilizar la aleación es elevado, se tiene un comportamiento característico que no puede ser evitado, el cual consiste en una evolución constante de la microestructura sin alcanzar un equilibrio definitivo (ver engrosamiento en Sección 2.1). Para caracterizar este comportamiento en las dos próximas secciones será estudiada la evolución de la precipitación Fe_2AlV por TEM en muestras envejecidas en el intervalo de temperaturas de $600\text{--}700^\circ\text{C}$ y tiempos desde 8 minutos a 6,5 semanas.

4.1.2 Distribución de tamaños de precipitados Fe₂AlV

La microestructura de la aleación Fe₇₆Al₁₂V₁₂ fue observada por TEM en muestras envejecidas a temperaturas entre 700 y 600 °C. Las observaciones confirman la presencia del campo bifásico esperado (A2+L2₁, estable hasta 744 °C según mediciones DSC, Sección 4.1.1) de precipitados L2₁ dispersos en una matriz A2. Las imágenes de TEM fueron tomadas a partir de patrones de difracción como el mostrado en la Figura 4.2 y utilizando campos oscuros difractados por la fase L2₁.

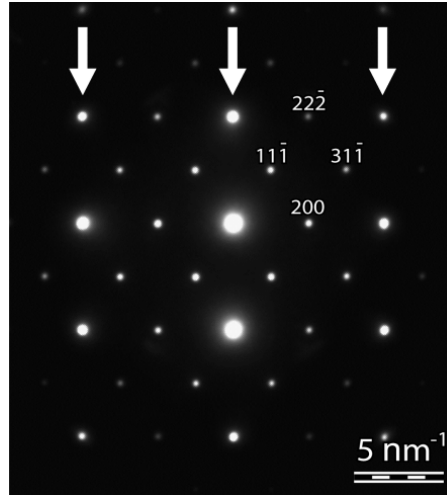


Figura 4.2 Patrón de difracción de TEM (011). Aleación envejecida 22 min a 700 °C. Las flechas indican las filas de puntos donde la difracción de las fases A2 y L2₁ se superponen. Los puntos restantes son difracciones provenientes únicamente de la fase L2₁.

La evolución temporal de los precipitados L2₁ al envejecer la aleación a 700 °C, puede observarse en las micrografías de TEM Figura 4.3 y Figura 4.4. Los precipitados se mantienen homogéneamente distribuidos y esféricos inclusive a largos tiempos, indicando un mantenimiento de la coherencia cristalina entre ambas fases.

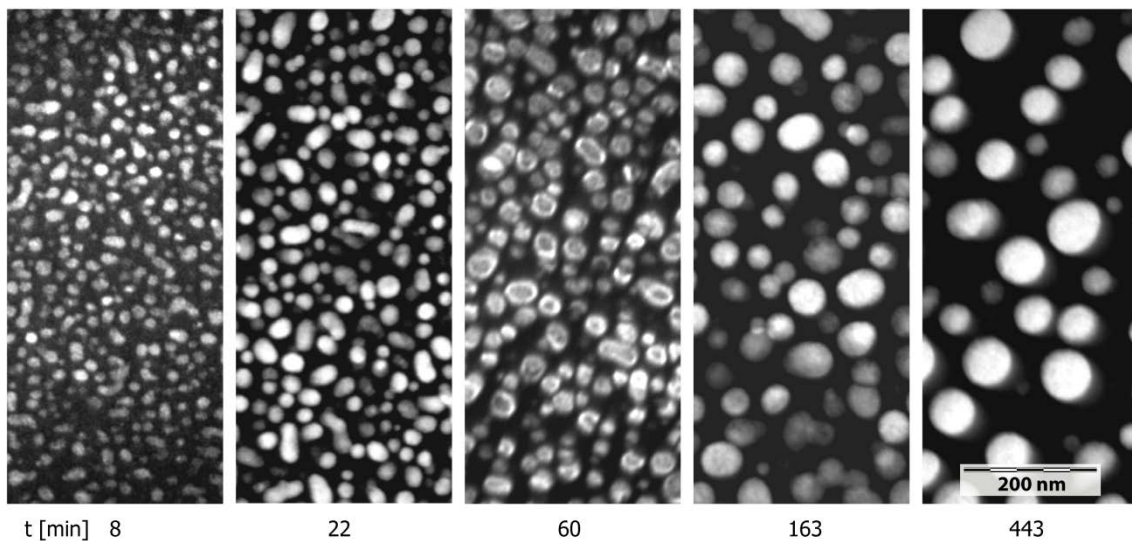


Figura 4.3 TEM de campo oscuro de precipitados Fe₂AlV (L2₁), en muestras envejecidas por DSC a 700 °C y diferentes tiempos.

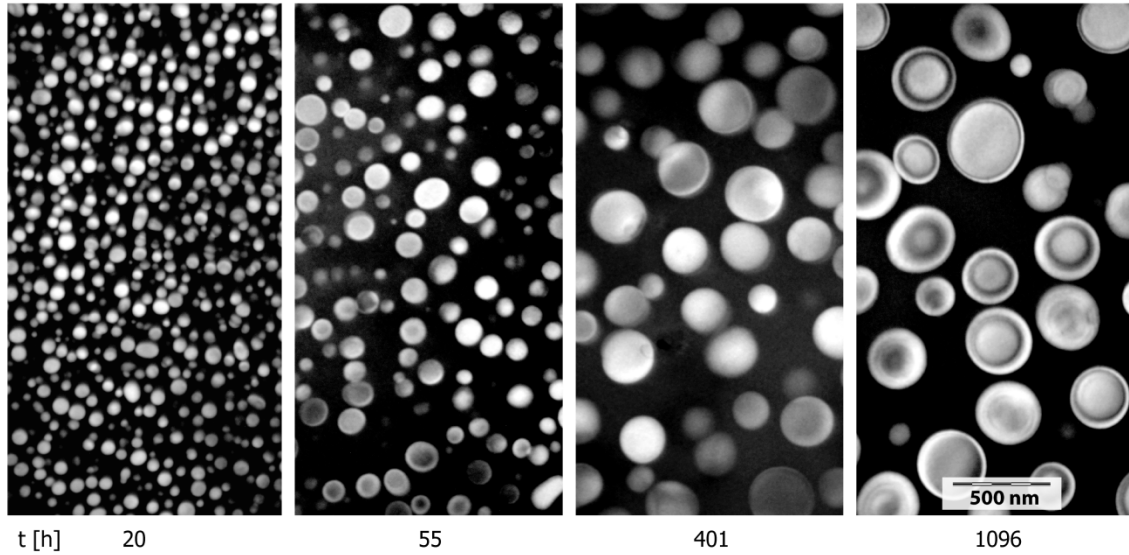


Figura 4.4 TEM de campo oscuro de precipitados Fe_2AlV (L_{21}), en muestras envejecidas en horno (H6) a 700 °C y diferentes tiempos.

Para la escala microestructural estándar, las leyes que caracterizan la cinética de engrosamiento de fase en el estado estacionario se establecen entre el precipitado de radio medio $\langle r \rangle$ y el tiempo de envejecimiento [57],[116-117]. De acuerdo con la teoría de “engrosamiento controlado por difusión trans-Interfaz” (TIDC), desarrollado por Ardell y Ozolins [116],[83], la ecuación que describe la cinética de crecimiento de la partícula promedio es $\langle r \rangle^n - \langle r_0 \rangle^n \approx Kt$, donde r y r_0 son los radios de precipitados en tiempos de envejecimiento t y $t=0$ respectivamente, n es un exponente ($2 \leq n \leq 3$) relacionado con el ancho de la interfaz matriz-precipitado y K es una constante de engrosamiento que es proporcional a la energía de interfaz y la difusividad del soluto. Además, el exponente temporal n controla también la forma de la distribución de tamaños de partícula (PSD). Si el proceso de envejecimiento isotérmico comienza con la solución sólida sobresaturada, el término $\langle r_0 \rangle^n$ puede ser despreciado y un gráfico log-log del radio medio de precipitados en función del tiempo de envejecimiento debería conducir a una relación lineal con una pendiente de $1/n$. La Figura 4.5 indica que la pendiente experimental es próxima al valor de $1/3$ y la constante K aumenta al incrementar la temperatura. Este resultado en el marco de la teoría TIDC significa que actúa un mecanismo de engrosamiento controlado por la difusión de la matriz como fue modelado inicialmente en la teoría de LSW [57-58].

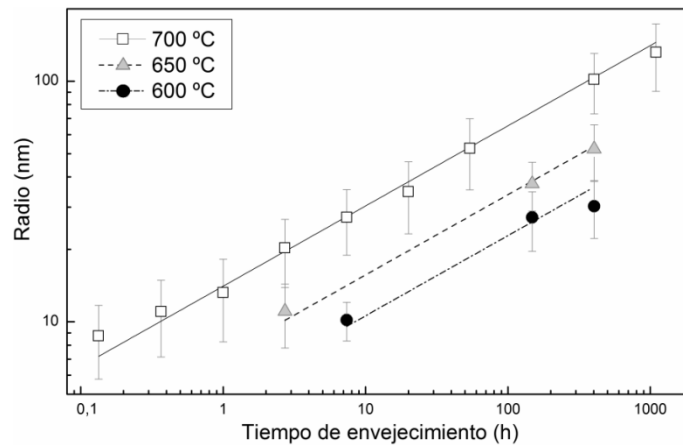


Figura 4.5 Evolución del tamaño promedio de precipitados L_{21} con el tiempo de envejecimiento.

Todos los modelos teóricos que tratan de describir la cinética de engrosamiento de precipitados predicen la PSD independientemente del tiempo. Algunas de las PSD obtenidas a partir de mediciones en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ envejecida a 700 °C se dan en la Figura 4.6. Los valores experimentales de la función de distribución $g(x)$ se calculan de acuerdo a la relación:

$$g(x) = \frac{N_i(x, x + \Delta x)}{\sum N_i(x, x + \Delta x)} \frac{1}{\Delta x} \quad (4.1)$$

donde x es el radio de la partícula normalizado $r/\langle r \rangle$ y $N_i(x, x+\Delta x)$ representa el número de partículas en un dado intervalo de clase Δx . La predicción de las PSD por la teoría de LSW es superpuesta en los histogramas experimentales. En tiempos de envejecimiento cortos (Figura 4.6a), el histograma se ve simétrico como es esperable para un fenómeno de nucleación en lugar de engrosamiento de las partículas. Por lo tanto el comportamiento de las PSD debe ser observado en tiempos de envejecimiento mayores (Figura 4.6b y c), aunque las distribuciones medidas a 700 °C resultaron más anchas que las predichas por la teoría LSW. La modificación de la teoría LSW para incluir el efecto de la fracción de volumen de precipitados en la cinética de engrosamiento controlada por difusión es consistente con el ensanchamiento observado en las PSD de varios sistemas de aleaciones [117-118]. Con el fin de considerar este efecto en nuestros resultados, hemos medido (TEM-EDS) la composición química del precipitado Fe_2AlV en los tiempos más largos de envejecimiento para las tres temperatura analizadas. Los valores determinados se muestran en la Tabla 4.1 y concuerdan con los resultados de la línea solvus L_{21} obtenida por Maebashi [37] como se muestra en el diagrama de fases de la Figura 1.3. Podemos entonces asumir que se han alcanzado los valores de composición de equilibrio y así aplicar la regla de la palanca para estimar los valores de fracción en volumen (ϕ). El resultado de esta última estimación es presentada también en la Tabla 4.1. En lo que sigue utilizaremos estas fracciones en volumen sobre un modelo teórico que considera la influencia de esta variable en la forma de la PSD y la compararemos con las mediciones experimentales.

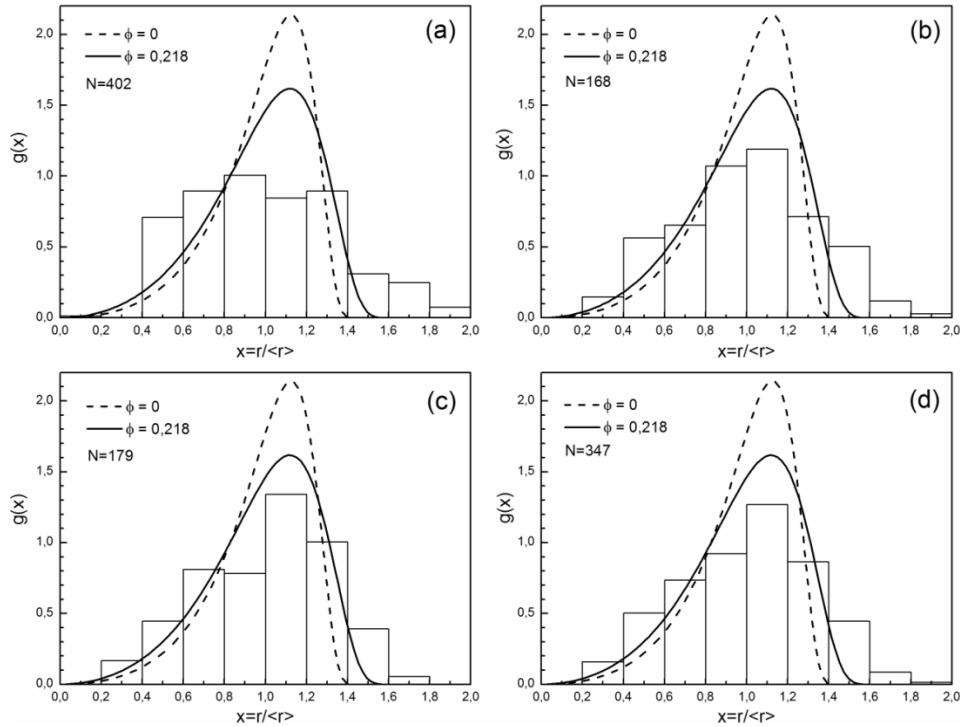


Figura 4.6 Distribución de tamaño de precipitados para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ envejecida a 700 °C en tiempos de: **a)** 0,37 h, **b)** 20 h y **c)** 1096 h. **d)** Histograma acumulado para 20 y 1096 h.

Tabla 4.1 Concentración promedio de aleantes y fracción en volumen (ϕ), determinadas por TEM-EDS y diagrama de equilibrio de fases (Figura 1.3b) para la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	$\left(\frac{Al + V}{2}\right)$ Composición (Fracción at.)		Fracción en volumen ϕ
		Precipitado L2 ₁	Matriz A2	
700	1096	0,211 ±0,007	0,094	0,218 ±0,013
650	403	0,226 ±0,006	0,084	0,249 ±0,011
600	403	0,233 ±0,006	0,074	0,284 ±0,011

Numerosos intentos se han hecho en los últimos 50 años para mejorar las predicciones de la teoría de engrosamiento de partículas, ampliando su aplicación a fracciones en volumen más realistas (diferente de cero) [117],[119-124]. Estas teorías consideran el efecto de los vecinos más próximos en la tasa de crecimiento de los precipitados mediante la superposición de sus zonas de difusión. El reto es hallar la mejor forma de simplificar el sistema de muchos cuerpos, manteniendo un resultado representativo. Un método de simplificación de estos modelos microestructurales para incluir interacciones precipitado-precipitado, al menos hasta el primer orden, es reemplazar las interacciones individuales con una “longitud de difusión apantallada” [123]. Por consiguiente la longitud de difusión apantallada representará una propiedad colectiva de la población de precipitados. El incremento en la fracción en volumen de la fase precipitada, reduce las distancias entre los precipitados y aumenta la interacción entre precipitados adyacentes, consecuentemente el gradiente de concentración de solutos en la interfaz se incrementa fuertemente. Es decir, la concentración del soluto cae a valores pequeños en una distancia cercana al borde de interfaz que el modelo denomina longitud de difusión apantallada. El aumento de dicho gradiente produce un incremento del flujo de las especies a través de la matriz y en consecuencia crece la velocidad de engrosamiento. En lo que sigue se utiliza el modelo presentado en la referencia [123] en el que se desarrolló y aplicó una teoría de muchos cuerpos con engrosamiento controlado por difusión en microestructuras de dos fases con una “longitud de difusión apantallada”, r_D , introducida a través de la teoría de Debye-Hückel. Específicamente, la longitud de difusión apantallada se define en la ecuación (4.2) como:

$$r_D = \left(\frac{\langle r^3 \rangle}{3\langle r \rangle \phi} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

indicando que la longitud de difusión apantallada disminuye en proporción inversa a la raíz cuadrada de la fracción de volumen. Esta teoría también predice una tasa de crecimiento para el precipitado de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)_{LSW} \left(1 + \frac{r}{r_D} \right) \quad (4.3)$$

donde $r < r_D$ y $(\partial r / \partial t)_{LSW}$ es la tasa de crecimiento de la teoría LSW. La ecuación (4.3) sirve para mostrar que las interacciones entre partículas aumentan la tasa de crecimiento cuando su tamaño es del orden de la longitud de difusión apantallada.

La tasa de crecimiento de la teoría LSW está dada por la ecuación siguiente [57]:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)_{LSW} = \frac{2A}{r} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (4.4)$$

La cantidad A incluye la energía de interfaz (γ) del precipitado y un coeficiente de difusión promedio que se tratará en relación a nuestro sistema en la Sección 4.1.3. El radio $r_c(t)$ es el denominado radio crítico, ya que para $r > r_c$ se produce un crecimiento del precipitado y para $r < r_c$ ocurre un encogimiento. Entonces, la tasa de crecimiento puede derivarse de las ecuaciones (4.3) y (4.4) en términos de su radio normalizado $\rho = r/r_c$ obteniendo la relación:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \frac{A}{K_c} \left[\frac{2(\rho - 1)(1 + \rho/\rho_D)}{\rho^2} \right] - \rho \quad (4.5)$$

donde $\tau = 1/3 \ln r_c^3$; $K_c = dr_c^3/3dt$ y $\rho_D = r_D/r_c$. Lifshitz y Slyozov [57] demostraron que las soluciones de estado estacionario de la ecuación (4.5) son posibles únicamente si K_c es constante y dicho valor puede determinarse aplicando las siguientes condiciones de estabilidad, basadas en la conservación de masa en el espacio ρ :

$$\left(\frac{d\rho}{d\tau} \right) \Big|_{\rho=\rho_{max}} = 0 \quad \text{y} \quad \left[\frac{d}{d\rho} \left(\frac{d\rho}{d\tau} \right) \right] \Big|_{\rho=\rho_{max}} = 0$$

La aplicación de estas condiciones de estabilidad conduce a los siguientes resultados:

$$K_c = \frac{2A}{\rho_{max}^3} \left[2 - \rho_{max} \left(1 - \frac{1}{\rho_D} \right) \right] \quad (4.6)$$

donde:

$$\rho_{max} = 1 - \rho_D + \sqrt{\rho_D^2 + \rho_D + 1} \quad (4.7)$$

El resultado de las ecuaciones (4.6), (4.7) y la definición de longitud de difusión apantallada ecuación (4.2) conducen a una restricción entre el radio crítico y los momentos de la PSD dada por $r_c^2 \propto \langle r^3 \rangle / \langle r \rangle$. Ahora en base a la definición de K_c , la ecuación cinética de engrosamiento en estado estacionario para el radio crítico puede expresarse como:

$$r_c^3(t) - r_c^3(0) = 3 K_c t \quad (4.8)$$

Aquí $r_c(0)$ es el radio crítico dentro del estado estacionario en un tiempo inicial arbitrario, $t = 0$. Siguiendo el argumento de LSW [57-58], la PSD normalizada, $G(\rho)$, que satisface la ecuación de continuidad en el espacio ρ se obtiene de la expresión:

$$G(\rho) = \frac{B}{d\rho/d\tau} \exp \left(\int_0^\rho \frac{1}{d\rho/d\tau} d\rho \right) \quad (4.9)$$

donde B es la constante de normalización determinada por la condición $\int_0^\infty G(\rho) d\rho = 1$. La evaluación de la ecuación (4.9) con $d\rho/d\tau$ dada por la expresión (4.5) se realizó en las referencias [117] y [120] conduciendo a:

$$G(\rho) = \bar{\zeta} \frac{\rho^2 \exp[B_4/(\rho_{max} - \rho)]}{(\rho_{max} - \rho)^{-B_3} (\rho - \bar{\rho}_5)^{-B_5}} \quad \text{para} \quad \rho \leq \rho_{max} \quad (4.10)$$

$$G(\rho) = 0 \quad \text{para} \quad \rho \geq \rho_{max}$$

La constante de integración $\bar{\zeta}$ se calcula de una manera análoga a B . Las raíces B_4 y ρ_5 , así como los exponentes B_3 y B_5 son funciones de ρ_D y se pueden ser extraídas de la referencia [117]. Los momentos calculados para la PSD normalizada muestran que la relación teórica

$\langle \rho^3 \rangle / \langle \rho \rangle$ varía lentamente con la fracción en volumen y se mantiene en el orden de la unidad. Esto significa que, a partir de la ecuación (4.2), la longitud de difusión apantallada normalizada es $\rho_D = (3\phi)^{-1/2}$. Finalmente podemos obtener la ecuación cinética de engrosamiento en términos del radio medio combinando la ecuación (4.8) con la definición de radio medio normalizado, $\langle \rho \rangle = \langle r \rangle / r_c$:

$$\langle r(t) \rangle^3 - \langle r(0) \rangle^3 = K(\phi) t \quad (4.11)$$

donde $K(\phi) = 3 K_c \langle \rho \rangle^3$. Cuando la fracción en volumen tiende a cero, $\rho_{\max}$ tiende a 3/2, que es el resultado del modelo de LSW y $K(\phi)$ tiende a 8A/9.

La PSD de la ecuación (4.10) se escala por el radio crítico. Sin embargo, la PSD resultante de nuestros experimentos se escala por el radio medio. De acuerdo con las definiciones de radio medio y radio crítico, la PSD escalada puede obtenerse de manera simple con la siguiente ecuación:

$$g(x) = g(r/\langle r \rangle) = \langle \rho \rangle G(\rho) = \langle \rho \rangle G(\langle \rho \rangle r / \langle r \rangle) \quad (4.12)$$

Para facilitar la comparación entre la teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada y nuestras PSD experimentales, en la Tabla 4.2 se tabulan en función de ϕ los parámetros importantes utilizados.

Tabla 4.2 *Parámetros predichos por la teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada, utilizados en la comparación con los datos de PSD experimentales.*

T (°C)	ϕ	ρ_D	$\rho_{\max}$	$\bar{\rho}_5$	B_3	B_4	B_5	$\langle \rho \rangle$
700	0,218	1,24 ± 0,04	1,704 ± 0,003	-1,031	-4,593	-3,188	-1,442	0,983
650	0,249	1,16 ± 0,03	1,712 ± 0,002	-0,978	-4,605	-3,272	-1,407	0,973
600	0,284	1,08 ± 0,02	1,721 ± 0,001	-0,925	-4,654	-3,358	-1,382	0,966

El análisis cuantitativo de las PSD en las Figura 4.6b y c está muy limitado por el tamaño de la muestra, el cual varía entre 168 y 179 partículas. Una PSD estadísticamente fiable requiere el uso de un mayor número de partículas. Independientemente del tiempo de envejecimiento, sin embargo, las PSD experimentales continúan siendo similares en su apariencia lo que sugiere que el engrosamiento es el mecanismo predominante. Entonces, podemos considerar que el estado estacionario se alcanzó en muestras envejecidas durante 20 horas o más. Si es así, el histograma acumulado de la Figura 4.6d es una representación más exacta de la PSD experimental. Allí puede observarse que la amplitud y forma de la PSD experimental se correlaciona mejor con la PSD calculada a partir de la teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada respecto de aquella calculada con la teoría más antigua de LSW.

Como puede verse en la Tabla 4.2, la temperatura de envejecimiento cambia la fracción en volumen de precipitados en un 30%, pero los parámetros predichos en la teoría se ven afectados débilmente. Este efecto se observa en las PSD experimentales mostradas en las Figura 4.7a y b donde el tiempo de envejecimiento a cada temperatura fue lo suficientemente largo para suponer que se alcanzó la estabilidad temporal de la PSD. Como se esperan cambios muy pequeños en las PSD teóricos dentro del rango de temperaturas de envejecimiento investigadas, todos los radios normalizados tomados de los histogramas individuales a las

diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento se combinaron para obtener el histograma acumulativo de la Figura 4.7c con un recuento total de 575 partículas. Este gran número de muestras proporciona confianza en nuestra afirmación de que la amplitud y ancho de la PSD incluyendo el radio más grande de los precipitados dinámicamente estables medidos en la microestructura, ρ_{max} , son predichos con precisión por la teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada.

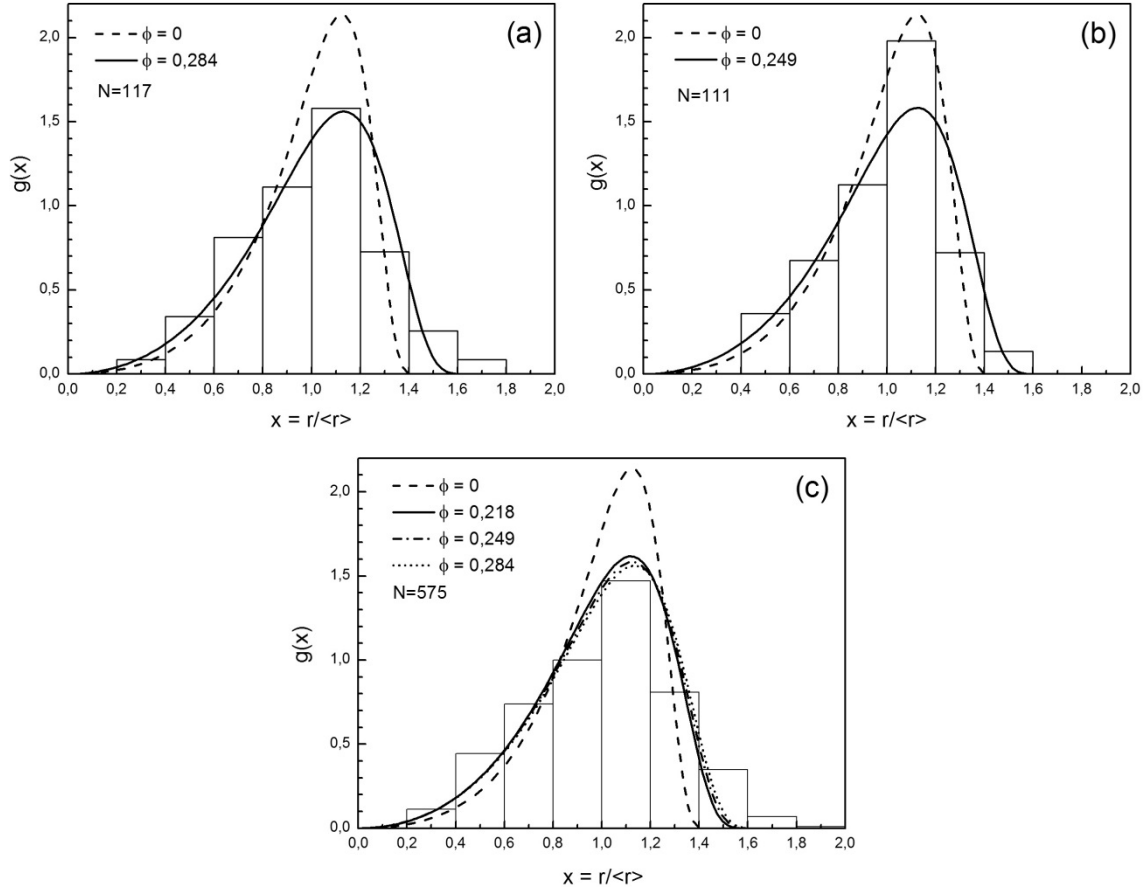


Figura 4.7 Distribución de tamaño de precipitados para la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ envejecidas en: **a)** 600 °C por 403 h, **b)** 650 °C por 148 h. **c)** Histograma acumulativo de Figura 4.6b, c y Figura 4.7a y b.

4.1.3 Cinética de engrosamiento de precipitados Fe_2AlV

La teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada predice la cinética de engrosamiento de la segunda fase en el estado estacionario con las ecuaciones (4.6), (4.7) y (4.11). En la Figura 4.5 el radio promedio de precipitado $\langle r \rangle$ y el tiempo de envejecimiento medido en nuestros experimentos a tres temperaturas diferentes, fueron incluidos en un gráfico log-log. Como fue discutido anteriormente, se observó una relación cinética lineal con una pendiente constante de 1/3. La regresión lineal para ajustar estos datos experimentales fue realizada con el valor de la pendiente fija y la ordenada al origen corresponde a $\frac{1}{3}\log[K(\phi)]$ desde donde es posible calcular la velocidad constante de engrosamiento experimental $K(\phi)$. A continuación, de la ecuación (4.11) y utilizando los valores de ρ_{max} , ρ_D y $\langle \rho \rangle$ de la Tabla 4.2 en la ecuación (4.6), podemos estimar la constante A mencionada inicialmente en la (4.4) como se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Constantes de engrosamiento medidas ($K(\phi)$ y A) para la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ a tres temperaturas diferentes; difusividad de Al y V en α -Fe (A2) ferromagnético ($\tilde{D}$); y energía interfaz (γ) estimada en los precipitados Fe_2AlV ($L2_1$) sobre matriz ferrítica.

T (°C)	ϕ	$K(\phi) \times 10^{-2}$ (nm ³ /h)	$A \times 10^{-1}$ (nm ³ /h)	$\tilde{D}$ (m ² /s)	$\gamma \times 10^{-3}$ (J/m ²)
700	0,218	27,9 ± 1,1	145 ± 10	4,53 × 10 ⁻¹⁸	18 ± 3
650	0,249	3,86 ± 0,17	19,8 ± 1,4	3,77 × 10 ⁻¹⁹	45 ± 7
600	0,284	1,18 ± 0,11	5,95 ± 0,65	2,88 × 10 ⁻²⁰	232 ± 43

La constante A de la evolución temporal del radio de precipitado en una aleación ternaria está dada por [125]:

$$A = \frac{\gamma V_m}{\Lambda} \quad (4.13)$$

donde γ es la energía de interfaz promedio y $V_m = 7,196 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ es el volumen atómico promedio por mol de la fase Fe_2AlV , deducida de $V_m = N_a a^3 / 16$ (N_a es el número de Avogadro y $a = 0,5761 \text{ nm}$ es el parámetro de red Fe_2AlV [126]). El coeficiente Λ está dado por:

$$\Lambda = \frac{\Delta C_{Al}}{D_{Al}} (\Delta C_{Al} G''_{Al Al} + \Delta C_V G''_{Al V}) + \frac{\Delta C_V}{D_V} (\Delta C_{Al} G''_{Al V} + \Delta C_V G''_{V V}) \quad (4.14)$$

donde considerando al elemento i , $\Delta C_i = C_i^\beta(r) - C_i^\alpha(r) \approx C_i^\beta(\infty) - C_i^\alpha(\infty)$; $C_i^{\alpha/\beta}(r)$ y $C_i^{\alpha/\beta}(\infty)$ son las concentraciones de las fases α y β (matriz y precipitado) cerca y lejos de la interfaz del precipitado respectivamente. Esta aproximación implica que un posible aumento de la concentración de soluto en la interfaz curva es insignificante en la evaluación de la ΔC_i . Los G''_{ij} son las segundas derivadas de la energía libre de Gibbs con respecto a las concentraciones de i y j , con $i, j = Al, V$; los D_i son los coeficientes de difusión de Al y V en la matriz desordenada (A2) α -(Fe, Al, V). Suponiendo que la fase matriz se describe por la teoría de solución sólida diluida ideal, las derivadas de la energía libre de Gibbs están dadas por:

$$G''_{Al Al} = \frac{RT [1 - C_V^\alpha(\infty)]}{C_{Al}^\alpha(\infty) [1 - C_{Al}^\alpha(\infty) - C_V^\alpha(\infty)]} \quad (4.15)$$

$$G''_{Al V} = \frac{RT}{[1 - C_{Al}^\alpha(\infty) - C_V^\alpha(\infty)]} \quad (4.16)$$

$$G''_{V V} = \frac{RT [1 - C_{Al}^\alpha(\infty)]}{C_V^\alpha(\infty) [1 - C_{Al}^\alpha(\infty) - C_V^\alpha(\infty)]} \quad (4.17)$$

Dado que en nuestra aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ las composiciones $C_{Al}^\alpha \approx C_V^\alpha$ y $C_{Al}^\beta \approx C_V^\beta$ (ver Figura 1.3 Y Tabla 4.1) resulta $\Delta C_{Al} = C_{Al}^\beta - C_{Al}^\alpha \approx C_V^\beta - C_V^\alpha = \Delta C_V$. Utilizando esta simplificación en las ecuaciones (4.14) a (4.17) la ecuación (4.13) se simplifica en la siguiente expresión:

$$A = \frac{\gamma V_m C_{Fe}^\alpha C_{Al}^\alpha}{RT (\Delta C_{Al})^2 (C_{Fe}^\alpha + 2C_{Al}^\alpha)} \left(\frac{D_{Al} D_V}{D_{Al} + D_V} \right) \quad (4.18)$$

Con la ecuación (4.18) y nuestras mediciones es posible estimar un valor medio de energía de interfaz si se conocen los coeficientes de difusión de Al y V en la cúbica α -Fe (A2). La difusión de varios solutos en α -Fe [127-130] muestran un gráfico de Arrhenius lineal en la región paramagnética pero una discontinuidad en la temperatura de Curie ($T_c = 770^\circ\text{C}$) y una curvatura suave hacia arriba a temperaturas menores dentro de la región ferromagnética, siendo éstos valores menores que los extrapolados desde la región de alta temperatura. Para modelar este efecto la expresión para el coeficiente de difusión en un material ferromagnético está dada por [131]:

$$D = D_0 \exp\left[-Q_p (1 + \eta s^2)/RT\right] \quad (4.19)$$

donde Q_p es la energía de activación para la difusión en un estado paramagnético, s es la relación de la magnetización espontánea a la temperatura T respecto de 0 K (reducción de la magnetización) y fue determinada experimentalmente por Crangle y Goodman [132] y el valor de ηQ_p parece ubicarse alrededor de 0,4 eV para todos los elementos analizados a excepción del cobalto. La temperatura de Curie para la fase α -Fe ha sido medida en función de la composición en el sistema Fe-Al [133] y Fe-V [134]. Las adiciones de V en Fe hacen que la temperatura de Curie de la fase α -Fe alcancen un máximo del orden de 840°C entre 13 y 14 %at. V, de forma opuesta, la adición de Al disminuye continuamente la temperatura de Curie. Ambos efectos evaluados para la composición $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ sugieren que la temperatura de Curie es mantenida próxima a la de la fase α -Fe pura. Por lo tanto, para nuestros experimentos de envejecimiento, el proceso de difusión que conduce al engrosamiento de los precipitados Fe_2AlV (L_{21}) es llevado a cabo sobre una matriz ferromagnética. Los datos experimentales conocidos de difusión del Al y V en fase paramagnética pura α -Fe siguen una expresión de Arrhenius con las siguientes constantes [135]: $D_0^{\text{Al}} = 5,35 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$; $Q_p^{\text{Al}} = 241 \text{ kJmol}^{-1}$; $D_0^{\text{V}} = 124 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $Q_p^{\text{V}} = 274 \text{ kJmol}^{-1}$. En la Tabla 4.3 se muestra la difusividad de Al y V en la fase α -Fe (ferromagnética) dada por $\tilde{D} = [D_{\text{Al}} D_{\text{V}} / (D_{\text{Al}} + D_{\text{V}})]$ y calculada mediante el uso de la información citada. Se evaluó entonces a cada temperatura de envejecimiento la energía de interfaz (γ) utilizando la ecuación (4.18) y los valores de la Tabla 4.1, como puede verse en Tabla 4.3 la energía de interfaz estimada es fuertemente dependiente de la temperatura. Estas energías caen rápidamente al aumentar la temperatura llegando a $\approx 20 \text{ mJm}^{-2}$ a 700°C , este valor se encuentra dentro del rango de las pocas mediciones basadas en la cinética de crecimiento de precipitados NiAl sobre aleaciones ferríticas Fe-Al-Ni [30]. La misma tendencia para el comportamiento de la energía de interfaz con la temperatura se ha descubierto recientemente a través de estudios de primeros principios realizados con interfaces de bajos índices de Bragg en el sistema Ni-Ni₃Al [136]. Los principales resultados de estos estudios muestran que en el borde de interfaz agudo de baja temperatura los momentos de spin atómico evolucionan suavemente en 2-3 capas atómicas y esta transición de densidad de spin a través del borde de interfaz es la principal contribución a la energía de interfaz. A medida que la temperatura aumenta, el límite de interfaz se vuelve desordenado y difuso, por lo que su entropía configuracional aumenta y actúa para reducir la energía libre de la interfaz. Adicionalmente, el reducido valor de energía de interfaz medido para la mayor temperatura de envejecimiento (700°C) propicia la superposición de las etapas de nucleación y crecimiento con la de engrosamiento [61]. Este efecto justifica el alejamiento de la PSD observada experimentalmente respecto del modelo teórico para tiempos cortos, Figura 4.6a.

4.1.4 Endurecimiento por precipitación y mecanismos de deformación

Las curvas de dureza de la Figura 4.8 reflejan el proceso de precipitación producido en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ durante el envejecimiento en la región bifásica $\text{A2}+\text{L2}_1$ del diagrama ternario Fe-Al-V. Los resultados son comparables con nuestros resultados de microdureza publicados previamente en las aleaciones $\text{Fe}_{1-2x}\text{Al}_x\text{V}_x$ [39]. El valor medio de dureza en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ luego de la homogeneización y aplicando un enfriamiento rápido (sin envejecimiento) es de 312 ± 19 HV, la microestructura obtenida en este caso es una fase metaestable ordenada B2 con límites de dominios de antifase (APB). Si bien, a la temperatura del tratamiento de homogeneización se tenía una fase desordenada A2, ésta estructura difícilmente puede ser retenida con enfriamientos rápidos ya que la transformación orden-desorden $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$ del sistema (véase Figura 1.3) tiene una muy alta velocidad de transformación y el comienzo de la reacción ocurre durante el enfriamiento [39]. Este valor de dureza es cercano al de las aleaciones FeAl B2 ricas en hierro [137-138] donde el mecanismo de endurecimiento fue asociado a la interacción del movimiento de las dislocaciones con los sitios de vacancias retenidas formados durante el enfriamiento en agua [139]. Como se observó con la dureza de las aleaciones FeAl B2 dopadas con Ni, donde no se encontró evidencia concluyente de endurecimiento por solución sólida con Ni [140], el papel de V en el endurecimiento de las aleaciones FeAl B2 dopadas con V pareciera estar restringido también a la influencia de estas adiciones de V sobre la concentración de vacancias.

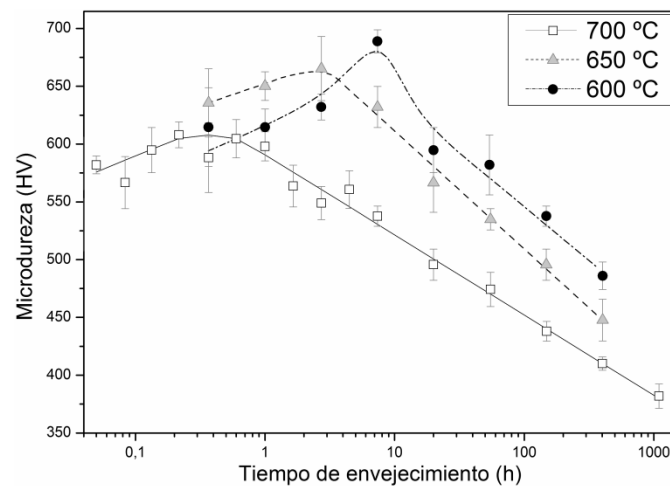


Figura 4.8 Dureza a temperatura ambiente en función del tiempo de envejecimiento isotérmico en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$.

El comportamiento de la aleación en función del tiempo de envejecimiento exhibe tres regiones diferentes (Figura 4.8): (a) un período transitorio con un rápido aumento en los valores de dureza; (b) una meseta a elevados valores de dureza (pico de envejecimiento); y (c) una progresiva disminución en la dureza. Como la temperatura de envejecimiento se incrementa desde 600 hasta 700 °C, el tiempo para alcanzar la dureza máxima disminuye. Mediante la comparación de los resultados entre las Figura 4.5 y Figura 4.8, hay que señalar que el pico de dureza a 700 °C se obtiene cuando el precipitado se encuentra en un proceso de engrosamiento. La ausencia de tiempo de incubación observable en el proceso de envejecimiento a 700 °C puede atribuirse a la rápida velocidad de nucleación debido a la alta sobresaturación, baja energía de deformación y baja energía de interfaz. En lo que sigue suponemos que esta hipótesis es mantenida también para la aleación envejecida por debajo de 700 °C. Al comparar el mismo conjunto de resultados puede hacerse otra observación

importante, el pico de endurecimiento es alcanzado aproximadamente a igual tamaño promedio de precipitado (~ 10 nm) y aumenta su resistencia al igual que la fracción en volumen de los precipitados (véase Tabla 4.3). Estos últimos resultados concuerdan con la teoría de endurecimiento por precipitación debido al corte de partículas coherentes ordenadas por dislocaciones en la matriz presentada por Hütther y Reppich [141],[93],[65], a pesar de que no tenemos ninguna evidencia experimental. Sin embargo, en estudios previos con precipitados de NiAl (B2) endureciendo una matriz ferrítica en aleaciones de Fe-20Cr-2Ni-1Al [142] y Fe-23Al-6Ni [29] se informó que, hasta el pico de dureza, los precipitados son esencialmente cortados por dislocaciones de hélice las cuales tienden a agruparse en pares como supone el modelo de Hütther-Reppich (HR). Debido a que ambas fases B2 y $L2_1$ precipitan en la matriz de α -(Fe, Al) y satisfacen la misma relación de cúbica en cúbica con un desajuste de red pequeño, esperamos que el mismo mecanismo de endurecimiento opere en la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$.

Para una comparación con el modelo teórico de endurecimiento por precipitados propuesto, es más apropiado representar los datos experimentales de la Figura 4.8 en términos del aumento en la tensión crítica resuelta de corte (CRSS), $\Delta\tau_p$, en función del radio medio de precipitado (Figura 4.9). Por lo tanto, se estima $\Delta\tau_p$ para cada condición de envejecimiento según la ecuación $\Delta\tau_p \approx (1/M)(\sigma_{ys} - \sigma_{ys}^0)$ donde M es el factor de Taylor (de 2,9 aproximadamente para materiales bcc [143]) y la tensión de fluencia es estimada utilizando la presión equivalente máxima σ_H obtenida de las mediciones de microdureza Vickers (Figura 4.8) y de la relación empírica de Tabor [144] $\sigma_H \approx 3\sigma_{ys}$. En la literatura un valor para $\sigma_H^0 = 3\sigma_{ys}^0$ generalmente se toma del material tratado térmicamente como solución sólida. Sin embargo, como se discutió antes, no tuvimos éxito para producir una solución sólida monofásica A2 por temple. Alternativamente, utilizaremos un valor de $\sigma_H^0 = (2,4 \pm 0,1)$ GPa obtenido a partir de la aleación $Fe_{84}Al_8V_8$ (solución sólida A2) de nuestro trabajo previo sobre aleaciones $Fe_{1-2x}Al_xV_x$ [39] ya que su composición química es similar a la matriz de la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ cuando contiene precipitados envejecidos en el campo bifásico A2+ $L2_1$ (ver Figura 1.3).

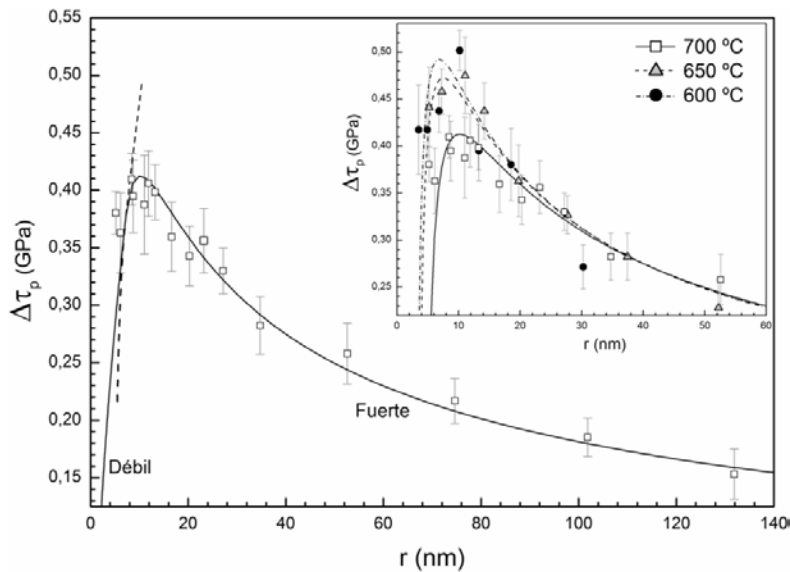


Figura 4.9 Aumento de la CRSS en función del radio medio de precipitados. Las curvas en la zona ampliada pertenecen al modelo de corte de precipitados con acoplamiento de dislocaciones fuerte (ecuación (4.21)).

Siguiendo el modelo de endurecimiento propuesto, postulamos que a temperatura ambiente la superación de los precipitados Fe_2AlV ordenados sobre la matriz desordenada A2 se produce de a pares de dislocaciones las cuales crean un límite de dominio de antifase (APB) de energía γ_{APB} . Para tiempos cortos de envejecimiento, los pequeños precipitados son cortados por dislocaciones débilmente acopladas de a pares produciendo un incremento en la CRSS de acuerdo con [65]:

$$\Delta\tau_{\text{débil}} = \left[\left(\frac{\gamma_{\text{APB}}}{b} \right)^{3/2} \left(\frac{b r \phi}{2 T} \right)^{1/2} A - \frac{\gamma_{\text{APB}} \phi}{2 b} \right] \times [0,94 \times (1 + C_{\text{SL}} \eta_{\text{SL}})] \quad (4.20)$$

donde C_{SL} y η_{SL} representan una constante empírica y la profundidad de partícula normalizada en la teoría de la Schwarz y Labusch [145], r es el radio medio de precipitado, $A = 0,72$ para partículas esféricas, T es la tensión de línea de dislocación y b el vector de Burgers. Para tamaños de precipitados mayores, las dislocaciones son acopladas fuertemente de a pares y el aumento de la CRSS se modifica según Hütther y Reppich [146] como:

$$\Delta\tau_{\text{fuerte}} = \left[\frac{1}{2} 0,83 \frac{w T \phi^{1/2}}{b r} \left(\frac{\pi^2 \gamma_{\text{APB}} r}{4 w T} - 1 \right)^{1/2} \right] \times [0,94 \times (1 + C_{\text{SL}} \eta_{\text{SL}})] \quad (4.21)$$

la constante w representa la repulsión elástica entre las dislocaciones acopladas fuertemente de a pares y es un parámetro de ajuste.

Por último, a partir de un cierto tamaño de precipitado, por el mecanismo de Orowan las dislocaciones pueden superar a los precipitados sin necesidad de cortarlos ya que la tensión de línea de dislocación en Orowan es menor que la tensión para cortar los precipitados. Una revisión crítica de Kocks [55] propone la siguiente fórmula mejorada para el cálculo de la tensión de Orowan:

$$\Delta\tau_{\text{Or}} = 0,9 \times \frac{[\ln(2\pi r/b)]^{3/2}}{[\ln(L/b)]^{1/2}} \times \frac{K^{\text{dipolo}}}{b [L - (\pi/2)r]} \quad (4.22)$$

donde considera todos los efectos adicionales de la longitud extendida de obstáculos impenetrables, tales como: el espaciado $L = r (2\pi/3\phi)^{1/2}$, [65] de la red cuadrada de centro a centro y el espaciado entre partículas $[L - (\pi/2)r]$; la distribución estadística en el plano de deslizamiento y la interacción dipolar elástica K^{dipolo} de los segmentos de dislocaciones próximos a las partículas. La cual puede calcularse para dislocaciones de borde como $K_{\text{borde}}^{\text{dipolo}} = Gb^2/[2\pi(1 - \nu)]$ y para dislocaciones de hélice $K_{\text{hélice}}^{\text{dipolo}} = (1 - \nu) K_{\text{borde}}^{\text{dipolo}}$, aunque se debe tener especial cuidado en utilizar este término en la ecuación (4.22) ya que al curvar fuertemente una dislocación de borde la línea de dislocación posee en la zona próxima al precipitado un carácter de hélice y para el caso de dislocaciones de borde también se invierte el carácter en dicha zona, teniendo que utilizar los términos de dipolo de forma invertida según sea la dislocación considerada [147]. En resumen, el efecto que produce este término es el de tener una menor tensión para las dislocaciones de borde que para las de hélice en el mecanismo de endurecimiento por Orowan.

Varias suposiciones adicionales, tomando los datos de la literatura, deben ser realizadas con el fin de comparar los resultados experimentales con los cálculos teóricos. El parámetro de red (a) y el módulo de Young (E) de la matriz fueron tomados de la solución sólida desordenada $\alpha\text{-Fe (Al)}$ en $x_{\text{Al}} = 0,16$ considerando que la composición de la matriz es igual a la aleación Fe-8Al-8V y los átomos de V se comportan como átomos de Al, entonces $a =$

0,2885 nm [148] y $E = 163$ GPa [149]. El módulo de Poisson (ν) se fijó en $\frac{1}{3}$ y el módulo de corte se evaluó como $G = E/[2(1+\nu)]$. Dado que los sistemas de deslizamiento más activos en la estructura bcc ocurren en cualquier plano que contiene la dirección $\langle 111 \rangle$, la longitud del vector de Burgers de la matriz bcc se toma como $b = (a/2) \langle 111 \rangle = 0,2498$ nm.

Los datos de la Figura 4.9 exhiben principalmente la dependencia funcional predicha por la ecuación (4.21), es decir, un máximo y luego una disminución hiperbólica gradual para las partículas de mayor envejecimiento en el régimen de HR [93]. La relación puede comprobarse mediante el trazado de $[r \Delta \tau \phi^{-1/2} / (1 + C_{SL} \eta_{SL})]^2$ vs r (ver Figura 4.10). El término de corrección de Schwarz y Labusch se estimó con $C_{SL} = 3$ y $\eta_{SL} = \phi^{1/2}/2$ según lo sugerido por Reppich y coautores en el estudio del endurecimiento a temperatura ambiente de la aleación base Ni Nimonic PE16 conteniendo precipitados γ' mono-dispersos, esféricos y de espaciado aleatorio [150]. En la Figura 4.10 el conjunto de puntos de datos siguen una línea recta como cualitativamente es esperable de la transformación de coordenadas aplicada a la ecuación (4.21):

$$[r \Delta \tau \phi^{-1/2} / (1 + C_{SL} \eta_{SL})]^2 = \left[\left(\frac{0,94 \times 0,83 \pi}{4} \right)^2 \frac{w T \gamma_{APB}}{b^2} \right] r - \left(\frac{0,94 \times 0,83 w T}{2 b} \right)^2 \quad (4.23)$$

La regresión lineal de la ecuación (4.21) a los datos experimentales de la Figura 4.10 permite estimar la energía de APB (γ_{APB}) y la cantidad (wT) cuyos factores son la tensión de línea de dislocación y la repulsión elástica entre dislocaciones apareadas fuertemente. Los valores estimados de estos parámetros se presentan en la Tabla 4.4 para cada temperatura de envejecimiento. A partir de estos parámetros, se utilizó la ecuación (4.21) para trazar las curvas sobre la Figura 4.9. El valor de ajuste de γ_{APB} es estable y se encuentra en un excelente acuerdo respecto los valores obtenidos por cálculos de primeros principios de $(a/2)(1\bar{1}\bar{1})(01\bar{1})APB$ en los intermetálicos Fe_2AlTi y Fe_2AlNb a 227 °C [151]. Una repulsión elástica promedio entre dislocaciones apareadas fuertemente, $w = 3,42 \pm 0,16$, fue estimada a partir de la unión entre ambas curvas dadas por las ecuaciones (4.20) y (4.21) para las tres temperaturas. El empalme entre estas dos curvas puede apreciarse en la Figura 4.9 para la temperatura de 700 °C. Con esta estimación podemos obtener los valores de la tensión de línea de dislocación (T) para cada temperatura como se muestra en la Tabla 4. La CRSS de acuerdo a la ecuación (4.21) tiene su máximo en $r_{ws} = (8wT)/(\pi^2 \gamma_{APB})$ y aproximadamente en dicho radio de precipitado ocurre la transición del apareamiento entre dislocaciones de "débil" a "fuerte"; los valores calculados de r_{ws} también se presentan en la Tabla 4.4. Como puede verse tanto T como r_{ws} disminuyen a medida que la fracción en volumen de precipitados aumenta.

Tabla 4.4 Valores estimados de la energía de APB en los precipitados Fe_2AlV ($L2_1$), radio de transición r_{ws} entre modelos de interacción de pares de dislocaciones de "débil" a "fuerte" y tensión de línea (T) resultante al curvar una dislocación entre precipitados en la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$.

T (°C)	ϕ	γ_{APB} (J/m ²)	wT (GPa nm ²)	T (GPa nm ²)	r_{ws} (nm)
700	0,218	0,27 ± 0,04	3,39 ± 0,24	0,99 ± 0,12	10,2 ± 1,90
650	0,249	0,28 ± 0,04	2,64 ± 0,09	0,77 ± 0,06	7,6 ± 1,4
600	0,284	0,27 ± 0,03	2,22 ± 0,08	0,65 ± 0,05	6,7 ± 1,2

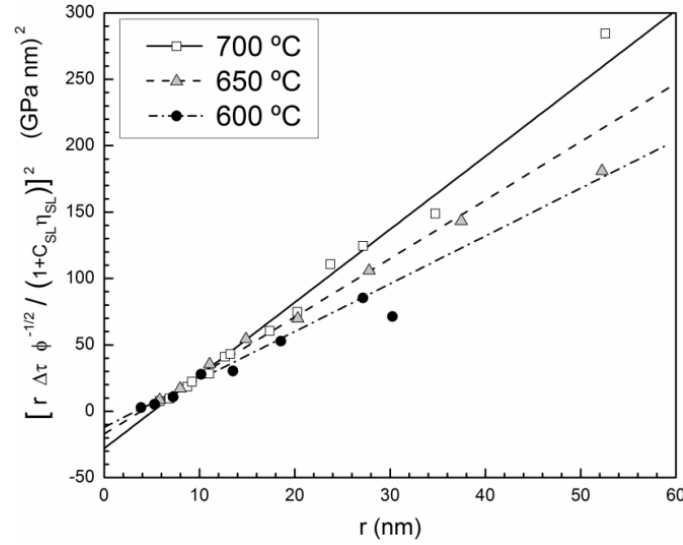


Figura 4.10 Medición del incremento en CRSS para los envejecimientos de la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ como una función del radio medio de partícula, representada como $[r \Delta \tau \phi^{-1/2} / (1 + C_{SL} \eta_{SL})]^2$ para cada r según la fórmula HR ecuación (4.23). Las líneas rectas son los ajustes por el método de cuadrados mínimos.

Una discusión sobre el tema tratado no puede ser completada sin mencionar el rol que tiene el carácter de las dislocaciones sobre la CRSS. En realidad, la tensión de línea de una dislocación curva depende del ángulo entre la línea de dislocación y de su vector de Burgers [152], así que la forma de la dislocación no es verdaderamente circular cuando se arquea entre dos obstáculos. En lugar de ello, su radio de curvatura o la línea de tensión local están cambiando en cada punto de la línea. Entonces, la condición de equilibrio de la dislocación curvada bajo un esfuerzo aplicado se puede obtener a través de una tensión de línea media calculada sobre la longitud del arco. En el caso más general en que la dependencia de la energía de línea con la orientación del vector de Burgers viene dada por la teoría de la elasticidad isotrópica, los valores extremos de la tensión de línea media $\langle T \rangle$ aplicables a una dislocación que comienza como hélice pura o como borde pura se pueden derivar [85], [153] y están dadas por las siguientes relaciones:

$$\langle T_{borde} \rangle = \kappa \left\{ 1 + \nu - 3\nu \left[1 - \left(\sin^2 \frac{\theta_c}{2} \right) / 3 \right] \right\} / (1 - \nu) \quad (4.24)$$

$$\langle T_{hélice} \rangle = \kappa \left[1 + \nu - \nu \left(\sin^2 \frac{\theta_c}{2} \right) \right] / (1 - \nu) \quad (4.25)$$

donde $\theta_c/2$ es el ángulo formado por la curvatura de la línea de dislocación en el punto de contacto con el precipitado y respecto a la línea que une los precipitados que la anclan y $\kappa = G b^2 (4 \pi)^{-1} \ln(\Psi/b)$.

Un problema adicional al aplicar las ecuaciones (4.24) y (4.25) es la elección de los radios de corte exterior, Ψ , ya que debe reflejar el hecho de que la dislocación se curva más cuando la resistencia del obstáculo aumenta, la interacción atractiva entre los brazos adyacentes en el obstáculo es también más fuerte y así se tiende a reducir $\langle T \rangle$. Este tema fue discutido por varios autores cuyos resultados fueron similares [93],[85],[154] y aquí utilizamos la propuesta dada por Reppich para el endurecimiento por partículas ordenadas [93]:

$$\Psi = \left(\frac{4 \pi \langle T \rangle}{3 \times 0,8 \phi \gamma_{APB}} \right)^{1/2} r^{1/2} \quad \text{para } r < r_{ws} \quad (4.26)$$

$$\Psi = \left(\frac{2 \pi}{3 \phi} \right)^{1/2} r \quad \text{para } r > r_{ws} \quad (4.27)$$

La Figura 4.11 muestra la predicción de la tensión de la línea media normalizada, $2\langle T \rangle / \kappa$, en función del ángulo de curvatura inicial entre el precipitado y la línea de dislocación tal como se obtiene de las ecuaciones (4.24) y (4.25) junto con el mismo valor calculado a partir de los parámetros de ajuste experimentales dados en la Tabla 4 y los radios de corte exterior, Ψ , calculados para $r = r_{ws}$. La comparación deja ver que las dislocaciones que deslizan deben tener un carácter de mezcla con una componente de hélice pequeña y, como era de esperar, las dislocaciones se curvan más a medida que aumenta el radio de precipitado y disminuye su fracción de volumen.

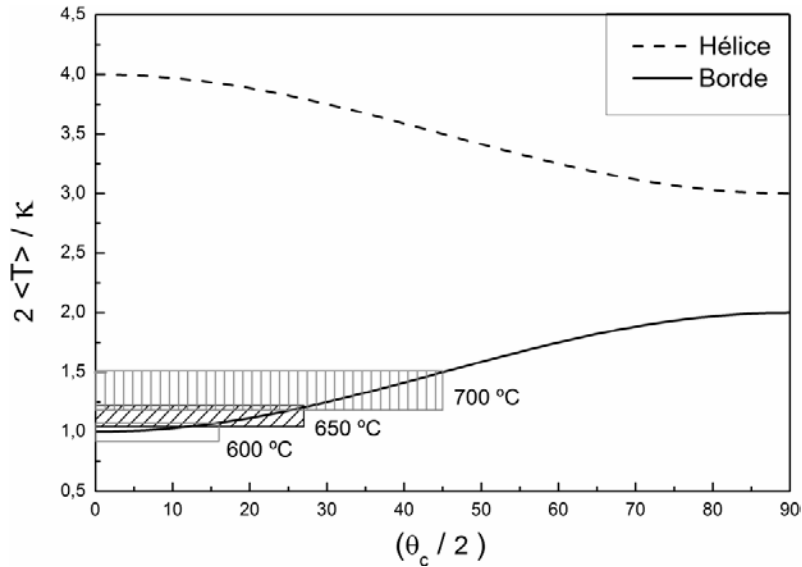


Figura 4.11 Dependencia teórica de la tensión de la línea promedio $\langle T \rangle$ en función del ángulo $\theta_c/2$ (ver definición en el cuerpo de la Tesis) aplicando la teoría de la elasticidad isotrópica para una dislocación inicial de hélice o inicial de borde y su comparación con los valores estimados del ajuste al modelo de endurecimiento ajuste (Tabla 4.4).

La observación del proceso de Orowan en nuestros experimentos es posible únicamente en los realizados a 700 °C debido a que el rango de radios de precipitados obtenidos abarca tamaños lo suficientemente grandes como para activar este mecanismo. La tensión de Orowan, definida por la ecuación (4.22), se presenta en la Figura 4.12 como una banda de posibles curvas, que representa el diferente carácter de las dislocaciones. Debe notarse que la transición del mecanismo de corte de precipitados por dislocaciones apareadas de forma fuerte al mecanismo de Orowan para la superación de precipitados por dislocaciones individuales puede ser esperado a partir de un radio de $r \approx 35 \text{ nm}$ si el deslizamiento de las dislocaciones tienen un carácter neto de borde, sin embargo, es visible una desviación en la hipérbola decreciente medida hacia las mayores tensiones de Orowan en dislocaciones de hélice, indicando que una transición en el carácter mixto de las dislocaciones involucradas se

produce al variar el tamaño de precipitado en una amplia gama de radios. Por supuesto, esta transición implica también el carácter estadístico de la distribución del tamaño de precipitado y el espaciamiento entre precipitados.

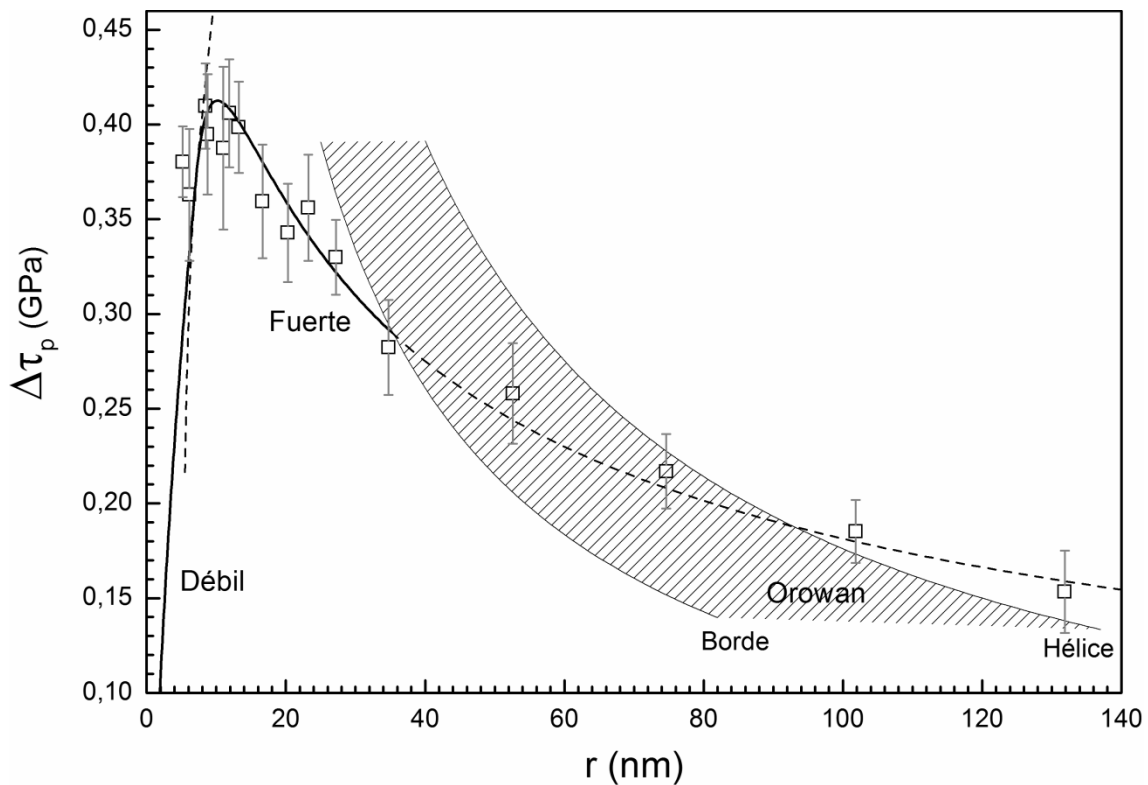


Figura 4.12 Transición de los mecanismos de corte de precipitados hasta el de Orowan para la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ envejecida a 700 °C. El incremento de la tensión por Orowan, ecuación (4.22), es presentada como una banda curvada que considera los diferentes caracteres posibles de mezcla de las dislocaciones, siendo sus límites dislocaciones puras de borde o hélice.

4.1.5 Propiedades mecánicas

La aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ está diseñada para el trabajo en altas temperaturas, por lo tanto en esta sección se abordan ensayos que caracterizan su comportamiento en altas temperaturas. Dos tipos de ensayos se tratarán a continuación. El primero es el ensayo de compresión en caliente, el cual caracteriza las tensiones máximas que pueden ser utilizadas en la aleación. En el presente trabajo no se ensaya la aplicación de cargas en función del tiempo (resistencia a la termofluencia). El segundo es el ensayo de impacto (método de Charpy), el cual se realizó a diferentes temperaturas para encontrar la temperatura de Transición Dúctil-Frágil (BDTT).

Ensayos de compresión

La composición química del lingote utilizado para los ensayos de compresión se muestra en la Tabla 4.5. Según lo detallado anteriormente en la sección 3.5.7 sobre la extracción de probetas del lingote, puede deducirse que los ensayos de compresión planificados, aplican su tensión principal en la longitud columnar de los granos, la cual corresponde a una orientación cristalina $\langle 001 \rangle$. En la Figura 4.13 se observan los granos

revelados en dos probetas sin ensayar. El corte longitudinal permite ver que los granos columnares tienen prácticamente la longitud de la probeta. Observaciones a mayores aumentos se muestran en la Figura 4.14. Allí puede identificarse claramente la presencia de carburos en los bordes e interior de los granos. El elevado contenido de carbono en la materia prima del lingote favorece la formación de carburos de vanadio. Sobre lingotes fabricados de la misma aleación y metodología, se caracterizaron a los carburos tipo placa como V_6C_5 en [50],[155-156] y a su vez en estos trabajos se buscó el tratamiento térmico óptimo para lograr refinarlos y distribuirlos homogéneamente (4h a 1100 °C con enfriamiento en aire, logrando un tamaño final de carburos de 160 nm). Estos trabajos fueron realizados paralelamente a esta Tesis, ver bloque “d” Figura 1.6. En el lingote del presente trabajo no fue aplicado este tratamiento, por lo tanto los carburos obtenidos son los formados desde la solidificación. Para los análisis de resultados presentados a continuación es necesario tener en claro la secuencia de fabricación de probetas mostrada en la Figura 3.1. Allí se observa que, del lingote fabricado por inducción (H2), las probetas destinadas a ensayos de compresión se dividen en dos caminos diferentes. El primero, utilizado en esta Sección, posee un ciclo termomecánico planificado para obtener una microestructura final ($A2+L2_1$). Esta microestructura es la buscada en el diseño de la aleación y por lo tanto permite caracterizar mediante el ensayo de compresión, las tensiones máximas que puede soportar la aleación a las temperaturas de trabajo. El segundo recorrido (Figura 3.1), donde las probetas son ensayadas por compresión directamente del lingote solidificado es tratado en la próxima Sección.

Tabla 4.5 Composición química del lingote medida por FRX.

Composición	Fe	Al	V	Mn	Si	S (ppm)
% atómico	76,35	11,01	11,72	0,355	0,525	374
	±0,27	±0,14	±0,06	±0,007	±0,023	±34

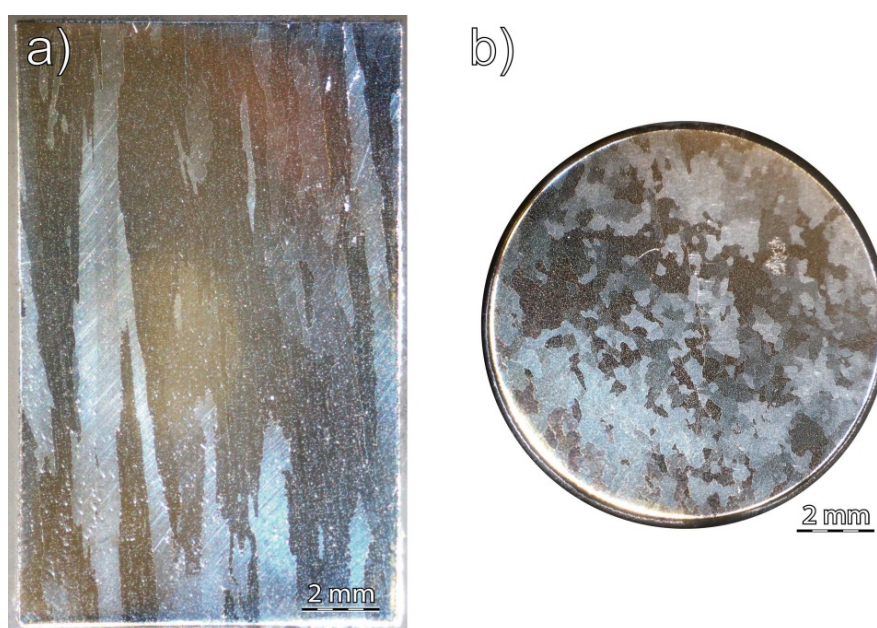


Figura 4.13 Fotografías con lupa de probetas para ensayos de compresión. Cortes longitudinal (a) y Transversal (b).

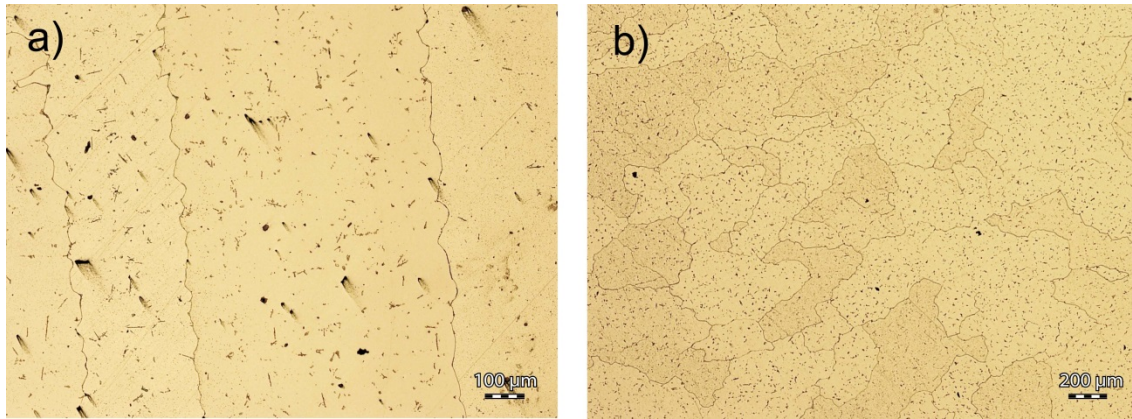


Figura 4.14 Micrografías ópticas de probeta para ensayos de compresión. Cortes longitudinal (a) y Transversal (b).

La aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ posee un campo bifásico $\text{A2}+\text{L2}_1$ estable hasta una temperatura de $744\text{ }^{\circ}\text{C}$ según la medición de DSC (Sección 4.1.1). Por lo tanto, las temperaturas de envejecimiento y de aplicación de la aleación deben encontrarse por debajo de dicha temperatura. Las solicitaciones máximas a las que puede ser sometida la aleación decaen al incrementar la temperatura y de igual modo la estabilidad de los precipitados L2_1 (Ver engrosamiento de precipitados en Sección 4.1.3 y endurecimiento en Sección 4.1.4). Para caracterizar al material en el entorno de temperaturas donde será aplicada la aleación, se realizaron ensayos de compresión a 600 y $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de deformación de $\dot{\epsilon}=0,0005\text{ s}^{-1}$, ver Figura 4.15.

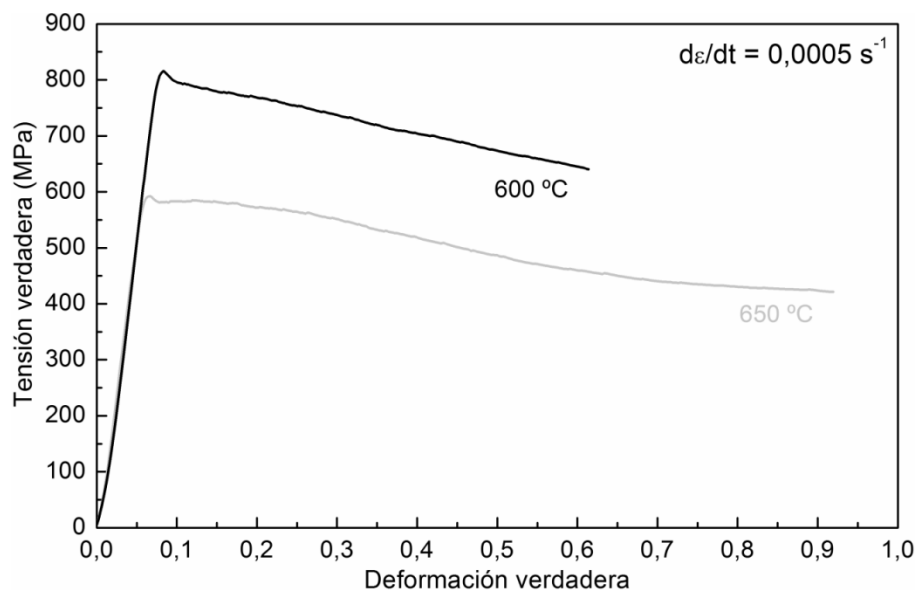


Figura 4.15 Ensayos de compresión en caliente en el campo ($\text{A2}+\text{L2}_1$) a $\dot{\epsilon}=5\times10^{-4}\text{ s}^{-1}$.

En la Figura 4.16 se comparan los valores de tensión de fluencia medidos por compresión con los publicados en las referencias [15],[62],[157-158] sobre aleaciones binarias Fe-Al. Las siglas AC (del idioma inglés) representan a una aleación obtenida de fundición sin un tratamiento térmico posterior. Al reducir la velocidad del ensayo también baja la tensión de fluencia [159]. Este efecto es mostrado sobre aleaciones de Fe-Al en la referencia [158], allí se muestra el corrimiento de la curva de fluencia al modificar hasta tres órdenes de magnitud la $\dot{\epsilon}$. Si bien las velocidades de deformación de la Figura 4.16 no son iguales para todos los casos,

las curvas pueden ser comparadas sin grandes errores ya que los órdenes de magnitud son similares. La característica destacable en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ respecto de la mayoría de las aleaciones binarias Fe-Al es que tiene un incremento considerable de la tensión de fluencia, independientemente de las microestructuras con las que sea comparada. Un breve análisis de las curvas de fluencia obtenidas en las aleaciones binarias Fe-Al permitirá una rápida comprensión de lo esperado en las aleaciones ternarias Fe-Al-X. En la Figura 4.16 las aleaciones binarias con un contenido de Al hasta un 17 %, corresponden a una solución sólida A2 para todo el rango de temperaturas. Estas aleaciones incrementan su curva de tensión de fluencia al incrementar el contenido de Al y por encima de los 500 °C reducen rápidamente la tensión de fluencia [62]. Para el caso de la aleación Fe-22,7 %Al, según el diagrama de equilibrio de fases [160], desde temperatura ambiente hasta ≈ 278 °C se tiene un intermetálico D0_3 (equivalente al L2_1 en aleaciones ternarias), el cual posee una elevada tensión de fluencia al compararlo con las soluciones sólidas Fe-Al. Entre 278 y 554 °C esta aleación se encuentra en un campo de dos fases $\text{A2}+\text{D0}_3$ y la fracción en volumen de D0_3 se reduce al incrementar la temperatura. Entre 554 y 590 °C presenta un campo bifásico $\text{A2}+\text{B2}$ y por encima se encuentra el campo monofásico A2. Para las zonas bifásicas es difícil justificar el comportamiento de la curva de fluencia (Figura 4.16) ya que el envejecimiento realizado por los autores [158] fue de 10 días a la temperatura de ensayo, por lo tanto la microestructura de partida fue diferente (fracción en volumen y radio de precipitados) para cada temperatura de ensayo. Por encima de 590 °C la aleación como es esperable iguala a las curvas de solución sólida A2 con alto contenido de Al. Para la aleación Fe-26Al se tiene un comportamiento muy particular con pico de la curva de fluencia, al relacionarlo con la microestructura se tiene al intermetálico D0_3 desde la temperatura ambiente hasta el pico y por encima al intermetálico B2. Finalmente, al comparar las curvas de fluencia del intermetálico D0_3 (Fe-26Al) y soluciones sólidas A2 ($\text{Al} \leq 17\%$) respecto de la aleación bifásica $\text{A2}+\text{D0}_3$ (Fe-22,7Al) se observa un incremento importante para la mayoría de las temperaturas de la curva obtenida en esta última aleación. Inclusive la curva correspondiente a la aleación bifásica podría elevarse si el envejecimiento realizado fuera el que garantice el tamaño de precipitados de máximo endurecimiento.

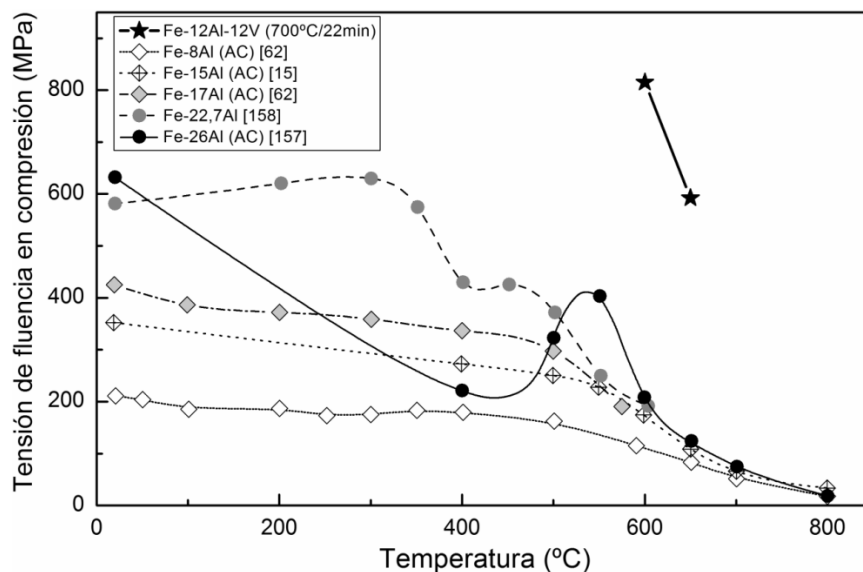


Figura 4.16 Tensión de fluencia en compresión. A excepción del Fe-12Al-12V, los datos fueron extraídos de las referencias [15],[62],[157-158], en condiciones de ensayos $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ para los tres primeros y $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ para la última referencia.

Luego de esta breve descripción del comportamiento a altas temperaturas de las aleaciones binarias Fe-Al, compararemos los resultados de las tensiones de fluencia obtenidas en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ respecto de superaleaciones ternarias base Fe-Al actualmente en desarrollo. En la Figura 4.17 se muestra la comparación mencionada y puede apreciarse que las curvas se encuentran muy próximas a los valores medidos entre 600 y 700 °C, a excepción de la aleación Fe-25Al-2Ta [161]. Esta aleación con Ta, de microestructura $\text{A2}+(\text{precipitados})\text{L2}_1$ +Fase laves, se encuentra más próxima a las curvas de aleaciones binarias Fe-Al y la utilizamos en esta comparación por el grado de desarrollo en la cual se encuentra ya que la muestra fue extraída de un álabe de turbina de vapor luego del proceso de forja. A su vez, sobre la Figura 4.17 se debe destacar que la aleación Fe-21Al-10Ti [46] de microestructura $\text{A2}+(\text{precipitados})\text{L2}_1$ +Fase laves C14, es una de las que ha mostrado mayor curva de fluencia en alta temperatura dentro de la variedad de superaleaciones base Fe-Al actualmente investigadas [20],[24],[41],[64],[157], por lo tanto alcanzar o superar estos valores puede considerarse un gran desafío. En la Figura puede verse también que al aumentar ligeramente el Al y bajar el Ti (Fe-23Al-8,5Ti) la curva de tensión de fluencia cae considerablemente debajo de los 600 °C.

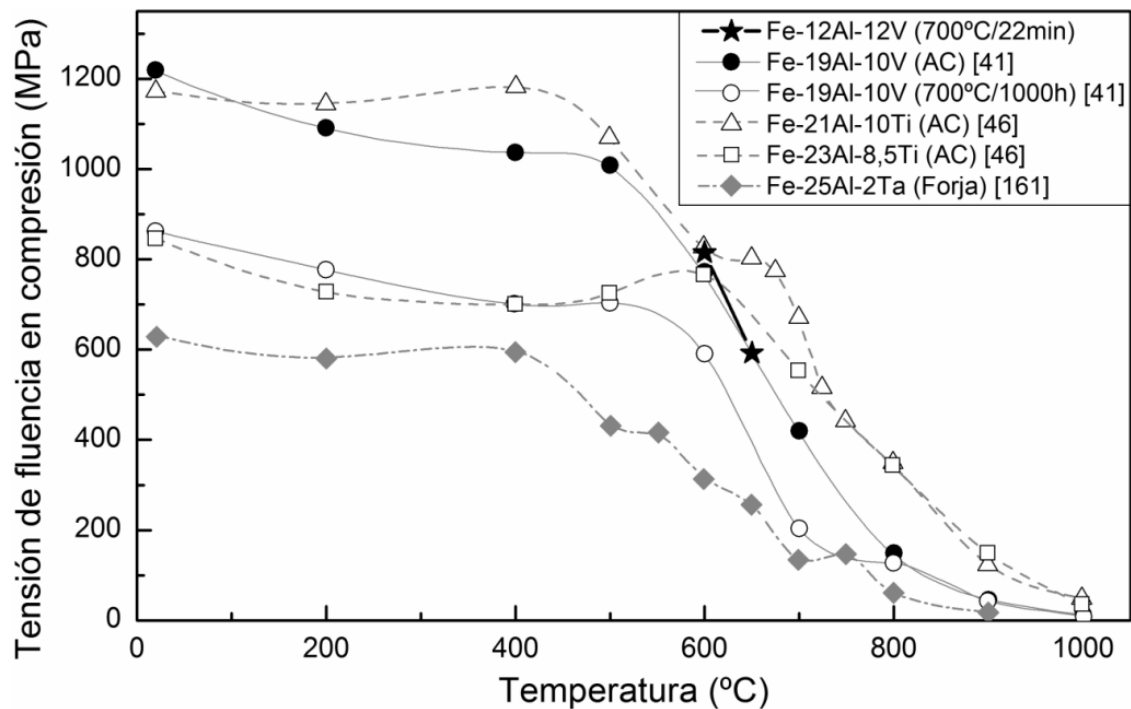


Figura 4.17 Tensión de fluencia en compresión. Medición en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ y datos extraídos de las referencias [41],[46],[161] en condiciones de ensayo $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

La aleación Fe-19Al-10V publicada en el presente año por [41], en la cual estudian las propiedades mecánicas, se aproxima mucho a las composiciones que venimos trabajando desde la publicación [39], por lo tanto es un artículo que permite complementar los trabajos aquí presentados. En la Figura 4.17 se observa que los dos valores medidos en el presente trabajo prácticamente se superponen a los de la aleación Fe-19Al-10V (AC), lo cual es esperable ya que el tamaño de precipitado que informan es del orden de 30 nm, muy próximo a los 22 nm que posee la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ en su máximo valor de endurecimiento (700 °C/22min). Los autores ensayaron adicionalmente la misma aleación con un envejecimiento de

700 °C por 1000 h y puede verse en la Figura 4.17 como cae la tensión de fluencia. Este efecto es debido al sobre envejecimiento de la aleación (ver Sección 4.1.3) el cual produjo un engrosamiento de los precipitados a tamaños entre 200 y 500 nm según lo reportado. Aplicando el mismo sobre envejecimiento a la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ probablemente la curva de fluencia no disminuya tanto ya que el tamaño promedio de precipitados obtenido a 700 °C por 1000 h es de 141 nm según la Figura 4.5. Una característica adicionalmente alentadora en el desarrollo de estas aleaciones, es la comparación de la resistencia a la termofluencia medida por Senčerkova y co. [41] sobre la aleación Fe-19Al-10V en estado AC y con el sobre envejecimiento mencionado, ya que solamente fue detectada una caída leve en esta propiedad (5 a 10 Mpa). Por lo tanto es de esperarse que un sobre envejecimiento impacte mucho más fuertemente en la tensión de fluencia que en la resistencia a la termofluencia.

Ensayos de Impacto

Las probetas destinadas a los ensayos de impacto fueron previamente laminadas en caliente y luego solubilizadas y envejecidas al vacío. En la Figura 4.18 se muestra la microestructura de granos obtenida en la laminación y luego del tratamiento térmico. El espesor de las muestras es de 2,5 mm y la dirección de observación respecto a la laminación es la transversal. De las Figura 4.18a y b se observan similares tamaños de grano (700 μm aproximadamente). El corto tiempo de permanencia en el tratamiento térmico difícilmente produzca un crecimiento de grano detectable, ya que los granos luego de la laminación fueron totalmente recrystalizados y alcanzaron un tamaño muy grande. Las diferencias que puedan identificarse en las imágenes presentadas simplemente responden a que fueron extraídas de muestras diferentes.



Figura 4.18 Micrografías ópticas. **a)** Botón laminado en caliente, **b)** Probeta Charpy.

El ensayo Charpy fue realizado con un dispositivo de calentamiento detallado en el Apéndice y en el cual es necesario hacer una calibración térmica cada vez que se utiliza un material nuevo. La calibración consiste en la cuantificación de las temperaturas obtenidas a lo largo de la probeta (x) a diferentes temperaturas de control (T_c), Figura 4.19a. La T_c

corresponde a la seleccionada en el sistema de control de temperaturas y utiliza un único termopar. Una vez caracterizado el perfil térmico obtenido a lo largo de la probeta para diferentes temperaturas de control; es posible determinar en cada caso el Intervalo de temperaturas obtenido dentro del volumen donde se produce el proceso plástico de fractura, para una T_c ubicada en $x=3$ mm, Figura 4.19b. Se considera que el proceso plástico de fractura se extiende desde el centro de la entalla ($x=0$) hacia sus extremos en una distancia de $x=2,5$ mm. Por lo tanto, para el material, dimensiones de probeta y sistema de calentamiento utilizado, de la Figura 4.19b se obtiene la expresión que relaciona la temperatura obtenida en la zona de propagación de la fisura, con su intervalo de confianza para un termopar destinado al control de temperatura ubicado en $x=3$ mm. Mayores detalles del método de calibración del ensayo se presentan en el Apéndice, Sección 6.5.1.

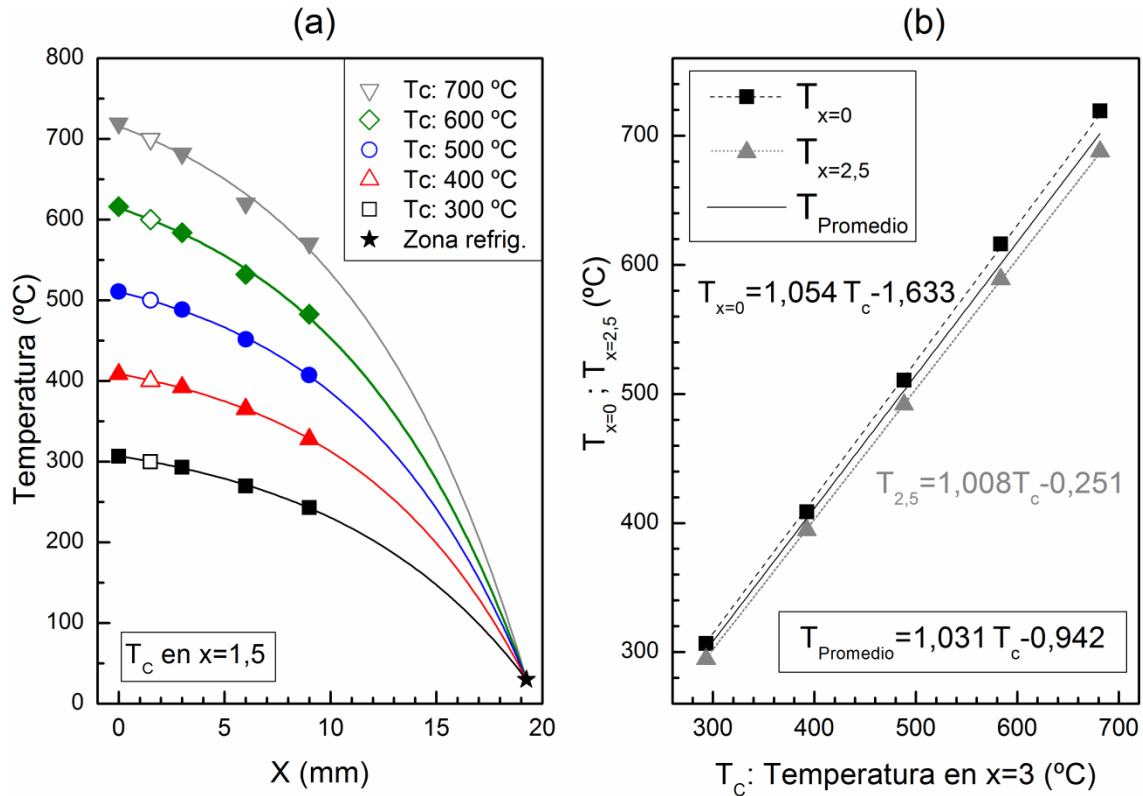


Figura 4.19 Calibración del accesorio de calentamiento para la máquina Charpy. **a)** Temperaturas a lo largo (x) de la probeta (entalla en $x=0$). **b)** Relación entre temperatura de control (T_c) y temperatura en la zona de propagación de fisuras ($0 \leq x \leq 2,5$ mm).

En la Figura 4.20 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de impacto. La temperatura BDTT fue registrada a 617 °C. Al observar la superficie de fractura en la Figura 4.21, se logra confirmar esta transición dúctil-frágil. Las dos probetas ensayadas por debajo de 617 °C no presentaron deformaciones en la periferia de la probeta, es decir que su sección rectangular permaneció intacta y por el contrario, en las dos probetas ensayadas a mayor temperatura se observa su perímetro altamente deformado (laterales cóncavos y base convexa). Analizando a mayores aumentos Figura 4.22, se encuentra que los granos fracturados de forma frágil poseen planos lisos y brillantes, en cambio en la rotura dúctil se encuentran superficies curvas y opacas características de una alta deformación. Los colores observados en las superficies de fractura fueron producto de la oxidación en alta temperatura.

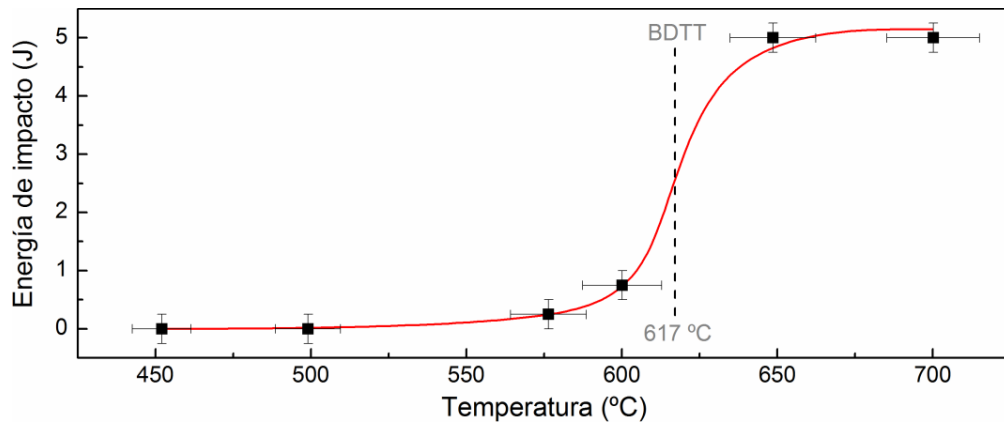


Figura 4.20 Ensayos de impacto en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$.

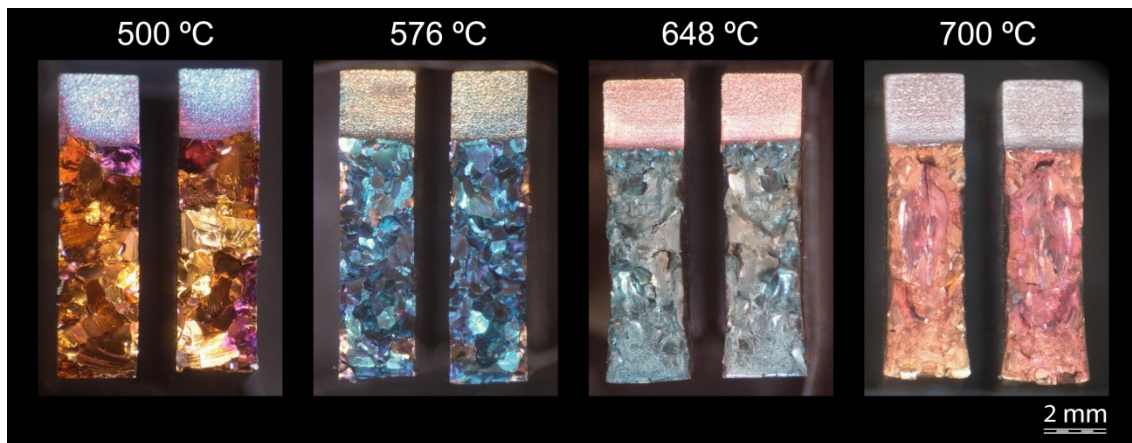


Figura 4.21 Fotografías con lupa de la superficie de fractura en probetas ensayadas por Charpy.

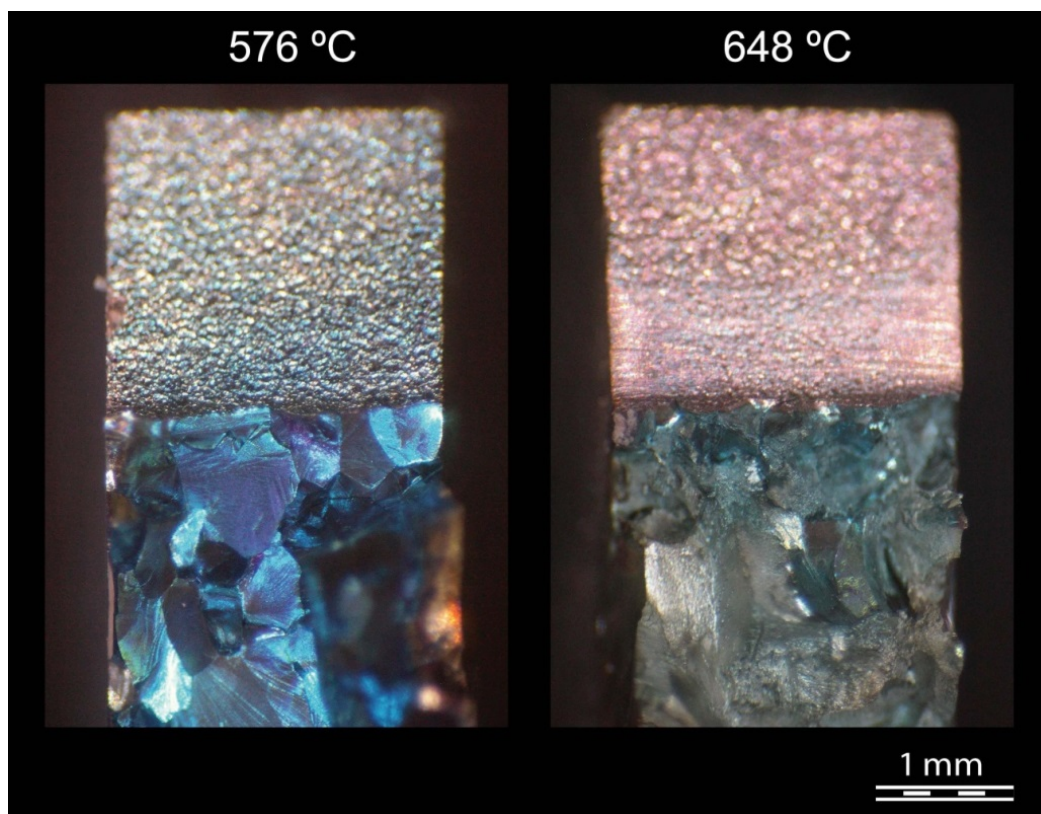


Figura 4.22 Fotografías comparativas de las roturas granulares frágil (576 °C) y dúctil (648 °C).

La BDTT medida para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ (617 °C) es inferior que la registrada en la aleación $\text{Fe}_{68,5}\text{Al}_{23}\text{Ti}_{8,5}$ ($\text{A2}+\text{L2}_1$), la cual se encuentran a 930 °C [64]. Por lo tanto la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ presenta una ventaja importante frente a las aleaciones Fe-Al-Ti. Sin embargo, la BDTT hallada es elevada al compararla con la máxima temperatura de aplicación de la aleación, es decir hasta donde el campo $\text{A2}+\text{L2}_1$ es estable (medición por DSC ≈ 744 °C). Por lo tanto, se deben buscar los métodos para lograr reducirla lo más posible. En el presente trabajo no se trabajó sobre la microestructura para modificar la BDTT, únicamente fue caracterizada experimentalmente y a continuación se interpretará su resultado en base a las teorías conocidas que la vinculan con el tamaño de grano.

Como fue mencionado previamente en la Sección 1.3.1, la BDTT de la solución sólida α -Fe es desplazada por los elementos Al y V. Obteniéndose un máximo incremento en el valor de 140 °C para un 18 %at. de Al y para el vanadio se observó una menor influencia en la traslación de la BDTT [62-63]. Debido a que los contenidos de Al y V en solución sólida de la matriz (A2) para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ es para ambos elementos del orden de 8 %at. (ver Tabla 4.1), el valor elevado medido de la BDTT (617 °C) no puede ser adjudicado al agregado de los elementos Al y V en la matriz ferrítica. Una explicación de este gran incremento en la BDTT puede deducirse en base al diagrama de Yoffee (Figura 1.9). Para esto, nos tomaremos la licencia de suponer que la tensión de fractura por clivaje (σ_c) no es modificada por los elementos de la solución sólida ni por el agregado de precipitados, a su vez es conocido que la σ_c no es modificada por la temperatura. Por el contrario, podemos afirmar que la tensión de tracción en la punta de la fisura (σ_T), la cual es proporcional a la tensión de fluencia (σ_y) es elevada muy fuertemente por la inserción de los precipitados L2_1 . Esta última afirmación se basa en que las tensiones de fluencia para soluciones sólidas binarias de $\alpha\text{-Fe(Al)}$ ($8 \leq \text{Al \%at.} \leq 17$) se encuentran entre 100 y 150 MPa (Ensayos de compresión en [62]) y en base a las mediciones realizadas, la tensión de fluencia a 617 °C debe estar aproximadamente a 700 MPa (Figura 4.15). Despreciaremos en este análisis las soluciones sólidas de $\alpha\text{-Fe(V)}$ ya que no hallamos en la bibliografía ensayos a tan altas temperaturas, y para ensayos a temperaturas cercanas a la ambiental las soluciones sólidas de V poseen valores inferiores a las de Al [63]. Por lo tanto, la elevación de la BDTT por incremento en la tensión de fluencia de los precipitados puede apreciarse esquemáticamente en el diagrama de Yoffee (corrimiento del punto ① al ②) Figura 4.23.

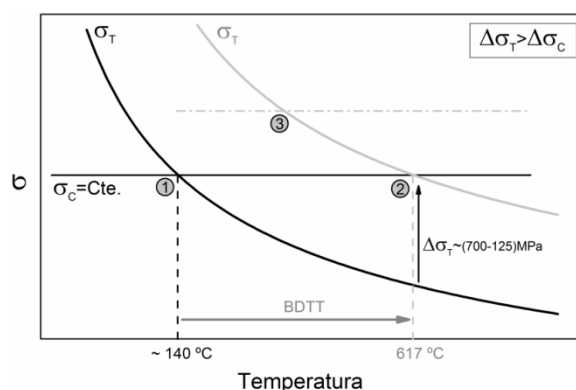


Figura 4.23 Diagrama esquemático de Yoffee. La BDTT ① corresponde a una solución sólida $\alpha\text{-Fe(18\%Al)}$. El incremento de la BDTT hasta el punto ② es el producido por la inserción de precipitados que elevan principalmente la tensión de fluencia (aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$). La BDTT ③ representa el desafío tecnológico a ser buscado a futuro (aumento de la tensión de fractura por clivaje σ_c).

El desafío tecnológico futuro de la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$, residirá en la disminución de la BDTT. En base al análisis previo, puede deducirse que este objetivo puede alcanzarse si es incrementada la tensión σ_c (fractura por clivaje). Sobre el diagrama de Yoffee de la Figura 4.23, esto corresponde a una BDTT ubicada en el punto ③. Una posible alternativa podría ser mediante el refinamiento de grano. Aunque solamente es válida si se cumple que el $\Delta\sigma_T < \Delta\sigma_c$ (ver ejemplo en Figura 1.9). El inconveniente del refinamiento de grano es que produce un incremento adicional en la tensión de fluencia y en consecuencia también de la σ_T , efecto que va en contra de la disminución de la BDTT. Pero, en base a trabajos experimentales en varios materiales, incluyendo los aceros ferríticos, la reducción del tamaño de grano redujo la BDTT [75-[77],[162-166], es decir que para estos ejemplos se cumplió que $\Delta\sigma_T < \Delta\sigma_c$. Como fue mencionado en la Sección 1.3.3, el control de la textura al refinar el grano será primordial para reducir la BDTT, los planos de clivaje (para el $\alpha\text{-Fe}$ estos son los $\{100\}$) deben tener una distribución lo más azarosa posible para incrementar la tensión σ_c .

4.1.6 Recristalización dinámica

El objetivo aquí buscado es hallar las condiciones adecuadas de fabricación para producir un refinamiento de grano. Estos parámetros son necesarios para diseñar las primeras etapas de fabricación de la aleación y permitirán optimizar las propiedades mecánicas de la misma.

Se realizaron ensayos de compresión a 900 °C y altas velocidades de deformación. Los ensayos fueron planificados dentro del campo monofásico A2, y se exploraron 3 velocidades diferentes de deformación. Las probetas fueron extraídas del lingote fundido por inducción (H2) y se ensayaron sin ningún tratamiento previo de acondicionamiento (Figura 3.1).

En la Figura 4.24 se muestran las curvas de tensión-deformación obtenidas. Estos resultados indican una gran diferencia entre la curva medida a $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$ y las otras dos mediciones a mayores velocidades de deformación. El aumento de la tensión de fluencia al incrementar la velocidad de deformación es un efecto esperado [158], pero la gran diferencia entre 1 s^{-1} y 30 s^{-1} es un indicio que entre ambas condiciones hay un cambio en los mecanismos térmicamente activados actuantes. A su vez las dos velocidades de deformación mayores, mostraron en las curvas de tensión-deformación un comportamiento sinusoidal. Este efecto es característico de la recristalización dinámica y puede ser apreciable según sean las condiciones de temperatura y velocidades de deformación utilizadas [104], [167]. El comportamiento sinusoidal reduce su amplitud al incrementar la deformación hasta que desaparece totalmente y a partir de allí el flujo de material se produce a una tensión constante. Cuando se alcanza un período de deformación a tensión constante se lo denomina estado estacionario y es donde los mecanismos de restauración igualan al endurecimiento [168]. Para las tres velocidades de deformación ensayadas únicamente se alcanzó el estado estacionario a 1 s^{-1} (Figura 4.24).

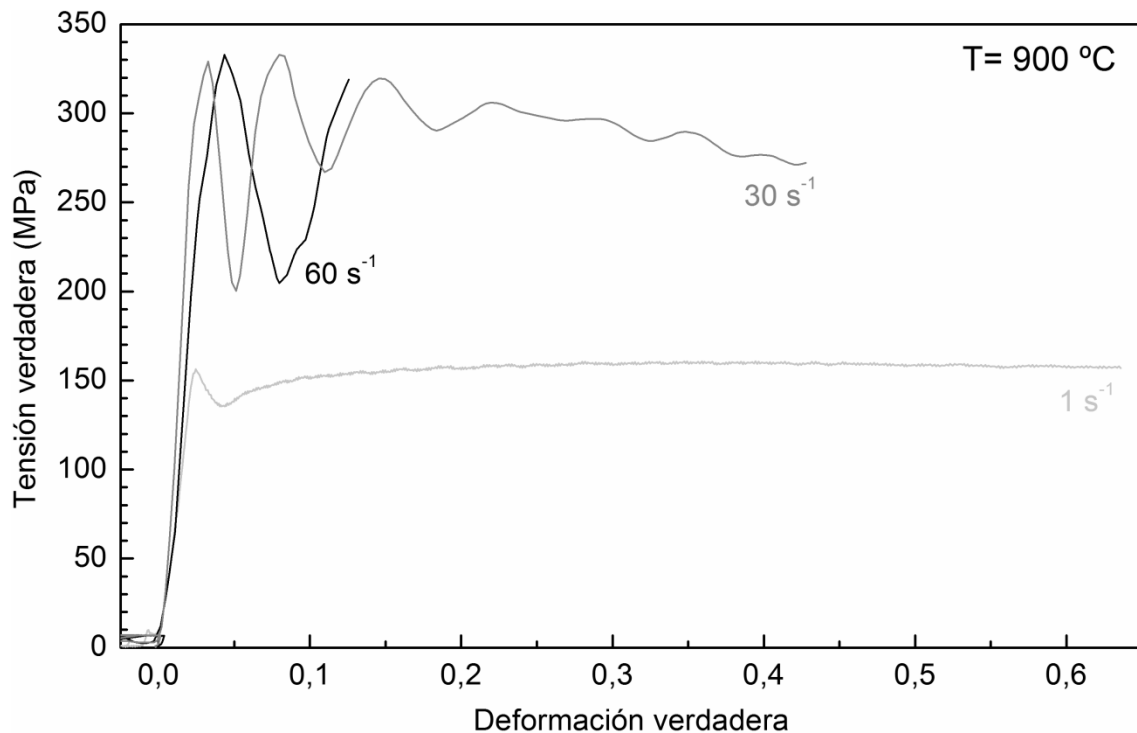


Figura 4.24 Ensayos de compresión a diferentes velocidades, en el campo A2 ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Analizando el comportamiento mostrado en las curvas de compresión en caliente junto con trabajos de otros autores en materiales similares identificamos, a continuación; cuales son los mecanismos de restauración térmicamente activados que intervienen en los tres ensayos realizados. En primer lugar se debe remarcar que la aleación en estudio (matriz α -Fe) posee una alta energía de fallas de apilamiento, lo cual favorece al deslizamiento cruzado de las dislocaciones [169]. Este efecto favorece la recuperación dinámica y dificulta el crecimiento de granos según la teoría clásica de nucleación [106]. Si ubicamos las tres condiciones de ensayo sobre un mapa de velocidad de deformación-temperatura realizado por [170] para la aleación Fe-15,3%Al (fase A2), encontraremos que nuestro cambio de comportamiento entre 1 s^{-1} y 30 s^{-1} coincide con el límite registrado en el mapa (Figura 4.25). Para una dada temperatura, el límite mencionado separa en función de la velocidad de deformación en dos tipos de mecanismos de restauración diferentes; el mecanismo de recrystalización dinámica discontinua (DDRX) para altas velocidades y el mecanismo de recrystalización dinámica continua (CDRX) a menores velocidades. En la Figura 4.25 puede verse que debido a la menor cantidad de velocidades de deformación ensayadas para nuestra aleación, el límite entre estos mecanismos no está tan acotado como el registrado por [170], por lo tanto queda la incógnita si este límite en nuestra aleación ternaria se mantiene ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $1,5\text{ s}^{-1}$) o es elevado un poco hasta velocidades por debajo de 30 s^{-1} . Los dos procesos de recrystalización dinámica fueron explicados anteriormente en la introducción, pero lo que es importante analizar en esta sección son las microestructuras resultantes que obtendremos según las condiciones de procesamiento en caliente de la aleación. Si el proceso es realizado bajo un mecanismo de CDRX se tendrá probablemente una microestructura homogénea de granos recrystalizados y en su interior quedarán presentes límites de bajo ángulo. Si en cambio el procesamiento es realizado en la zona de DDRX, nuclearán y crecerán granos recrystalizados totalmente recuperados, pero la microestructura será heterogénea y quedarán granos previos de gran

tamaño y con una acumulación alta de energía de deformación. Esta suposición es basada en los resultados obtenidos en [170-171] y suponiendo que el procesamiento de la aleación es realizado con una gran deformación específica, por encima de $\epsilon = 2$. Por lo tanto si se busca una microestructura refinada y homogénea es conveniente no superar la velocidad de deformación de 1 s^{-1} para la temperatura de $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Exactamente este mismo límite de velocidad a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ recomiendan en [171] para la aleación Fe-16%Al-5%Cr-1%Mo (% at.), la cual es una solución sólida A2.

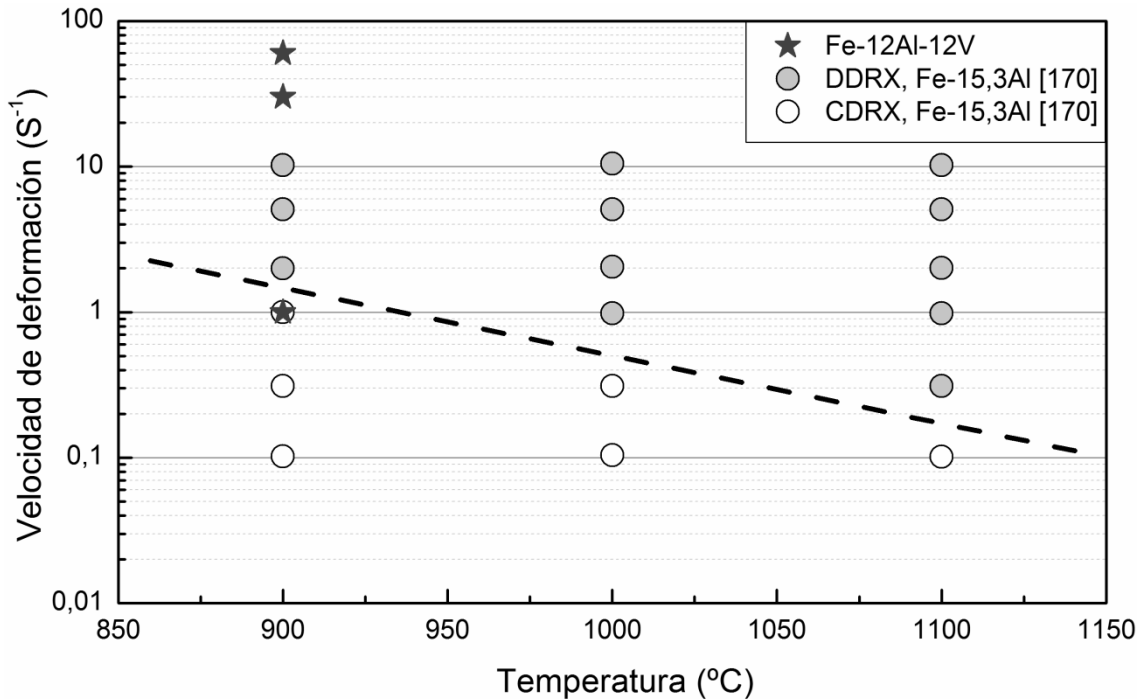


Figura 4.25 Mapa de velocidad de deformación-Temperatura de ref. [170], la línea punteada indica el límite de dominios de DDRX y CDRX obtenido para la aleación Fe-15,3%Al (% at.). Sobre el gráfico se agregaron las 3 condiciones medidas en el presente trabajo.

Es muy conocida la dificultad de discernir entre subgranos y granos recristalizados por medio de microscopía óptica en procesos de deformación en caliente de α -Fe (A2) [172-173]. Para lograr identificar claramente estas dos microestructuras, es necesario aplicar técnicas capaces de medir la desorientación cristalina entre granos adyacentes, ya que los límites de subgranos poseen una baja desorientación cristalina y los bordes de granos recristalizados una alta desorientación cristalina. En la Figura 4.26 se muestran las micrografías ópticas para las tres muestras deformadas a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La observación fue realizada en un corte transversal y en el centro de las probetas. Los nuevos bordes de grano se revelan con mayor dificultad que los granos previos ya que los previos se encuentran decorados por carburos. Un sobre ataque permite detectar una diferencia de topografía entre los granos vecinos. En las Figura 4.26b y c, se observan las diferentes topografías entre granos, en cambio en la Figura 4.26a la estructura de subgranos es revelada con topografía tipo escamas. Esto es consistente con la suposición de mecanismos de DRX diferentes entre 1 s^{-1} y 30 s^{-1} para una temperatura de deformación de $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$. En base a estas observaciones microscópicas no es posible cuantificar un tamaño de subgrano en la probeta de 1 s^{-1} , y para las dos probetas ensayadas a mayor velocidad de deformación se detectan tamaños de grano recristalizado similar del orden de $6 \pm 3,5 \text{ }\mu\text{m}$. De la

referencia [171] se extrajo un mapa de tamaño de grano recrystalizado para la aleación base Fe-16%Al (solución sólida α -Fe) y se agregó el tamaño de grano medido en nuestro caso a altas velocidades de deformación. El valor medido en nuestro caso pareciera ajustarse adecuadamente a las tendencias que registraron en [171]. Si bien los autores obtienen un tamaño muy fino de recrystalizado a menor temperatura y altas velocidades de deformación, la estructura no les recrystaliza totalmente y obtienen grandes heterogeneidades.

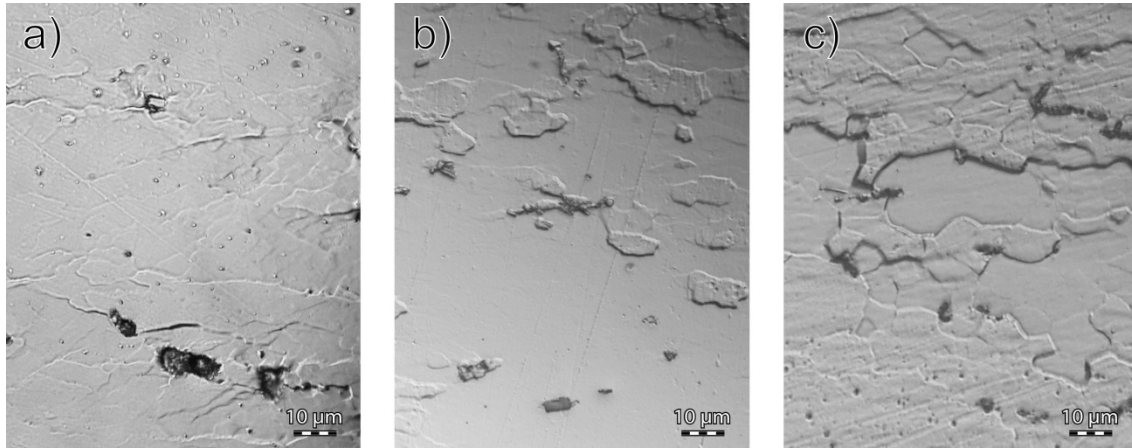


Figura 4.26 Micrografías ópticas tomadas en el centro de las probetas deformadas por compresión a 900 °C y velocidades de: **a)** 1 s^{-1} , **b)** 30 s^{-1} y **c)** 60 s^{-1} .

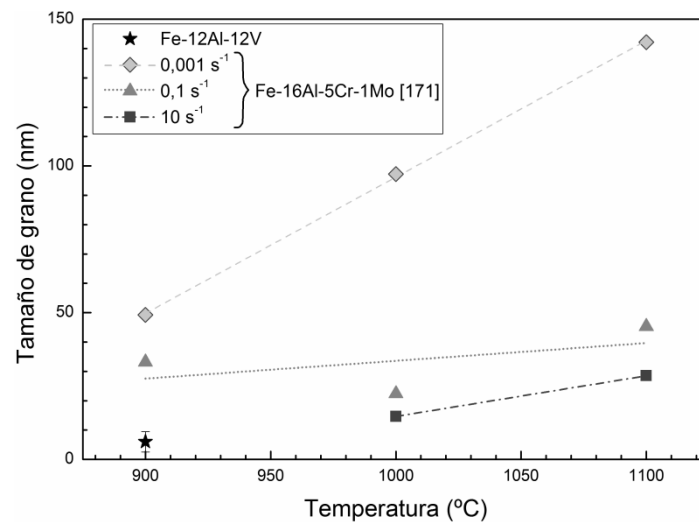


Figura 4.27 Tamaño de grano recrystalizado en función de la temperatura. Solución sólida base Fe-16%Al (% at.) de referencia [171] y valor medido en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ a 30 s^{-1} y 60 s^{-1} .

Tal como fue mencionado, el adecuado estudio de una microestructura de recrystalización debería ser realizado por una técnica que detecte la desorientación cristalina entre granos o subgranos vecinos. Debido a que en el presente trabajo no fue utilizada una técnica con estas características, compararemos nuestros resultados con otro trabajo donde sí se utilizan estas técnicas y con el que pueden ser complementadas las condiciones de deformación. En la Figura 4.28 se observa una imagen tomada por difracción de electrones retrodifundidos (EBSD) en [174] sobre un lingote fundido de igual aleación y método que en el presente trabajo y el cual fue laminado a 900 °C, 30 s^{-1} y $\epsilon=1$. La imagen presenta una gran heterogeneidad de tamaños de grano. Las zonas de grano fino, las cuales se ubican en las

proximidades de los rodillos laminadores (arriba y abajo) fueron totalmente recrystalizadas. En cambio en la zona central los grandes granos columnares previos presentan en su interior una fina estructura subgranular. Posiblemente a deformaciones de laminación mayores, en la zona central de la pieza, los bordes de bajo ángulo (bordes de subgrano) podrían acumularse para dar lugar a bordes de alto ángulo (bordes de grano) y así alcanzar una CDRX completa. Aunque esta hipótesis es inviable industrialmente ya que el espesor laminado en este caso es muy fino (3 mm) para ser reducido aún más por laminación en caliente y tampoco puede partirse de espesores iniciales mayores ya que de forma opuesta a lo buscado se estaría reduciendo la velocidad de deformación (ver ecuación (3.2)).

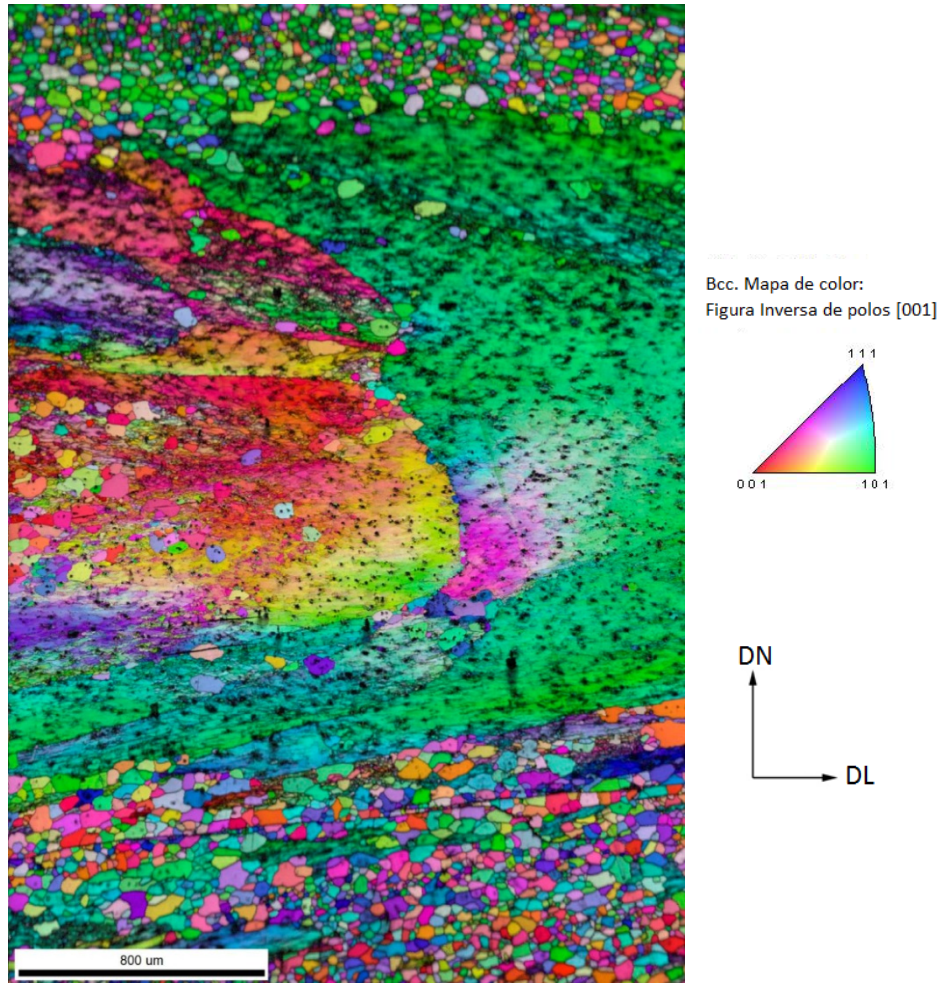


Figura 4.28 Micrografía SEM con detector de EBSD. Aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ laminada a 900 °C, 30 s^{-1} y $\epsilon=1$, orientación preferencial de granos columnares $\{100\}$ en la dirección normal a laminación (DN), (DL=Dirección de laminación). Extraída de la referencia [174].

Utilizando los resultados de compresión en caliente y el análisis de laminación, es posible definir las condiciones óptimas para diseñar un proceso de refinamiento de la microestructura de fundición en la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$. La temperatura de deformación en caliente debe ser la menor posible para obtener un tamaño de grano de recrystalización pequeño (Figura 4.27), a su vez debe ser deformada en el campo monofásico A2, por lo tanto utilizar una temperatura de 900 °C permite ubicarse a una distancia prudencial de la transformación de fase B2 ($T= 812$ °C, Figura 4.1). La velocidad de deformación debe ser la mayor posible y debe garantizar una homogeneidad microestructural, por lo tanto debe

utilizarse un proceso de refinamiento de CDRX. Para 900 °C la velocidad de deformación recomendada sería de $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$ (Figura 4.25). La deformación aplicada es también un parámetro importante para obtener una recrystalización completa. El ensayo de compresión a 900 °C y velocidad de 1 s^{-1} pareciera estar lejos de una recrystalización completa para una deformación verdadera de 0,6 (Figura 4.26a). Para una aleación Fe-15,3%Al (%at.) de solución sólida A2, según la referencia [170] la microestructura de partida es borrada completamente por nuevos granos recrystalizados (CDRX) a una deformación verdadera de $\epsilon=5$ (1000 °C y $0,1 \text{ s}^{-1}$). A menor deformación; $\epsilon=2$ (1000 °C y $0,1 \text{ s}^{-1}$) los autores observan aproximadamente un 50% de recrystalización. Por lo tanto para reproducir todas estas condiciones de trabajado de la aleación en caliente, es necesario aplicar un proceso de forjado en lugar de un laminado.

4.2 ADICIÓN DE Ti

Previamente en la Sección 4.1 se trató la aleación ternaria Fe₇₆Al₁₂V₁₂. En la presente sección se adiciona titanio como cuarto aleante y se estudia la influencia en: la morfología de precipitados, cinética de engrosamiento, temperaturas de transformación de fases, desajuste de red entre precipitado-matriz y endurecimiento por precipitación. En la aleación ternaria se obtuvo el máximo endurecimiento a 700 °C con un envejecimiento de 22 minutos. Estas condiciones de envejecimiento térmico fueron seleccionadas para los estudios comparativos en las aleaciones cuaternarias (Fe-Al-V-Ti).

Se fabricaron 5 aleaciones en las cuales el contenido de Ti va incrementándose y reemplazando al porcentaje de vanadio hasta un máximo de 3 % atómico. En la Tabla 4.6 se muestran las composiciones químicas de las aleaciones medidas por EPMA.

Tabla 4.6 Medición de composición química por EPMA sobre aleaciones homogeneizadas.

Aleación	Fe (%at.)	Al (%at.)	V (%at.)	Ti (%at.)
76Fe-12Al-12V	75,83 ±0,18	11,89 ±0,15	12,28 ±0,13	-
76Fe-12Al-11.5V-0.5Ti	75,63 ±0,20	11,98 ±0,13	11,90 ±0,14	0,50 ±0,02
76Fe-12Al-11V-1Ti	75,30 ±0,18	12,42 ±0,12	11,26 ±0,11	1,02 ±0,02
76Fe-12Al-10.5V-1.5Ti	75,33 ±0,20	12,35 ±0,15	10,76 ±0,13	1,56 ±0,10
76Fe-12Al-10V-2Ti	75,24 ±0,20	12,38 ±0,16	10,30 ±0,12	2,07 ±0,04
76Fe-12Al-9V-3Ti	75,25 ±0,14	12,28 ±0,09	9,33 ±0,10	3,15 ±0,04

4.2.1 Microestructura y transformaciones de fase

Como fue mencionado anteriormente, el envejecimiento aplicado fue de 22 minutos a 700 °C con un previo estadio en un campo monofásico de alta temperatura donde se disuelve la fase L₂₁ (Sección 3.2.6). Este proceso de envejecimiento produjo en la aleación sin Ti una precipitación L₂₁ de radio promedio 11 nm (Sección 4.1.3).

En la Figura 4.29 se muestran las imágenes de Campo oscuro de TEM sobre las seis aleaciones con tratamiento térmico de envejecimiento. La microestructura bifásica de precipitados L₂₁ y matriz A2 fue mantenida para las adiciones de Ti utilizadas, según las observaciones de TEM. El primer cambio obtenido al agregar Ti es en la morfología de los

precipitados $L2_1$. Al incrementar el contenido de Ti la morfología esférica tiende a ser cúbica. En trabajos anteriores con aleaciones ternarias Fe-Al-Ti fueron observados precipitados $L2_1$ de morfología cúbica sobre una matriz A2 [38],[68], por lo tanto es predecible hallar en los precipitados una pérdida progresiva de la morfología esférica al incrementar el contenido de Ti. Es necesario remarcar, que la pérdida de la forma esférica se encuentra relacionada fuertemente con el incremento del desajuste de red cristalina precipitado-matriz [175-176]. El segundo cambio, es el incremento del tamaño de los precipitados $L2_1$. En la Figura 4.30 se muestra la tendencia creciente. Para contenidos de Ti entre $1 < X < 1,5$ (Figura 4.30), se observa una discontinuidad en la tendencia creciente del tamaño de precipitados. Al final de la Sección 4.2.2, se justificará este comportamiento particular analizando algunas variables que son modificadas con el agregado de Ti y que influyen en la cinética de engrosamiento a 700 °C.

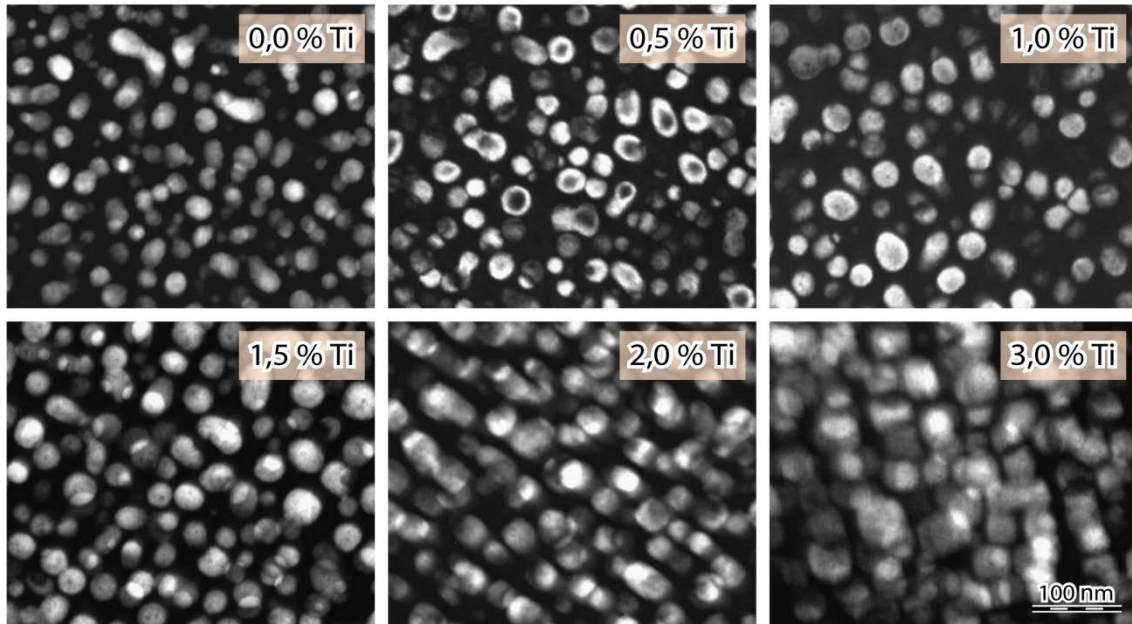


Figura 4.29 Micrografías de TEM, campos oscuros $L2_1$ (la matriz A2 es mostrada de color negro).

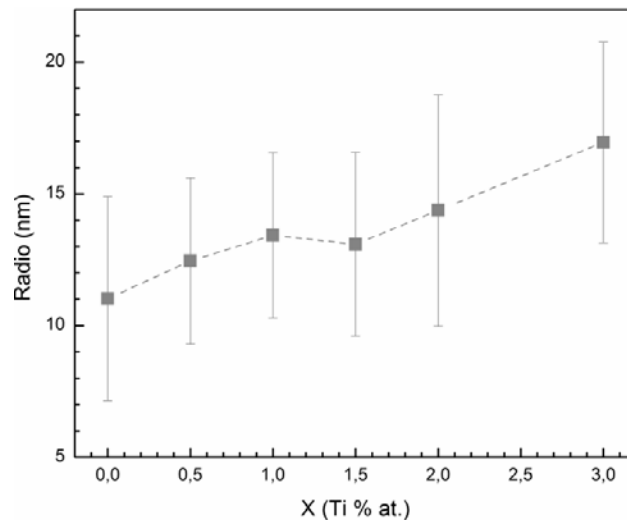


Figura 4.30 Radio promedio de precipitados $L2_1$ en aleaciones $Fe_{76}Al_{12}V_{(12-X)}Ti_X$, envejecidas 22 minutos a 700 °C. Las barras de error, representan la distribución de tamaños calculadas como el desvío estándar.

Las transformaciones de fases de las aleaciones fueron medidas por DSC. El ciclo térmico es mostrado en la Figura 3.16. Partiendo desde una temperatura de 1100 °C donde se tiene una única fase A2, se registra la señal del DSC durante el enfriamiento hasta llegar a 550 °C, cruzando en el trayecto las tres temperaturas de transformación de fases. Luego se realiza la medición en calentamiento, atravesando las transformaciones de fase en sentido contrario. En la Figura 4.31 se presentan las mediciones obtenidas por DSC. La transformación de segundo orden A2-B2 prácticamente no es detectable en la medición de enfriamiento y en el calentamiento se ve claramente una elevación de la señal (marcada con una línea punteada en la Figura 4.31b). La temperatura intermedia de transformación de fases (B2+L2₁)/B2 registrada en el enfriamiento se encontró entre 5 y 12 °C por debajo que las registradas en calentamiento. La ocurrencia de la transformación de fase a una temperatura menor que la de equilibrio es característica de las transformaciones de primer orden [177]. La temperatura de transformación de fases (A2+L2₁)/(B2+L2₁) registrada en enfriamiento y en calentamiento son prácticamente iguales.

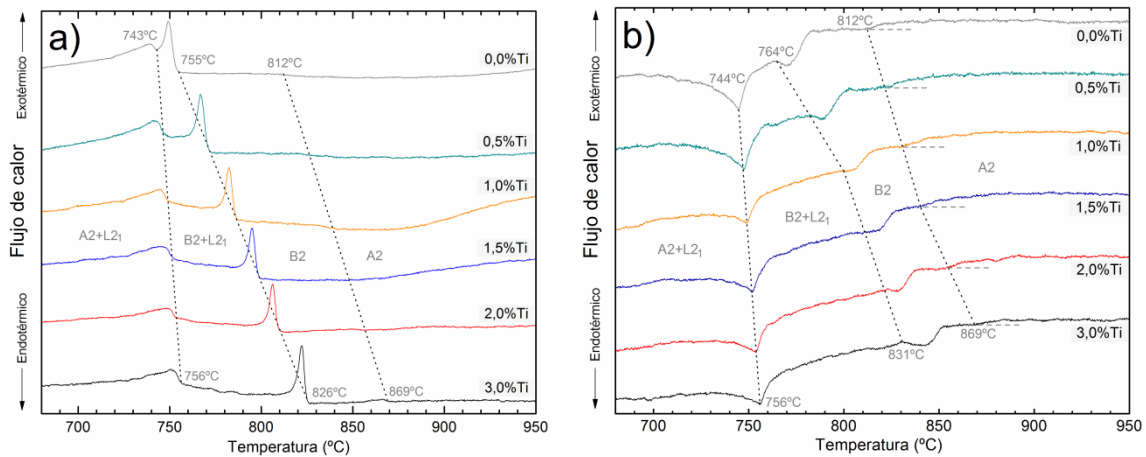


Figura 4.31 DSC en: **a)** Enfriamiento, **b)** Calentamiento. Las líneas punteadas indican las temperaturas de transformación de fases.

En la Figura 4.32 se presentan las temperaturas de transformación de fases medidas en calentamiento por DSC en función del porcentaje de Ti. El efecto obtenido al reemplazar progresivamente el contenido de V por Ti es la elevación de las 3 temperaturas de transformación de fases, aunque para la transformación de menor temperatura el efecto es más leve.

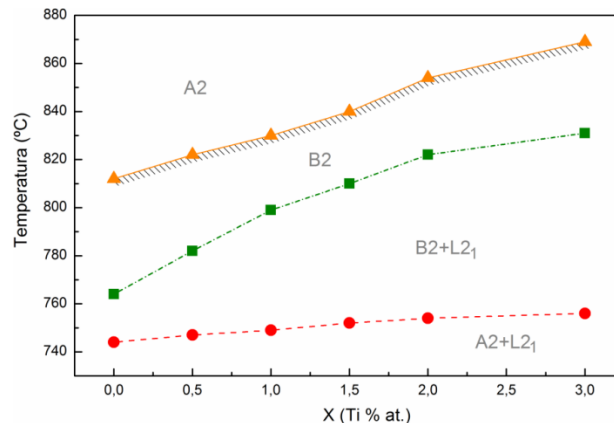


Figura 4.32 Transformaciones de fase en aleaciones Fe₇₆Al₁₂V_(12-x)Ti_x medidas por DSC en calentamiento. La línea rayada indica la transformación de segundo orden.

4.2.2 Desajuste de red precipitado-matriz

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones en estudio poseen a temperatura ambiente un campo de dos fases A2+L2₁. El precipitado ordenado L2₁ (Fe₂VAI) posee aproximadamente el doble del parámetro de red que la fase matriz α -Fe (A2) [37], (ver Figura 1.2). Hasta el momento no fue cuantificado el grado de coherencia que puede alcanzarse entre las fases A2/L2₁ del sistema Fe-Al-V, aunque es esperable que la coherencia sea elevada si se comparan los parámetros de red medidos entre aleaciones monofásicas de forma aislada ($a_{L21} \approx 2 \cdot a_{A2}$) [178-182]. En la Figura 4.33a se muestra una imagen de campo oscuro de TEM medida por Difracción de Área Selecta (SAD), en una muestra de Fe₇₆Al₁₂V₁₂ envejecida 20 horas a 700 °C. En la imagen se recuadró con línea punteada una zona de interfaz entre un precipitado L2₁ y la matriz A2. La zona marcada fue observada por HR-TEM en campo claro y sobre la misma se realizó la Transformada Rápida de Fourier (FFT) para distinguir únicamente el espaciado entre planos (010), ver líneas en la Figura 4.33b. Sobre la imagen se marcaron con símbolos “⊥” a los planos extra, en estos puntos las líneas de dislocación se ubican perpendicularmente a la imagen. Esta imagen permite ver la elevada coherencia entre fases, al observar la continuidad que tienen los planos del precipitado con la matriz. Se debe aclarar que para el precipitado los planos observados corresponden a los (020) y para la matriz a los (010). En el plano de observación utilizado no se encontraron dislocaciones dentro del precipitado L2₁. La imagen de HR-TEM es presentada únicamente para observar cualitativamente la coherencia entre fases y no se utilizó cuantitativamente debido a que resultados erróneos pueden ser obtenidos por diversos factores como: leve desorientación entre el plano de observación y el cristal, defectos en la calibración de la escala, baja representación estadística por ser un único plano de observación y en una única zona de la muestra, complejidad de medir distancias interplanares en zonas con dislocaciones, etc.

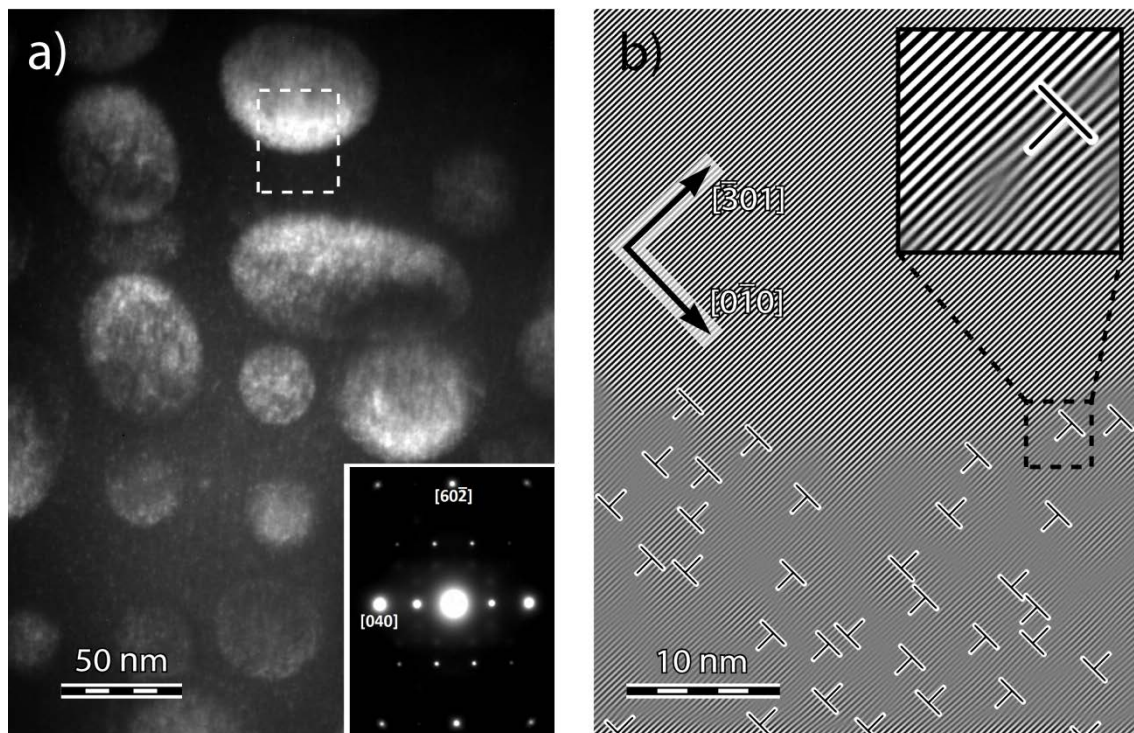


Figura 4.33 **a)** Campo oscuro [020] y SAD (103). En línea punteada se indica la zona observada en la figura b. **b)** Imagen de HR-TEM procesada por FFT y detalle ampliado de un plano extra con su símbolo indicativo.

Los valores reportados del parámetro de red del intermetálico $L2_1$ de composición estequiométrica Fe_2VAl tienen valores del orden de 0,5763 nm [178-181]. Utilizando la expresión lineal para obtener el parámetro de red de la solución sólida α -Fe según el contenido atómico de Al, $a(X [Al\%at.])=0,28663+0,0001635X$ [182], se obtiene un valor de 0,2882 nm para un 9,4 % at. de Al. El contenido de Al utilizado, es el correspondiente a la fase matriz (solución sólida α -Fe) de la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ según el diagrama de equilibrio de fases para 700 °C (temperatura de envejecimiento) [39]. Según estos valores reportados de parámetro de red se puede hacer un primer cálculo estimativo donde el parámetro de red del precipitado $L2_1$ es 1,9996 veces el de la fase matriz A2 para la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$. En esta aproximación no se tiene en cuenta el corrimiento de composición del intermetálico ni el contenido de V en la fase matriz. A continuación se analizan las mediciones experimentales por XRD de los parámetros de red de ambas fases en las 6 aleaciones fabricadas.

La fase ordenada $L2_1$ es una super-red de la fase desordenada A2 y la gran similitud entre sus parámetros de red producen una superposición en sus patrones de XRD. El patrón de la fase $L2_1$ posee todos los picos de la A2 y los picos adicionales son de una intensidad menor, especialmente en las aleaciones de este trabajo donde la fase $L2_1$ tiene baja fracción en volumen y tamaño de cristalita nanométrico. Por lo tanto en el patrón de XRD con ambas fases presentes, los picos de mayor intensidad tienen el aporte de ambas fases y únicamente los picos de super-red de la $L2_1$ se encuentran aislados pero con una muy baja intensidad. Debido a esta dificultad, se midió por XRD en dos tipos de condiciones (“Yobs”). La primera se realizó en un rango de 2θ amplio Figura 4.34, donde se observan los picos de ambas fases superpuestos (ver indicación de posiciones de Bragg de fases A2 y $L2_1$ o planos diferenciados como $(hkl)^*$ o $(hkl)'$ respectivamente). La segunda medición se realizó en el entorno del pico (200) de la fase $L2_1$, adquiriendo una gran cantidad de cuentas hasta alcanzar distinguirlo claramente (420.000 cuentas aprox.), Figura 4.35. Debe remarcarse que de todos los picos de super-red $L2_1$ no superpuestos con los de fase A2, el de mayor intensidad corresponde al $(200)'$. Debido a las características mencionadas que particularmente presenta el caso en estudio, la utilización de un proceso convencional de refinamiento por Rietveld con un único difractograma no sería posible de aplicar. Por lo tanto, para obtener los parámetros de red de las fases A2 y $L2_1$, se utilizó un procedimiento de refinamiento que considera los datos medidos en ambos difractogramas (Figura 4.34 y Figura 4.35). El procedimiento es detallado en la Sección 3.3.6 y el resultado del refinamiento es mostrado como “Ycalc” en la Figura 4.34 y como líneas en la Figura 4.35. Sobre la Figura 4.34a puede observarse que las posiciones de Bragg de ambas fases son muy similares, en cambio para la aleación con 3 % Ti de la Figura 4.34b, estas posiciones presentan un mayor desfase. Adicionalmente, puede observarse que en la ampliación del pico más intenso para la aleación sin Ti, el pico $(220)'$ se ubica a la derecha de la $(110)^*$ y con 3 % Ti se invierte dicha ubicación. Los difractogramas en las aleaciones con porcentajes de Ti intermedios fueron omitidos. En la Figura 4.35, el pico (200) de la fase $L2_1$ es desplazado hacia la izquierda con el agregado de Ti, lo cual marca el aumento del parámetro de red al agregar Ti. En la Figura 4.36a se presentan los parámetros de red de las fases A2 y $L2_1$ obtenidos en el refinamiento, en función del contenido de Ti utilizado en la aleación.

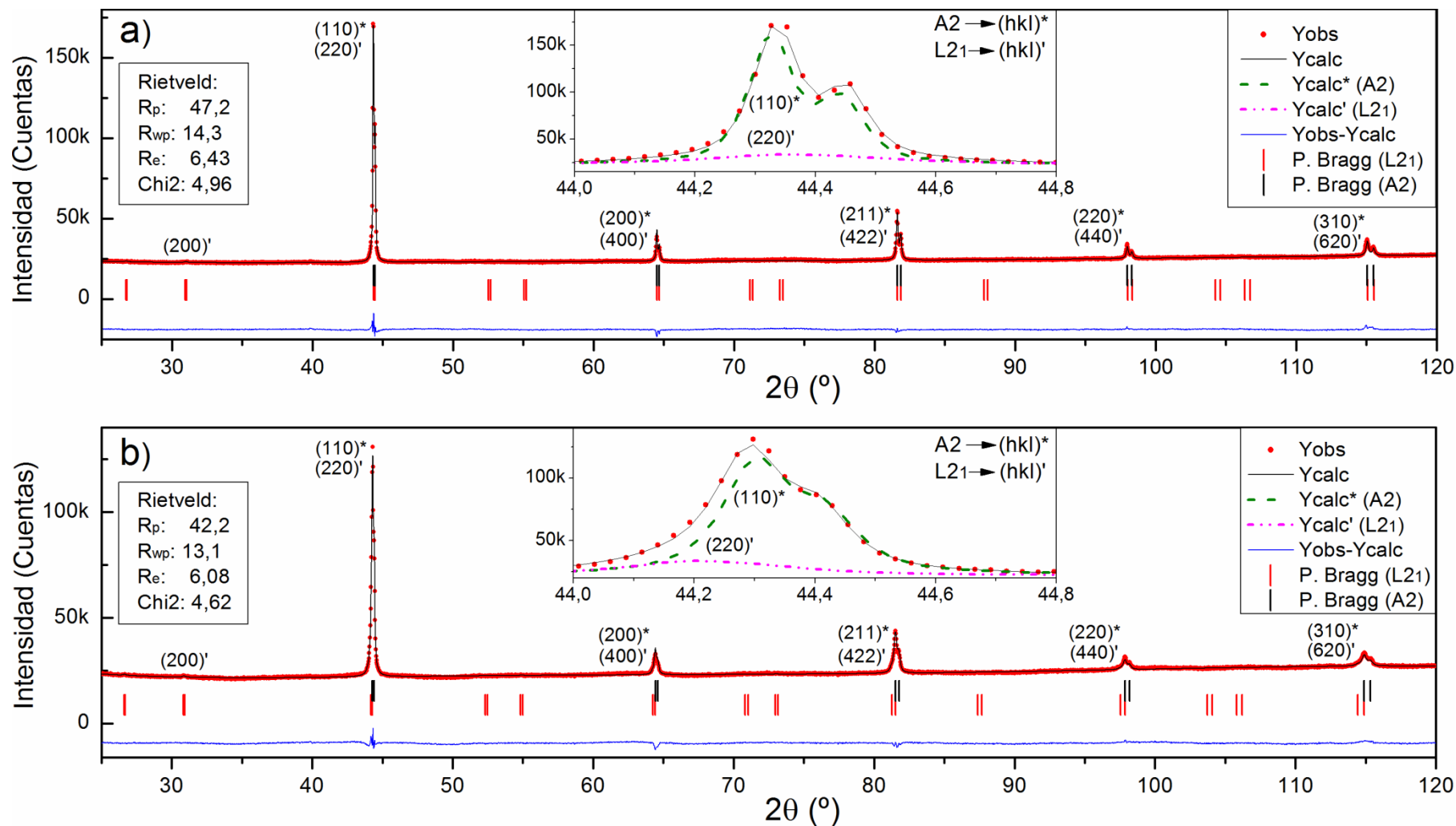


Figura 4.34 Patrones de XRD observados y calculados para: **a)** $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$, **b)** $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_9\text{Ti}_3$. De forma ampliada se detalla el pico de mayor intensidad con las contribuciones de ambas fases en el patrón calculado por Rietveld ($Y_{\text{calc}} = Y_{\text{calc}^*} + Y_{\text{calc}'}$). La calidad del ajuste es reflejada por los factores R [183].

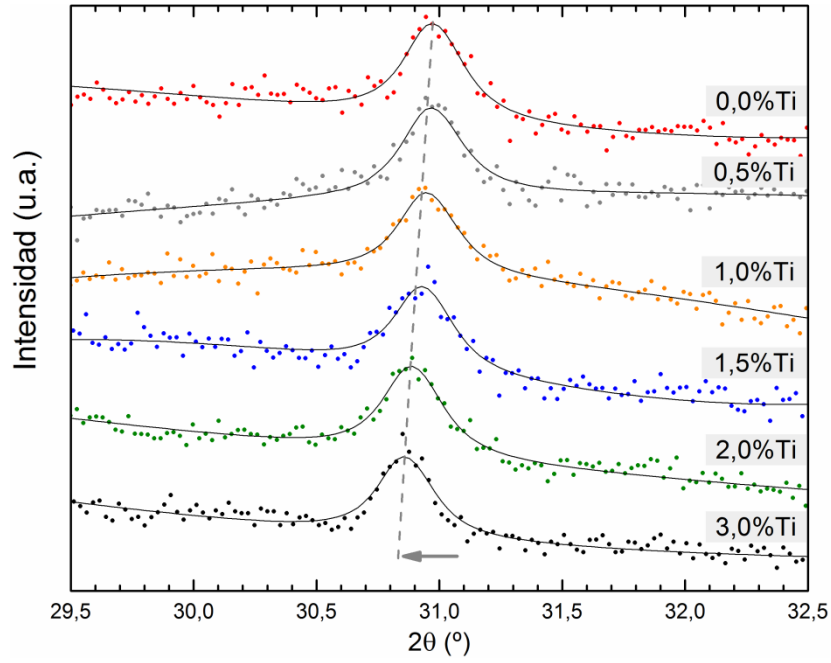


Figura 4.35 Mediciones de XRD (puntos) y cálculo por Rietveld del pico (200) fase $L2_1$.

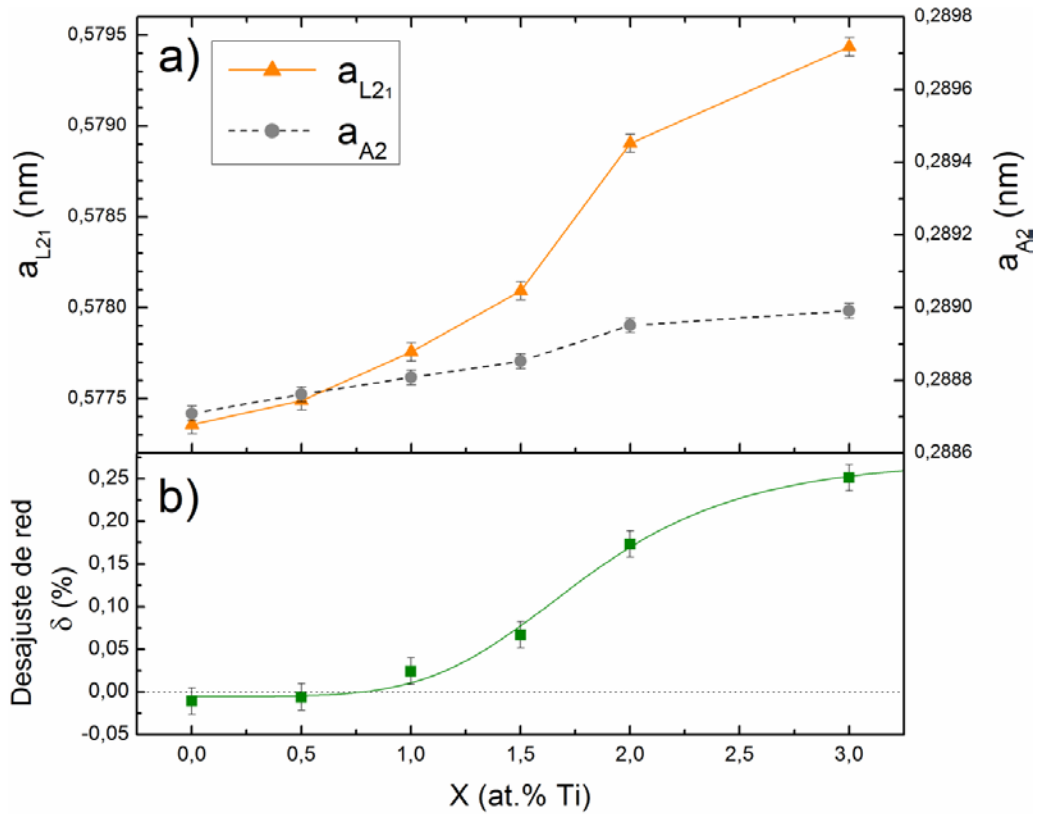


Figura 4.36 Aleaciones $Fe_{76}Al_{12}V_{(12-x)}Ti_x$ con microestructura de fases matriz A2 y precipitados $L2_1$, valores a temperatura ambiente. **a)** Parámetros de red obtenidos por refinamiento de Rietveld sobre mediciones de XRD. **b)** Desajuste de red precipitado-matriz, ecuación (4.29).

El desajuste entre los parámetros de red de ambas fases (δ) es definido según [184] como:

$$\delta = \frac{2(a_A - a_B)}{a_A + a_B} \quad (4.28)$$

donde a es el parámetro de red y los subíndices son A para el precipitado y B para la matriz. Sin embargo, en las aleaciones utilizadas los parámetros de red entre las fases tienen una relación de $\frac{1}{2}$, por lo que la ecuación (4.28) debe ser modificada según la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{2(a_{L21} - 2a_{A2})}{a_{L21} + 2a_{A2}} \quad (4.29)$$

El desajuste de red medido en el presente trabajo corresponde al desajuste de red “constreñido”, el cual difiere del obtenido a partir de los parámetros de red de equilibrio de las fases en su estado relajado (aleaciones monofásicas). En la Figura 4.36b se representa el porcentaje de desajuste de red entre las fases. En la Figura 4.36a se utilizó una relación de $\frac{1}{2}$ entre los ejes de ordenadas del gráfico, por lo tanto el cruce de las curvas en $X=0,8\% \text{Ti}$, nos indica el punto donde se anula el desajuste de red. Por encima o debajo de esta composición, las tensiones generadas por el desajuste de red cambian de signo. A su vez, se puede ver como el agregado de Ti tiene una mayor influencia en incrementar el parámetro de red del precipitado $L2_1$, alcanzando un máximo desajuste de red de $\delta=2.5 \times 10^{-3}$ para la aleación de $3\% \text{Ti}$.

Hasta el momento se trató al desajuste de red como un módulo, es decir no se le dio importancia a su signo. Pero este parámetro posee una gran influencia en las tensiones internas [70] y los mecanismos de deformación de las aleaciones [185-186]. La mayoría de las superaleaciones comerciales poseen un desajuste de red negativo [187], esto quiere decir que el parámetro de red del precipitado es inferior al de la matriz. Por consiguiente estos precipitados generan en la matriz una tensión de tracción. Este efecto es desfavorable a la termofluencia en superaleaciones de elevada fracción en volumen de precipitados, como por ejemplo las monocristalinas de base Ni utilizadas en alabes de turbina [188]. En la actualidad se busca optimizar la resistencia a la termofluencia en estas aleaciones por medio de aleantes que obtengan desajustes de red precipitado-matriz positivos ($\delta > 0$) [188]. Ejemplos de superaleaciones (base Co y base Ir) en actual desarrollo, con valores de desajuste de red positivos fueron publicados en: [187],[189]. En este marco actual y como se presentó en la Figura 4.36b, las aleaciones Fe-Al-V-Ti con alto contenido de Ti pueden abrir nuevas fronteras tecnológicas.

Como fue mencionado anteriormente en la introducción, un mayor desajuste de red precipitado-matriz incrementa la velocidad de engrosamiento de los precipitados [31]. Basados únicamente en este concepto, la Figura 4.36 permitiría suponer que la menor velocidad de engrosamiento se obtiene donde el desajuste de red es nulo, esto sería para una aleación con $X=0,8\% \text{Ti}$. Para analizar la modificación de la cinética de engrosamiento con el contenido de Ti para las condiciones del tratamiento aplicado (22 minutos a 700°C), calcularemos el valor de la constante de engrosamiento (K) a partir de la relación $\langle r \rangle^3 \approx Kt$ (ver Sección 4.1.2). Los valores de K obtenidos, se calculan en base a un único tiempo de envejecimiento para cada aleación, por lo tanto pueden contener errores mayores que el hallado previamente a partir de diversos tiempos de envejecimiento para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ ($X=0$), Sección 4.1.3. En la Figura 4.37 se muestra $K(X)$, calculada con los radios de precipitados medidos de la Figura 4.30. A diferencia del mínimo esperado para $K(X=0,8\%)$, puede apreciarse la tendencia creciente en la velocidad de engrosamiento de los precipitados

al reemplazar V por Ti ($\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{(12-X)}\text{Ti}_X$). A su vez, se presenta una discontinuidad en el engrosamiento para contenidos de Ti entre $1 < X < 1,5$. A continuación justificaremos el comportamiento presentado por la constante de engrosamiento en función del agregado de Ti, $K(X)$, y obtendremos algunas características evolutivas destacables al modificar el sistema con Ti como cuarto aleante.

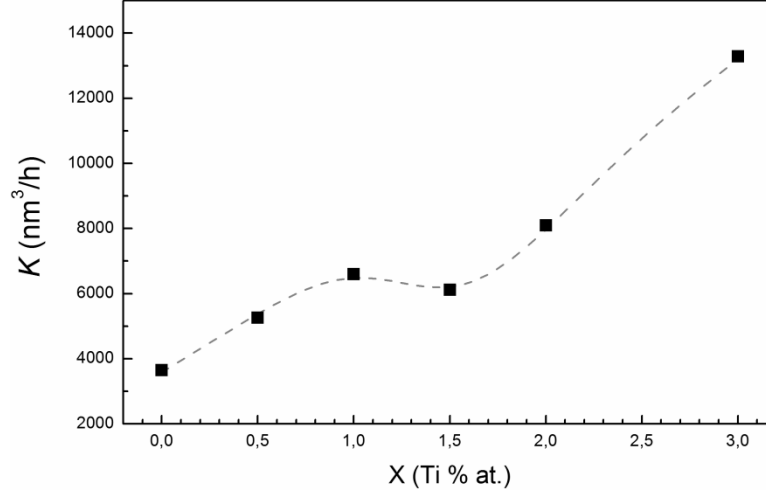


Figura 4.37 Constante de engrosamiento de precipitados $L2_1$ para una temperatura de 700 °C en aleaciones $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{(12-X)}\text{Ti}_X$.

La constante que maneja el engrosamiento (K) está compuesto por un coeficiente A , el cual incluye entre varios factores a: la energía de interfaz, γ (ver Sección 4.1.2), y un coeficiente $(1/\Lambda)$, que tiene en cuenta la difusión de los elementos en la matriz y las concentraciones en las fases matriz y precipitado (ecuación (4.13)). El producto de ambos términos componen parcialmente al coeficiente A . Esto puede escribirse de la forma:

$$K = \mathbb{C}_1 A = \mathbb{C}_2 \gamma \frac{1}{\Lambda} \quad (4.30)$$

donde los parámetros que consideraremos constantes para el presente análisis los agruparemos en los términos $\mathbb{C}_n$, con el subíndice “ n ” utilizado para identificar cada operación que adicione factores constantes a dicho término.

Para obtener un modelo capaz de ajustar adecuadamente los valores experimentales de $K(X)$, es necesario identificar cómo varían los factores de la ecuación (4.30) en función del contenido de Ti. En primer lugar estudiaremos cómo evoluciona la función $\gamma(X)$. De forma simplificada podemos asumir que la energía de interfaz entre las fases es la sumatoria de [190]: la energía química de interfaz, γ_q , y la energía elástica debida al desajuste de red, γ_e , siendo esta última proporcional al desajuste del parámetro de red al cuadrado [90]. La expresión en función del contenido de Ti sería:

$$\gamma(X) = \gamma_e(X) + \gamma_q = \gamma_q \{ \mathbb{C}_3 [\delta(X)]^2 + 1 \} \quad (4.31)$$

Expresando la ecuación (4.30) en función del contenido de Ti y reemplazando por el valor de la energía de interfaz ecuación (4.31), nos queda:

$$K(X) = \mathbb{C}_4 \{ \mathbb{C}_3 [\delta(X)]^2 + 1 \} \frac{1}{\Lambda(X)} \quad (4.32)$$

En la ecuación (4.32), se puede apreciar claramente el efecto, mencionado anteriormente, que produce el desajuste de red en la cinética de engrosamiento. Esto es, anulando su influencia en el K para un valor nulo de δ y elevando la influencia cuanto mayor sea el desajuste de red, sin importar si el desajuste es positivo o negativo.

Ahora analizaremos las variables que intervienen en el término $1/\Lambda(X)$. Este factor es un término complejo de obtener cuando se presentan sistemas de más de 2 componentes [191]. En la Sección 4.1.3, fue resuelto para la aleación ternaria en la ecuación (4.18) pero con la ventaja de la igualdad de composiciones que presentaban los elementos Al y V tanto en la matriz como en el precipitado. En el caso del agregado de Ti como cuarto aleante, se debe calcular en base a [78]:

$$\Lambda = RT \sum_{i=2}^n \frac{C_i^\alpha}{D_i} (k_i - 1)(k_i - k_1) \quad (4.33)$$

considerando a los elementos desde $i=1, \dots, n$, con el elemento mayoritario como $i=1$ (Fe). La partición de composición entre precipitado (β) y matriz (α) es representada como $k_i = (C_i^\beta / C_i^\alpha)$. Desarrollando la sumatoria de la ecuación (4.33), se obtiene:

$$\Lambda = RT \left[\frac{C_{Al}^\alpha}{D_{Al}} (k_{Al} - 1)(k_{Al} - k_{Fe}) + \frac{C_V^\alpha}{D_V} (k_V - 1)(k_V - k_{Fe}) + \frac{C_{Ti}^\alpha}{D_{Ti}} (k_{Ti} - 1)(k_{Ti} - k_{Fe}) \right] \quad (4.34)$$

Asumiendo que los coeficientes de partición de los elementos aleantes son iguales, es decir que: $k_V \approx k_{Ti} \approx k_{Al}$, la ecuación (4.34) se simplifica como:

$$\begin{aligned} \Lambda &= RT(k_V - 1)(k_V - k_{Fe}) \left(\frac{C_{Al}^\alpha}{D_{Al}} + \frac{C_V^\alpha}{D_V} + \frac{C_{Ti}^\alpha}{D_{Ti}} \right) = \\ &= \frac{RT(k_V - 1)(k_V - k_{Fe})}{D_{Al}D_VD_{Ti}} (D_VD_{Ti}C_{Al}^\alpha + D_{Al}D_{Ti}C_V^\alpha + D_{Al}D_VC_{Ti}^\alpha) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Podemos analizar la influencia que tiene cada elemento en los términos difusivos de la ecuación (4.35). Utilizando los coeficientes de difusión reportados en [135], se trazaron las características difusivas de los tres elementos de aleación en una matriz de α -Fe, Figura 4.38. Por encima de los 543 °C el elemento con menor velocidad de difusión es el V, por lo tanto es esperable que por encima de esta temperatura el reemplazo de átomos de V por Ti promueva el incremento en la velocidad de engrosamiento de los precipitados. Si bien esta última sentencia es cierta, siempre debe prestarse principal interés al elemento de menor difusión, ya que ese elemento interviene como factor preponderante en el Λ . El tratamiento térmico de envejecimiento fue realizado a 700 °C, por lo tanto a esta temperatura podemos extraer de la Figura 4.38 los valores difusivos de los elementos aleantes; $D_V^{700\text{ °C}} = 2,42 \times 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{Ti}^{700\text{ °C}} = 3,82 \times 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $D_{Al}^{700\text{ °C}} = 1,06 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Como el Al es el elemento más rápido, en los productos difusivos de a pares presentados en la ecuación (4.35) tienen preponderancia los términos con D_{Al} y por lo tanto, puede despreciarse el producto donde intervienen los dos difusores más lentos ($D_VD_{Ti}C_{Al}^\alpha$). De esta forma la ecuación (4.35) queda reducida a:

$$\Lambda = \frac{RT(k_V - 1)(k_V - k_{Fe})}{D_VD_{Ti}} (D_{Ti}C_V^\alpha + D_VC_{Ti}^\alpha) \quad (4.36)$$

Adicionalmente, agrupando las constantes y utilizando la relación $D_{Ti}^{700\text{ }^{\circ}\text{C}} = 1,58D_V^{700\text{ }^{\circ}\text{C}}$, se obtiene:

$$\Lambda = C_5(1,58C_V^{\alpha} + C_{Ti}^{\alpha}) \quad (4.37)$$

La expresión (4.37) nos permite reescribir la ecuación (4.32) como:

$$K(X) = C_6 \{C_3[\delta(X)]^2 + 1\} \frac{1}{[1,58C_V^{\alpha}(X) + C_{Ti}^{\alpha}(X)]} \quad (4.38)$$

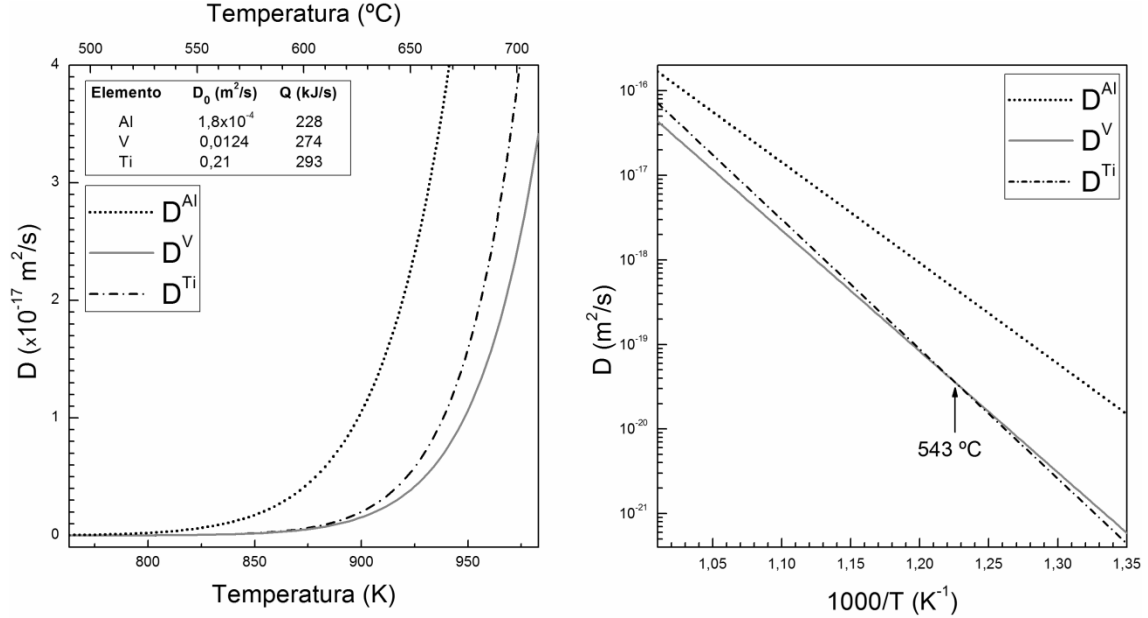


Figura 4.38 Difusión de elementos en α -Fe. Coeficientes de difusión extraídos de [135].

La ecuación (4.38) pone en evidencia que la inserción de Ti influye la velocidad de engrosamiento de los precipitados principalmente por el desajuste de red precipitado-matriz y por la solubilidad de V y Ti en la matriz ferrítica. Para utilizar esta ecuación como ajuste de las mediciones experimentales de $K(X)$ (Figura 4.37), es necesario conocer las funciones de $\delta(X)$ y C_i^{α} . El desajuste de red presentó a temperatura ambiente un comportamiento tipo sigmoidal. En la Figura 4.36b se muestra el ajuste de los datos experimentales, con la función $\delta^{20\text{ }^{\circ}\text{C}}(X) = 0,275 - 0,28[1 + (X/1,8)^{4,8}]^{-1}$. Esta función presenta un valor nulo en $\delta(0,8\text{ \%at}) = 0$, este valor es importante, ya que en la ecuación (4.38) hace que se anule el término proveniente de la energía elástica (γ_e) por desajuste de red y tiende entonces a reducir el K . Un problema adicional se presenta al querer evaluar el engrosamiento a 700 °C con un desajuste de red medido a temperatura ambiente, ya que probablemente este sea modificado. Los efectos que principalmente influyen en la variación del desajuste de red con la temperatura son la expansión térmica de las fases y los cambios de composición (diagrama de equilibrio) [192]. Asumimos que al incrementar la temperatura la función $\delta(X)$ es modificada pero mantiene su carácter de función sigmoidal. Adicionalmente suponemos que el término $[1,58C_V^{\alpha}(X) + C_{Ti}^{\alpha}(X)]^{-1}$ de la ecuación (4.38) es modificado linealmente. Por lo tanto la función que utilizamos para el ajuste de los datos experimentales de $K(X)$ (Figura 4.37) es:

$$K(X) = C_7 \left\{ C_3 \left[\frac{C_8 - 1}{1 + (X/C_9)^{C_{10}}} \right]^2 + 1 \right\} (C_{11}X + 1) \quad (4.39)$$

La función resultante de ajustar los puntos experimentales fue superpuesta en el gráfico de $K(X)$ Figura 4.37. Puede apreciarse que la misma representa adecuadamente los puntos experimentales, especialmente en el intervalo crítico con Ti entre $1 < X < 1,5$. Los valores de las constantes resultantes del ajuste se presentan en la Tabla 4.7, estos corresponden a la utilización de la X en % atómico y el $K(X)$ en nm^3h^{-1} .

Tabla 4.7 Constantes obtenidas al ajustar los datos experimentales Figura 4.37 con la ec. (4.33).

C_3	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
1,834	2412,48	0,486	1,621	4,846	1,015

El ajuste obtenido con la ecuación (4.39) nos permite obtener algunas características importantes del sistema cuaternario a 700 °C. En primer lugar, el término cuadrático de la ecuación (4.39), el cual representa el desajuste de red a 700 °C (ver ecuación (4.32)), nos permite averiguar para que composición de Ti el desajuste es nulo. Esto ocurre en $\delta^{700}(1,6\% \text{at})=0$, que al compararlo con el medido a temperatura ambiente $\delta(0,8\% \text{at})=0$, se pone en evidencia que el incremento en temperaturas produce un corrimiento del $\delta=0$ a composiciones de Ti mayores.

Otra característica importante que puede obtenerse del ajuste con la ecuación (4.39), es la evolución de los elementos V y Ti sobre la fase matriz (α) en función del agregado total de Ti en la aleación (X). Para esto igualaremos el término que depende de la difusión de los elementos y composición de las fases ($1/\Lambda$), sobre las ecuaciones (4.38) y (4.39). La igualación queda como:

$$(C_{11}X + 1) = \frac{C_{12}}{[1,58C_V^\alpha(X) + C_{Ti}^\alpha(X)]} \quad (4.40)$$

La igualación mencionada es correcta si se adiciona una constante (C_{12}), la cual puede ser obtenida para la condición de borde: $X=0$, $C_V^\alpha=9,4\%$ (Tabla 4.1) y $C_{Ti}^\alpha=0\%$. Con este cálculo adicional y despejando la X de la ecuación (4.40), obtenemos:

$$X (\% \text{at}) = \frac{14,632}{[1,58C_V^\alpha(X) + C_{Ti}^\alpha(X)]} - 0,985 \quad (4.41)$$

La ecuación (4.41) permite vincular el contenido de V y Ti sobre la fase matriz (α) en función del contenido de Ti en la aleación. En la Figura 4.39a se representa como una superficie el conjunto de soluciones posibles de la ecuación (4.41). Las curvas de nivel de la superficie se muestran sobre la Figura 4.39b. Frente al conjunto de soluciones posibles las curvas de nivel nos permiten asumir algún camino posible. Para esto observaremos la solubilidad máxima que presenta la ferrita en los sistemas ternarios Fe-Al-V y Fe-Al-Ti. Para el ternario de vanadio, medimos $C_V^\alpha=9,4\%$ a 700 °C (Tabla 4.1) y para el ternario de titanio se observó en [193] una solubilidad máxima de $C_{Ti}^\alpha=4\%$ a 800 °C para un 9,4 % de Al. Estas dos composiciones conocidas, representan dos puntos que podemos ubicar sobre los ejes de la Figura 4.39b. El camino intermedio que vincula ambos puntos representa la solución del sistema cuaternario Figura 4.39a. Para ello adoptamos la solución más simple, trazando una línea recta entre ambos puntos (ver línea punteada Figura 4.39b). La intersección entre la línea punteada con las líneas de nivel (X), permiten encontrar como se modifica el V y Ti en la matriz en el sistema cuaternario Fe-Al-V-Ti. Este resultado se presenta en la Figura 4.39c. Lo interesante de este resultado es la elevada capacidad que presenta el Ti para expulsar al V de la solución sólida A2. Es decir que con pequeños agregados de Ti se puede reducir en gran medida el V en solución sólida A2.

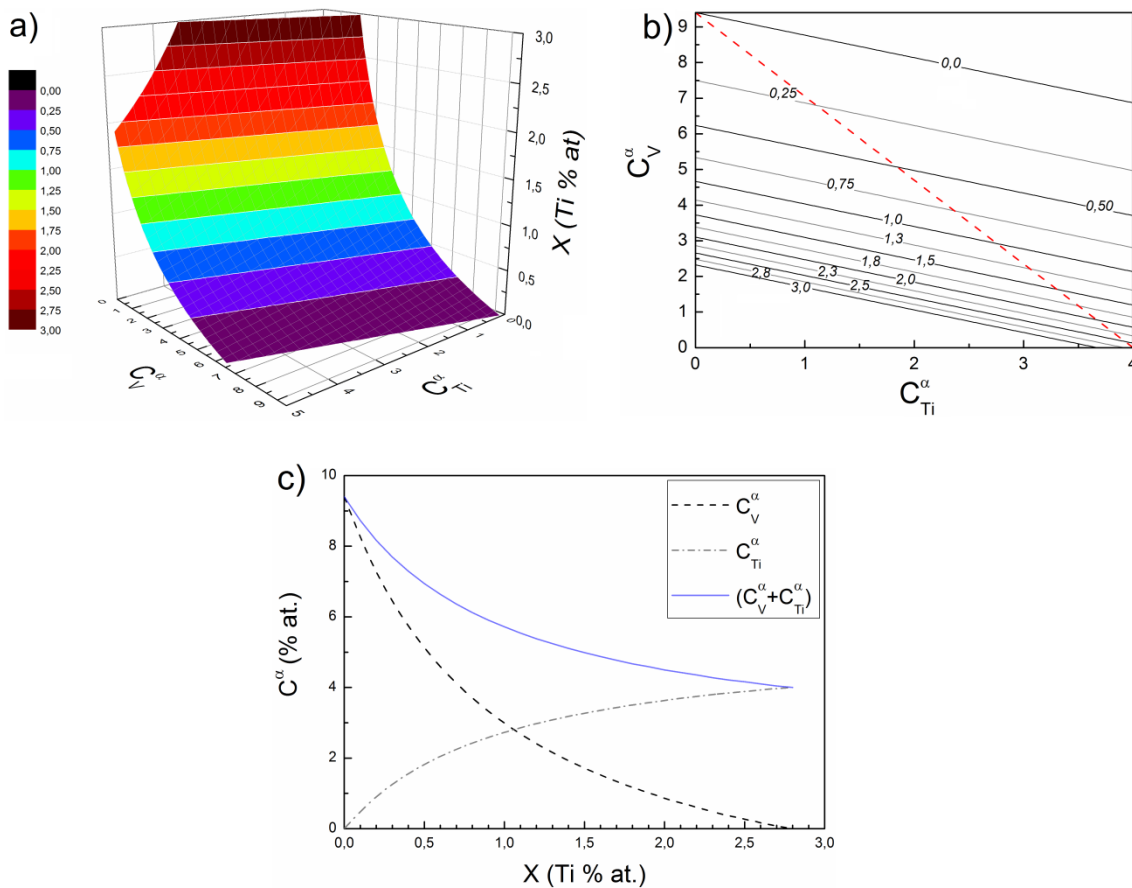


Figura 4.39 Contenidos de V y Ti en la matriz ferrítica (α) para 700 °C. **a)** Soluciones posibles de la ecuación (4.41) según el contenido de X en la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{(12-X)}Ti_X$, **b)** Curvas de nivel de la figura a y posible solución a partir de una línea recta que une los dos extremos conocidos de los sistemas Fe-Al-V y Fe-Al-Ti [193], **c)** Variación de la composición según la línea punteada de la figura b.

4.2.3 Endurecimiento por precipitación y mecanismos de deformación

Según el tamaño promedio de precipitado pueden operar distintos mecanismos de endurecimiento. Para la aleación sin contenido de Ti, en la Sección 4.1.4 se caracterizaron tres mecanismos de interacción entre las dislocaciones y los precipitados (Figura 4.12). Los modelos fueron ajustados sobre mediciones de dureza a diferentes tamaños de precipitado, los cuales se obtuvieron variando el tiempo de envejecimiento. Tal como fue mencionado anteriormente, para producir el máximo endurecimiento por precipitación $L2_1$ en la aleación $Fe_{76}Al_{12}V_{12}$ a la temperatura de 700 °C, es necesario un tiempo de envejecimiento de 22 minutos (Figura 4.8). Por lo tanto, para evaluar el efecto del agregado de Ti en la condición de máximo endurecimiento (pico de dureza), se utilizó el mismo tratamiento térmico de envejecimiento para las aleaciones con Ti. En la Figura 4.40 se presentan las mediciones de microdureza y puede observarse que es incrementada al aumentar el contenido de Ti. De aquí en adelante asumiremos que el pico de endurecimiento permanece temporalmente constante para los tratamientos de envejecimiento aplicados en las seis aleaciones utilizadas, es decir, que todas las aleaciones se encuentran en la condición de máximo endurecimiento.

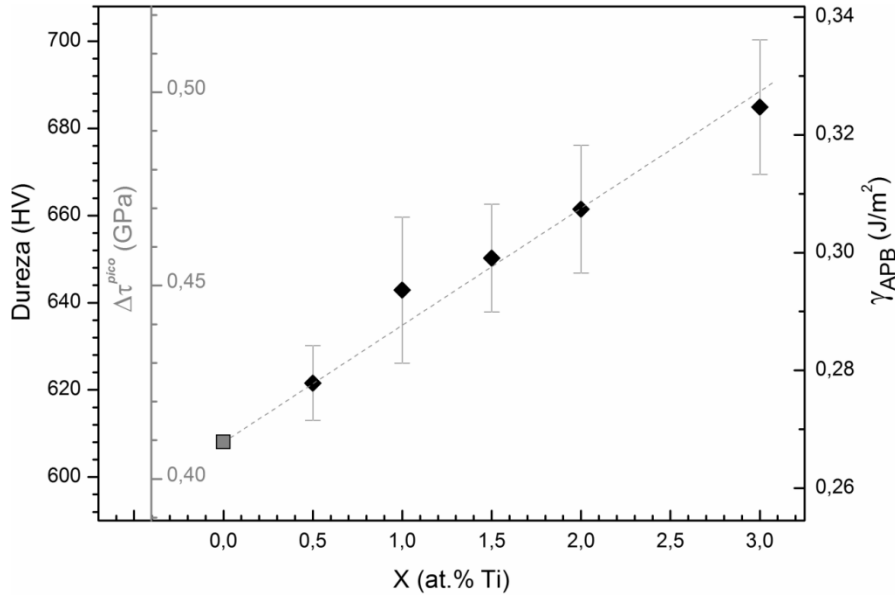


Figura 4.40 Mediciones de microdureza y cálculos de incremento en la tensión de corte ($\Delta\tau$) y energía de APB (γ_{APB}) en aleaciones $Fe_{76}Al_{12}V_{(12-x)}Ti_x$. El valor a $x=0$ fue extraído en el pico de la curva de ajuste para 700 °C, Figura 4.8.

El incremento en la CRSS ($\Delta\tau$) marcado en la Figura 4.8 fue calculado según el procedimiento detallado en la Sección 4.1.4. Como el envejecimiento de las aleaciones con Ti fue realizado en el pico de endurecimiento, el mecanismo de interacción dislocación-precipitado es el de corte de precipitados por dislocaciones acopladas fuertemente de a pares, el cual aumenta la CRSS según la ecuación (4.21). Al derivar respecto del radio de precipitado (r) la ecuación (4.21) e igualándola a cero, es posible encontrar el radio de precipitado donde se obtiene el pico de endurecimiento (r^{pico}) y la expresión sería la siguiente:

$$r^{pico} = \frac{8 w T}{\pi^2 \gamma_{APB}} \quad (4.42)$$

Reemplazando la ecuación (4.42) en la ecuación (4.21) es posible hallar el incremento en la CRSS para la condición de máximo endurecimiento:

$$\Delta\tau_{fuerte}^{pico} = \frac{0,48 \gamma_{APB} \phi^{1/2}}{b} (1 + C_{SL} \eta_{SL}) \quad (4.43)$$

Con los valores del incremento en la CRSS de la Figura 4.40 y la ecuación (4.43) es posible hallar la energía de APB para cada aleación con Ti. Para esta operación se utilizaron los mismos valores mencionados anteriormente en la Sección 4.1.4 ($b = 0,2498$ nm, $C_{SL} = 3$, $\eta_{SL} = (\phi^{1/2}/2)$ y $\phi=0,218$). Como el resultado da una relación proporcional entre $\Delta\tau$ y γ_{APB} , es posible utilizar los mismos puntos de la Figura 4.40 y agregar una escala adicional con los valores de γ_{APB} , tal como puede verse en dicha figura. Con estos valores de γ_{APB} , y utilizando los r^{pico} medidos (Figura 4.30), es posible calcular la tensión de línea de dislocación (T) en la ecuación (4.42). Para este cálculo se utilizó $w=3,42$ (ver Sección 4.1.4) y el resultado se presenta en la Figura 4.41. Este efecto es esperable, ya que el agregado de Ti incrementó la γ_{APB} y esto implica una fuerza mayor para cortar los precipitados, la cual se refleja en la tensión de línea de dislocación.

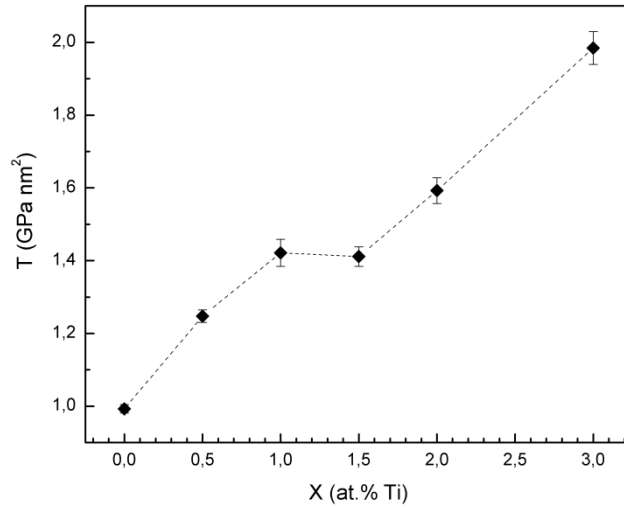


Figura 4.41 Tensión de línea de dislocación en aleaciones $Fe_{76}Al_{12}V_{(12-x)}Ti_x$.

A partir de los valores de γ_{APB} (Figura 4.40), T (Figura 4.41) y utilizando las ecuaciones (4.20) y (4.21) podemos calcular el incremento en la CRSS para cada porcentaje de Ti en los modelos de endurecimiento por corte de precipitados con dislocaciones vinculadas de a pares (interacción fuerte y débil). De esta manera, se presentan en la Figura 4.42 estos modelos de endurecimiento únicamente sobre las aleaciones con 3 %Ti y 0 %Ti ($Fe_{76}Al_{12}V_{12}$). El endurecimiento por el mecanismo de Orowan (ecuación (4.22)) prácticamente no es modificado para el caso de las aleaciones con agregado de Ti, ya que el único parámetro que cambia es el vector de Burger (b), el cual varía proporcionalmente con el parámetro de red de la matriz y como puede verse en la Figura 4.36a el cambio es tan pequeño que puede ser despreciado en este análisis. A continuación en lugar de utilizar una zona posible donde pueden operar los mecanismos de Orowan según sea el carácter de mezcla de las dislocaciones (borde + hélice) tal como se mostró en la Figura 4.12, nos quedaremos únicamente con la tensión máxima que puede obtenerse por Orowan a través de las dislocaciones de hélice. Esta curva mostrada con un trazo grueso en la Figura 4.42, marca un límite máximo hasta donde pueden operar los mecanismos por corte de precipitados.

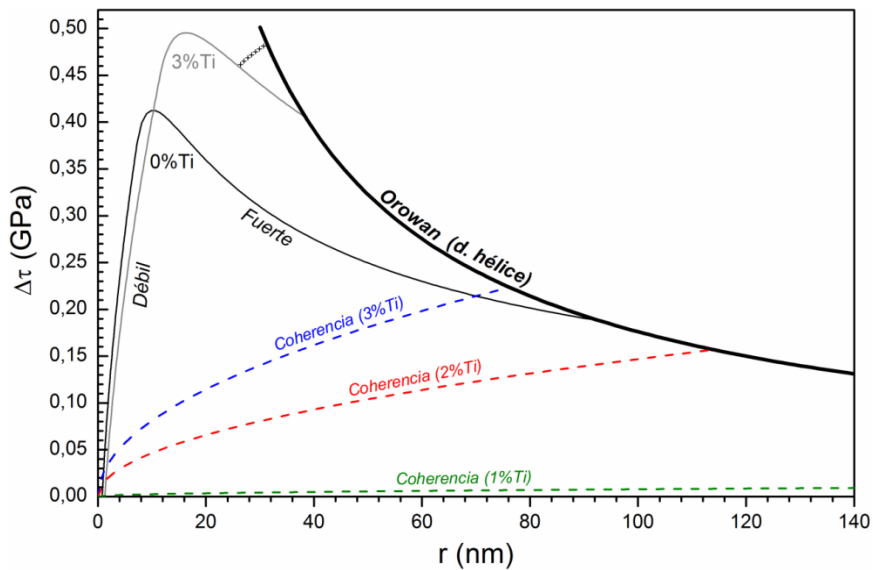


Figura 4.42 Mecanismos de endurecimiento sobre aleaciones $Fe_{76}Al_{12}V_{(12-x)}Ti_x$ con $x = \text{\%at. Ti}$ y $\phi=0,218$. Los picos de endurecimiento fueron ajustados según los valores de dureza medidos.

Debido al reducido desajuste de red precipitado-matriz (δ) en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$, hasta el momento no analizamos el posible incremento en la CRSS por modelos que tienen en cuenta este factor. Pero la adición de Ti, tal como fue mostrado en la Figura 4.36b incrementa fuertemente el δ . Por lo tanto analizaremos si estos valores de desajuste de red influyen en el endurecimiento. El modelo propuesto por Brown y Ham [154] con la corrección de Schwarz y Labusch [65] para estimar la contribución de la coherencia entre precipitado-matriz en el endurecimiento es el siguiente:

$$\Delta\tau_{\text{Coherencia}} = \alpha G \left(\frac{2|\delta|}{3} \right)^{3/2} \left(\frac{\phi r}{b} \right)^{1/2} \times [0,94 \times (1 + C_{SL} \eta_{SL})] \quad (4.44)$$

Donde el desajuste de red está considerado como el valor módulo, el factor α varía según diferentes estimaciones entre 3 y 4,1 [65] y en el presente trabajo utilizaremos el mayor valor para modelar el máximo endurecimiento posible. Utilizando la ecuación (4.44) con los valores de desajuste de red medidos por XRD (Figura 4.36b) y las constantes tratadas anteriormente (Sección 4.1.4), se trazaron las curvas punteadas de la Figura 4.42. Este modelo de endurecimiento considera la tensión en la zona de interfaz entre precipitado-matriz de las dislocaciones que cortan a los precipitados. Esta tensión de corte obviamente es incrementada al aumentar el desajuste de red cristalina precipitado-matriz y es nula cuando hay una coherencia cristalina perfecta ($\delta=0$). Este efecto se puede ver en las curvas punteadas de la Figura 4.42, donde a menores porcentajes de Ti, el desajuste de red es menor y por lo tanto el endurecimiento mostrado por el modelo de coherencia se reduce. Al considerar los modelos de corte de precipitados “fuerte” y “débil” junto con el de coherencia, debe tenerse en cuenta que el que posea la mayor tensión será el mecanismo endurecedor actuante. Por lo tanto, al observar la Figura 4.42, la curva de endurecimiento de la aleación 3%Ti, podría ser incrementada por el modelo de coherencia únicamente si este pasara por ejemplo sobre el pequeño segmento marcado con línea de cruces. Pero como puede verse, la curva de coherencia para 3%Ti se encuentra muy por debajo de la zona donde este mecanismo puede incrementar la CRSS. Por lo tanto queda totalmente descartado el endurecimiento por el mecanismo de coherencia en las aleaciones tratadas en el presente trabajo.

5 CONCLUSIONES

Utilizando métodos experimentales y teóricos integrados se ha realizado un estudio sobre el proceso de engrosamiento del precipitado Fe_2AlV en la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ envejecida entre 600 y 700 °C, así como también, sobre el mecanismo de refuerzo de la aleación por el precipitado a temperatura ambiente. Las siguientes conclusiones fueron obtenidas:

- Se satisface una relación lineal entre el radio medio del precipitado y la raíz cúbica del tiempo de envejecimiento, lo cual es consistente con un mecanismo de engrosamiento controlado por difusión en la matriz.
- Se encuentra un buen acuerdo entre la teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada y las mediciones experimentales con respecto a la forma de la distribución de tamaños de precipitados, cuando el tiempo de envejecimiento es lo suficientemente largo para asumir que fue alcanzada la estabilidad temporal de la distribución.
- Las velocidades de engrosamiento se determinaron a 600, 650 y 700 °C; la consistencia entre los resultados experimentales y las predicciones de la teoría de engrosamiento por longitud de difusión apantallada, teniendo en cuenta la movilidad de los componentes en la aleación ternaria, proporcionó una forma de estimar la energía de interfaz entre las dos fases. Se encontró que la energía de interfaz es fuertemente dependiente de la temperatura, pero la morfología esférica de los precipitados permanece esencialmente inalterada, lo que sugiere que el grado de coherencia no es el factor de control de la energía de interfaz. Por lo tanto, basándonos en estudios teóricos de primeros principios realizados previamente por otros autores, sugerimos que la energía de interfaz está dominada por la transición de la densidad de spin del Fe a través del límite de interfaz y su comportamiento con la temperatura se debe al efecto de orden ferromagnético en la matriz ferrítica.
- Se ha observado un comportamiento clásico de endurecimiento por precipitación a lo largo del tiempo para cada tratamiento de envejecimiento. A temperatura ambiente, los precipitados coherentes de Fe_2AlV aumentan la tensión crítica resuelta de corte (CRSS) de la matriz ferrítica en un máximo de aproximadamente de 450 MPa. El radio del precipitado correspondiente al pico de endurecimiento es de aproximadamente 10 nm. El pico de endurecimiento aumenta con el aumento de la fracción de precipitados. Hay un acuerdo cuantitativo entre la resistencia mecánica medida y los valores predichos a partir de la teoría de endurecimiento por orden, prediciendo que la resistencia está controlada por un mecanismo de corte de precipitados por dislocaciones para tamaños alrededor del pico de endurecimiento y el mecanismo de Orowan donde las dislocaciones sobrepasan a los precipitados sin cortarlos ocurre para tamaños de precipitados mayores. Se estimó que la energía de límites de dominios de antifase (γ_{APB}) del precipitado Fe_2AlV es $(27 \pm 4) \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$. Cuando el mecanismo de cizallamiento está funcionando, las dislocaciones tienen un carácter mixto con un componente de borde fuerte y se deslizan de a pares. El proceso de Orowan se lleva a cabo con dislocaciones mixtas cuyo componente principal cambia de carácter de borde a hélice cuando el radio de precipitados aumenta.

Se investigaron aspectos importantes del comportamiento mecánico en alta temperatura para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ previamente envejecida a 700 °C en la condición de máximo endurecimiento. Las siguientes conclusiones indican sus posibilidades para el uso como material estructural:

- Utilizando un método innovador de calentamiento de probetas “in-situ” para el ensayo Charpy, se encontró la temperatura de transición dúctil-frágil a 617 °C para el material con un tamaño de grano aproximado de 700 μm . Se discutió la posibilidad de disminuir esta temperatura por medio del refinamiento del tamaño de grano.
- Ensayos de compresión en caliente a 600 y 650 °C con $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ mostraron una tensión de fluencia de 815 y 592 MPa respectivamente. Estos elevados niveles de tensión de fluencia son atractivos para aplicaciones estructurales.

Frente al planteo de reducción de la temperatura de transición dúctil-frágil a través del refinamiento de grano, se buscaron las condiciones termo-mecánicas de fabricación adecuadas para producir un refinamiento de grano en la aleación. Las observaciones del cambio de microestructura según la velocidad de deformación para 900 °C (aleación en campo monofásico A2), nos permiten obtener la siguiente conclusión:

- Para producir un refinamiento de grano óptimo en la microestructura de fundición, se recomienda utilizar una temperatura de deformación de 900 °C, deformaciones verdaderas (ϵ) mayores a 2 y velocidad de deformación $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$.

Se añadió titanio en pequeñas cantidades con la intención de incrementar la temperatura máxima del campo de estabilidad matriz + precipitado. La estrategia de micro-aleación con Ti también contempló el estudio de otros efectos secundarios sobre las fases tales como la modificación del parámetro de red, la velocidad de engrosamiento y la resistencia al corte del precipitado. Las siguientes conclusiones resumen nuestras observaciones y análisis:

- Las tres temperaturas de transformación de fase son incrementadas. Aunque la temperatura de transformación de fase de mayor interés tecnológico en ser elevada ($A2+L2_1 \rightarrow B2+L2_1$) sube levemente (12 °C para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_9\text{Ti}_3$).
- A temperatura ambiente, el desajuste de red entre precipitado y matriz (δ) de valor negativo para la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ se anula aproximadamente para un 0,8 %Ti y aumenta considerablemente para mayores contenidos de Ti.
- La velocidad de engrosamiento de los precipitados $L2_1$ a 700 °C es incrementada con la adición de Ti y presenta una discontinuidad para contenidos de Ti (%at.) entre $1 < X < 1,5$. Este comportamiento es discutido modelando por un lado, el efecto del desajuste de red entre matriz y precipitado sobre la energía de interfaz y por el otro, el efecto del Ti sobre las movibilidades de Al y V. El ajuste del modelo a los datos experimentales permite inferir que el desajuste de red δ se anula aproximadamente para 1,6 %Ti a la temperatura del proceso de envejecimiento.
- El pico de endurecimiento a temperatura ambiente, para el envejecimiento a 700 °C, es incrementado con la adición de Ti mostrando un aumento de la resistencia al corte de los precipitados que se asocia al aumento de la energía de límites de dominios de antifase (γ_{APB}).
- El incremento del desajuste de red, al menos hasta un 3 %at. de Ti, no alcanza para activar el mecanismo de endurecimiento por coherencia.

En resumen, identificada la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ como posible modelo de aleaciones ferríticas reforzadas con precipitados Fe_2AlV para aplicaciones de alta temperatura se diseñó un conjunto de experimentos enfocados en el estudio del endurecimiento a temperatura ambiente y ductilidad y resistencia a la fluencia en función de la temperatura. Los logros obtenidos debieran alentar la continuidad en el desarrollo de dichas aleaciones.

6 APÉNDICE

En este apartado se presenta un desarrollo realizado sobre una máquina de ensayos, el cual queda excluido en los objetivos de la Tesis, pero surge de una necesidad presentada en el desarrollo de la misma. Por su elevada importancia tecnológica y dedicación requerida fue incluido de forma completa como un apéndice. Por el contrario, los ensayos realizados con este equipamiento sobre la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$ son una parte central de la Tesis y fueron incluidos en la Sección 4.1.5.

6.1 RESUMEN

En este apartado, se introduce un enfoque innovador para ensayos de alta temperatura en probetas Charpy de tamaño sub-estándar con entalla en V. El concepto de diseño es calentar la probeta ubicada sobre el soporte porta muestras hasta el momento del impacto por medio de una circulación de corriente eléctrica AC a través de la probeta. Este enfoque no sólo es rentable, sino también técnicamente superior a los métodos que requieren la transferencia de la probeta desde un horno hasta la máquina de ensayos debido a que el espécimen se centra de forma muy precisa y es acondicionado térmicamente prácticamente hasta el momento del impacto. Se presenta el perfil de temperatura medido usando el dispositivo de calentamiento in situ en muestras de aceros ferríticos desde temperatura ambiente hasta 820 °C. Para investigar la validez en la instrumentación de la máquina de impacto, se midió la energía al impacto a diferentes temperaturas que van a través de la transformación de fase eutectoide en muestras de acero ferrítico con diferentes composiciones de carbono. Aunque el ímpetu inicial para el desarrollo de esta nueva tecnología fue estimar la transición dúctil-frágil que se produce a alta temperatura en algunos sistemas de aleación metálica, encontramos que su amplia gama de velocidad de calentamiento de muestras proporciona nuevas herramientas de investigación para el estudio de, por ejemplo, la fragilización a temperaturas intermedias en metales y aleaciones.

6.2 INTRODUCCIÓN

La tenacidad de un material es su capacidad para absorber energía de deformación plástica antes de alcanzar la fractura. En términos simples, se puede definir como el área bajo la curva de tensión-deformación por lo que es un parámetro que combina la resistencia y la ductilidad. Cabe señalar que la relación tensión-deformación depende de la temperatura y velocidad de deformación de modo que la tenacidad también dependerá de estos parámetros. La tenacidad de los aceros ferríticos sufre una transición dúctil-frágil cuando la temperatura es disminuida por debajo de la temperatura ambiente. A bajas temperaturas, la fractura se produce por mecanismos de clivaje completamente frágiles con bajos niveles de energía absorbida. En altas temperaturas, la fractura se produce por mecanismos de hoyuelos dúctiles con absorción de energía considerable. En la región de transición, la fractura es de forma mixta. Una variedad de pruebas se han utilizado para caracterizar el comportamiento de la transición de dúctil a frágil en los aceros. Además de las diferencias en tamaño de la muestra y la geometría de la muesca (tamaño de defecto, forma, agudeza), estas técnicas se diferencian fuertemente en la velocidad de deformación y correspondientemente una variedad de

definiciones de la temperatura de transición han surgido. La amplia gama de técnicas de pruebas incluyen ensayos de tracción [194], ensayo de impacto Charpy con entalla en V [195], ensayos de caída de peso Pellini [196], ensayo por impacto a la tracción [197], y especímenes de resistencia a la fractura usando pruebas de tensión compactas (TC) y flexión con muesca simple en lateral (SENB) [198]. En los últimos años, las pruebas de punzonado pequeño [199] también fue incluido en la lista. Sin embargo, la prueba de impacto Charpy es, sin duda, la prueba más comúnmente utilizada para caracterizar la transición de dúctil a frágil en aceros y por lo tanto, el ensayo de impacto por péndulo es uno de los primeros instrumentos considerados para equipar un laboratorio de ciencia de los materiales.

El enfoque de transición de temperatura se utiliza ampliamente como propósito de comparación de los materiales. Más allá de los aceros ferríticos, la transición dúctil-frágil se produce en altas temperaturas en otros sistemas de aleaciones metálicas tales como aleaciones de aluminuro γ -Ti [200], aleaciones de tungsteno [201-202], aleaciones WC-Co [203], aleaciones Mo-Si-B [204], aleaciones de Fe-Al [46],[205], aleaciones base NiAl [206]. Se ha hecho poco uso de las pruebas de resistencia al impacto a elevadas temperaturas sobre estos sistemas de aleaciones debido a la gran dispersión de resultados vinculados principalmente a las dificultades que entraña la creación de condiciones idénticas de temperatura en ensayos sobre un gran número de muestras. El tiempo requerido para la transferencia de la muestra del horno a los soportes de la máquina de ensayo de impacto es diferente en cada caso individual. En consecuencia, la temperatura de la muestra en el momento del impacto también es diferente en cada caso individual [207], incluso si un termopar unido a la superficie de la muestra se utiliza debido a que la temperatura interna de la muestra difiere considerablemente con respecto a la temperatura de la superficie [208]. Cuando se ensayan probetas Charpy con entalla en V de tamaño inferior al estándar [115], las pérdidas de calor son inaceptablemente grandes para un intervalo de tiempo obtenido manualmente al transferir el espécimen hasta la máquina de ensayos. Para superar esto, algunos laboratorios han construido sistemas de transferencia robóticos que son a menudo poco fiables y costosos. Una alternativa a la transferencia robótica es calentar la muestra en el soporte de la muestra hasta el momento del impacto, y este enfoque es el tema presentado en este apéndice.

6.3 DISPOSITIVO PARA ENSAYOS DE IMPACTO CHARPY EN ALTA TEMPERATURA

El concepto de diseño es calentar la probeta ubicada sobre el soporte de la máquina hasta el momento del impacto por medio de una corriente eléctrica alterna circulando a través de la probeta. El dispositivo diseñado para ensayos Charpy en altas temperaturas con calentamiento in-situ se presenta esquemáticamente en la Figura 6.1a. El dispositivo posee dos brazos accionados neumáticamente que sujetan la probeta contra el soporte de la máquina de ensayos. En el extremo de los brazos, aislados eléctricamente y conectados al circuito eléctrico, se ubican terminales de cobre. Los terminales presionan y toman contacto con los extremos de la probeta, a su vez constan de un circuito de refrigeración por agua que los mantiene a temperatura ambiente. El tope y soporte de muestra de la máquina de ensayos se encuentran cubiertos con pintura epoxi para lograr el aislamiento eléctrico de la probeta. El

circuito eléctrico de calentamiento, consiste en un transformador de alta corriente y baja tensión, cuya tensión de CA de entrada es manejada por un controlador de temperatura dirigido por un termopar soldado en la probeta.

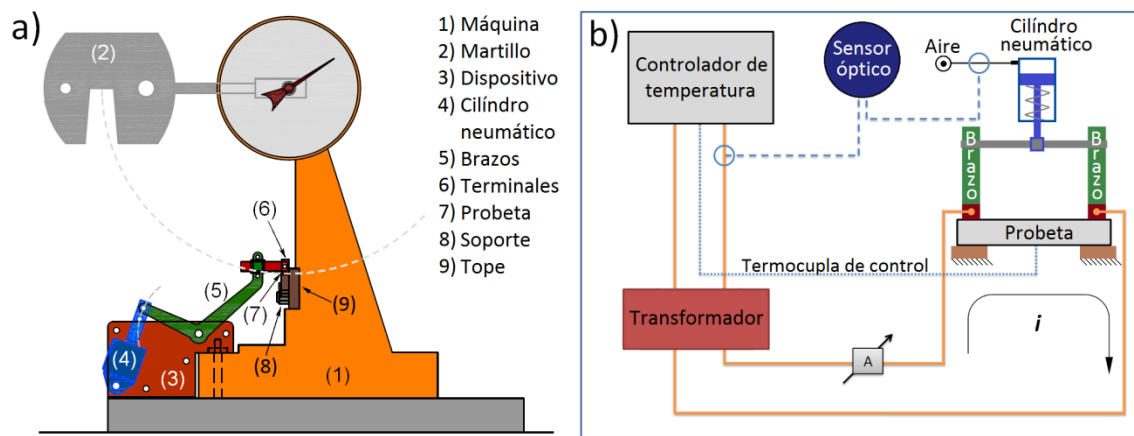


Figura 6.1 Esquema del equipamiento para ensayos Charpy en alta temperatura. **a)** Máquina y dispositivo, **b)** Diagrama del sistema operativo.

El diagrama del sistema operativo (circuito eléctrico de calentamiento y dispositivo de sujeción) se muestra en la Figura 6.1b. La probeta con el termopar de control (T_c) soldado se coloca en los soportes de muestra y se sujetan cuando la válvula del solenoide neumática es accionada manualmente. La temperatura del ensayo es seleccionada en el controlador de temperatura. Se aplica una corriente alterna (i) a través de la probeta y el controlador regula la energía eléctrica entregada por el transformador. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura del ensayo, se acciona manualmente la caída del martillo. Un sensor óptico situado en la trayectoria pendular del martillo interrumpe la corriente eléctrica y libera la sujeción de la muestra. Por último, el martillo impacta contra la probeta simplemente apoyada. La posición del sensor óptico establece el tiempo transcurrido desde que la corriente eléctrica se detiene hasta que el martillo golpea la muestra.

Debido al método de calentamiento utilizado, en la probeta se produce un gradiente de temperatura simétrico alrededor de la posición de la entalla. Por lo tanto, un elemento clave del ensayo es asegurar que el volumen del proceso de fractura se encuentre acondicionado térmicamente. Un análisis tridimensional por elementos finitos de deformación plana en la zona de deformación plástica de la probeta Charpy en función de la carga aplicada fue realizado en [209]. Allí fue demostrado que la zona plástica se extiende aproximadamente desde la entalla hasta una longitud igual al espesor de la probeta. Por lo tanto, la zona del proceso de fractura se extiende a lo largo del eje de la probeta hasta un espesor de la probeta a cada lado del plano de la entalla. Este volumen de material debe mantenerse a la temperatura de ensayo deseada hasta el momento en que el martillo hace contacto con la probeta.

6.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta la instrumentación de una máquina de ensayos de impacto Charpy con un dispositivo innovador diseñado para ensayos de impacto en alta temperatura y

materiales comerciales utilizados para validar completamente la tecnología de calefacción de alta temperatura in situ.

La Figura 6.2 muestra el dispositivo innovador instrumentado en una máquina de impacto Charpy Otto Wolpert-Werke PW 5 S5 de capacidad 50 Joule y velocidad de impacto $3,8 \text{ ms}^{-1}$. El cuadro también muestra el transformador de potencia (salida: 4 V - 1000 A máximo).

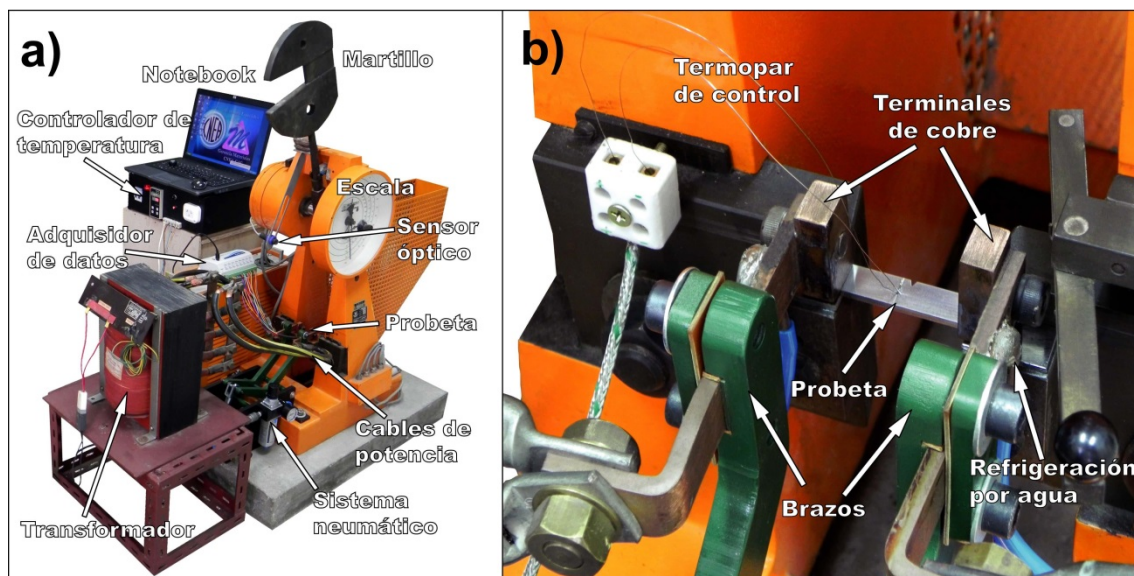


Figura 6.2 a) Fotografía de la máquina Charpy con el dispositivo de ensayos para alta temperatura. b) Detalles de los terminales eléctricos y el sistema de sujeción de la probeta.

Los materiales ensayados fueron aceros al carbono AISI 1010, 1045 y 1080 en el estado recocido. Probetas de impacto Charpy con entalla en V se mecanizaron a partir de chapas de 4,76 mm de espesor. Las dimensiones de la probeta (2,5x10x55 mm) y geometría de la entalla se realizaron según la recomendación de la norma ASTM E23-07 [115] para tamaños de muestra inferior al estándar. La orientación de las muestras ensayadas respecto a la microestructura de laminación fue longitudinal-transversal (LT).

Una muestra de acero AISI 1045 se utilizó para la medición del gradiente de temperatura a diferentes valores del termopar de control en el intervalo de 400 a 700 °C. Termopares de tipo K (Chromel / alumel) de alambre 0,1 mm de diámetro fueron soldados por soldadura de punto a lo largo de la dirección x, véase línea punteada en Figura 6.3. El termopar de control (T_c) se ubicó en $x = 3 \text{ mm}$ desde la entalla. Un registrador de datos NOVUS con una frecuencia de adquisición de 0,5 s se utilizó para la registración simultánea de valores de salida de los termopares. Simultáneamente, se realizaron mediciones termográficas con una cámara térmica infrarroja FLIR T640 y la corriente eléctrica aplicada a la probeta de Charpy se midió con una pinza amperométrica. El contenido de C y S de los aceros fue medido en un equipo Leco CS200. Observaciones microestructurales se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips Quanta 200.

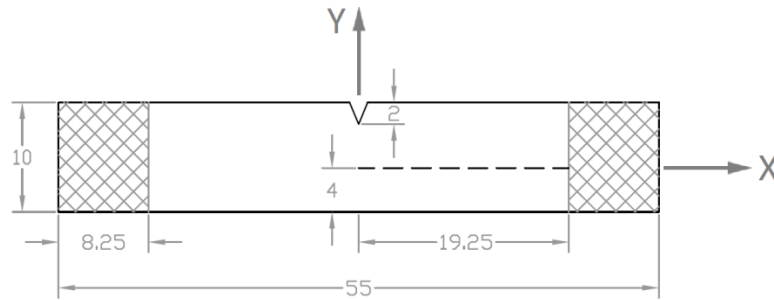


Figura 6.3 Dibujo esquemático de la probeta con las dimensiones en mm y el sistema de referencia adoptado. El cuadrículado indica las zonas de contacto eléctrico con los terminales y la línea de puntos indica donde fueron ubicados los termopares.

6.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.5.1 Estudios térmicos de calentamiento de la probeta in-situ.

Mediciones utilizando una probeta instrumentada con termopares se muestran en la Figura 6.4. Cada conjunto de datos fue medido a una temperatura de control específica. Las temperaturas indicadas se calcularon promediando los valores registrados en períodos de control estables de 120 s, sus desviaciones estándar fueron inferiores a 4 °C. La muestra es sujeta por los contactos eléctricos refrigerados ($x = 19,25$ mm), por lo tanto, la temperatura en sus extremos es constante e independiente de la temperatura de ensayo. Los perfiles de temperatura de la Figura 6.4 indican un gradiente térmico longitudinal alrededor de la entalla de $(0,01 \cdot T_{\text{Entalla}})$ °C/mm.

Además de las medidas de termopares en la dirección x de la muestra, las tres imágenes termográficas de la Figura 6.5 permiten la observación de los perfiles de temperatura en la dirección y. Un gradiente térmico leve de 2 °C/mm en la dirección y de la entalla puede medirse a 700 °C.

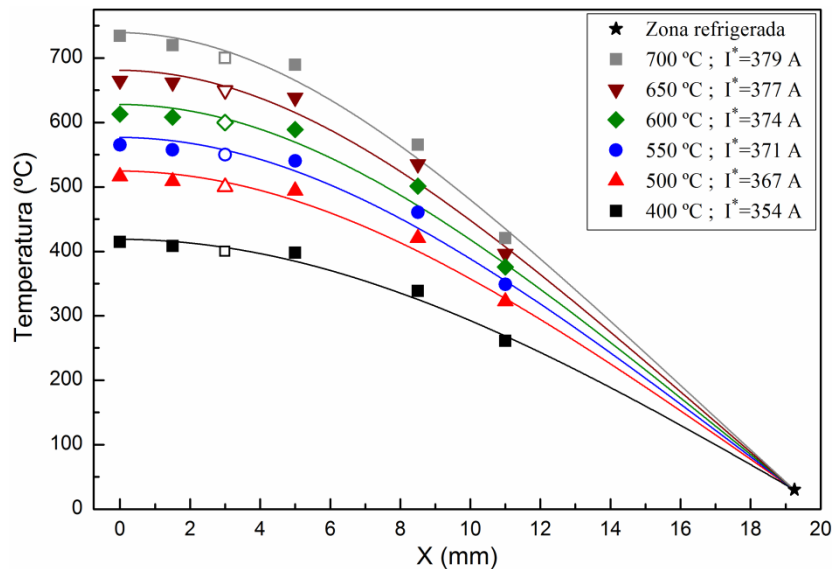


Figura 6.4 Perfiles de temperatura en probeta Charpy-V de acero AISI 1045 (2,5x10x55 mm) calentada por corriente eléctrica alterna. Los símbolos identifican los valores medidos y las líneas continuas son los resultados del modelo térmico implementado con la ecuación (6.1). Los símbolos abiertos representan el valor de del termopar de control (T_c).

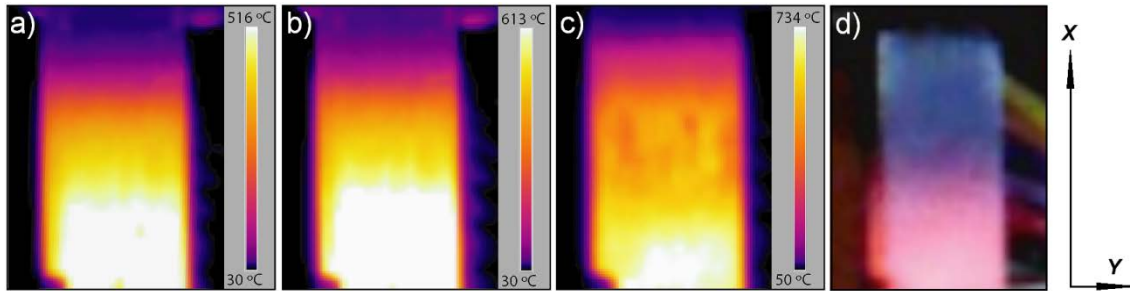


Figura 6.5 Imágenes termográficas de la probeta durante las mediciones de la Figura 6.4 con: **a)** $T_c = 500\text{ °C}$, **b)** $T_c = 600\text{ °C}$ y **c)** $T_c = 700\text{ °C}$. **d)** Fotografía de la muestra a $T_c = 700\text{ °C}$.

Para caracterizar la evolución temporal de temperaturas obtenidas en el plano de fisuración durante los ensayos de Charpy, se presentan en la Figura 6.6 los registros temporales del termopar ubicado justo debajo de la entalla ($x=0$) en intervalos de T_c de 400 a 700 °C. Cabe aclarar que el proceso de enfriamiento mostrado en la Figura 6.6 no corresponde al que sucede durante el ensayo Charpy ya que la probeta cae al interior de la máquina y en este caso en particular el enfriamiento es acelerado por los terminales refrigerados por agua. Las rampas de calentamiento son aproximadamente lineales con velocidades de 32 °C/s e independientes de la temperatura de control, luego se pasa a la etapa de estabilidad isotérmica (temperatura regulada por el controlador) y se finaliza el ciclo con la etapa de enfriamiento en corriente eléctrica nula. Como se esperaba, la magnitud de la velocidad de enfriamiento depende de la temperatura máxima alcanzada en la entalla. Cuanto mayor es la temperatura alcanzada en la entalla, mayor es la velocidad de enfriamiento. A modo de ejemplo, se midió una caída inicial de 100 °C en tiempos de 4 s y 11 s para $T_{Entalla} = 734\text{ °C}$ ($T_c = 700\text{ °C}$) y $T_{Entalla} = 412\text{ °C}$ ($T_c = 400\text{ °C}$) respectivamente. Dado que el tiempo transcurrido desde la interrupción de la energía eléctrica al impacto es de 0,1 s, la caída de temperatura hasta el momento de impacto es menos de 2,5 °C para el intervalo de temperaturas analizado. Estas caídas de temperatura son menores que la oscilación térmica producida por el sistema de control de temperatura, por lo tanto, el dispositivo de calentamiento por corriente in situ cumple con el requerimiento de conocer la temperatura de la probeta al momento del impacto.

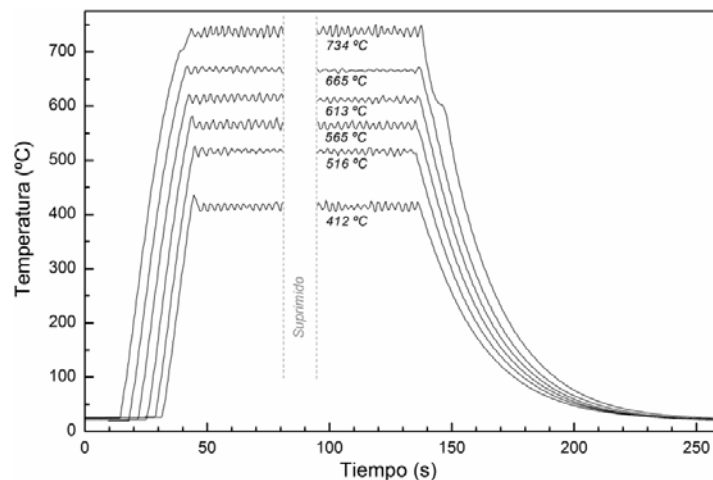


Figura 6.6 Ciclos térmicos registrados por el termopar ubicado en el plano de propagación de fisura, debajo de la entalla ($x = 0$).

Nuestras mediciones muestran que existe una variación significativa de la temperatura dentro del volumen de proceso de fractura, pero este rango puede ser relacionado con la temperatura de control. De esta forma, el valor medio y el intervalo de confianza de la temperatura en el volumen de proceso de fractura pueden ser reportados con exactitud a partir del valor de la temperatura de control. Con el fin de probar esta hipótesis de una manera cuantitativa, implementamos un modelo térmico basado en la teoría del flujo de calor para conocer la función distribución de temperatura a lo largo de la probeta y el mismo lo ajustaremos con los datos experimentales registrados por el conjunto de termopares soldados a lo largo de la dirección x .

El modelo térmico asume que las secciones transversales de la muestra poseen una temperatura constante, pero su área (A) y perímetro (P) varían debido a la entalla [210]. El flujo de calor es modelado unidireccionalmente a lo largo del eje x de la probeta. La fuente de calor proviene del efecto Joule producido por la corriente eléctrica (I), y la pérdida de calor se produce por conducción hacia los extremos de la muestra y por radiación desde la superficie de la probeta hacia el medio ambiente. Por lo tanto, la tasa total de ganancia de calor en un elemento de volumen de la muestra es:

$$A D C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \right) - h P (T - T_e) + \frac{I^2 \rho}{A} \quad (6.1)$$

donde T es la temperatura de la muestra en la posición x , T_e es la temperatura ambiental, C es el calor específico, D es la densidad, ρ es la resistividad eléctrica, h es la conductancia superficial, y λ la conductividad térmica. Nuestro interés es para el caso donde la temperatura es estable, esto es cuando T no varía en el tiempo y la ecuación (6.1) puede ser igualada a cero. Entonces, la ecuación diferencial fue numéricamente resuelta para $T_{(x)}$ a través de un método de diferencias finitas con las condiciones de contorno $\partial T / \partial x_{(x=0)} = 0$ y $T_{(x=19,25 \text{ mm})} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ [211]. La resistividad eléctrica y la conductividad térmica se expresaron como funciones lineales de la temperatura ajustando los datos medidos en [212] sobre un acero AISI 1042. Una conductancia superficial de $7,5 \text{ W}/^\circ\text{Cm}^2$ fue utilizada para todas las temperaturas. Para cada temperatura de control, la diferencia entre los perfiles de temperatura $T_{(x)}$ del modelo y experimental fue reducida a un mínimo utilizando un método de cuadrados mínimos en donde el valor de salida es la corriente eléctrica (I^*). Los perfiles de temperatura calculados se graficaron como curvas continuas en la Figura 6.4. Encontramos diferentes valores de corrientes eléctricas medidas (I) y modeladas (I^*), como puede verse en la Figura 6.7.

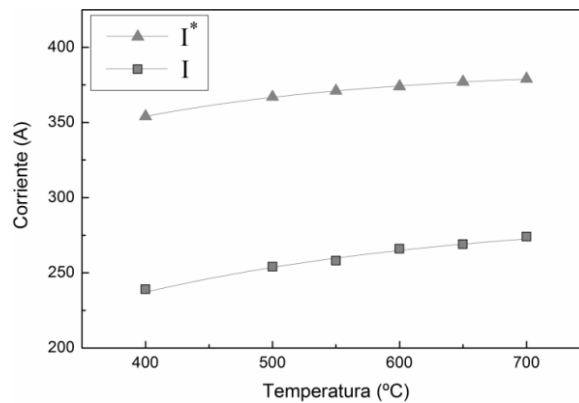


Figura 6.7 Corrientes eléctricas estables medidas (I) y modeladas (I^*) en función de la temperatura de control.

El origen de esta discrepancia en los valores de la corriente eléctrica se analiza en términos del valor de la conductancia superficial y el efecto piel generado por una corriente alterna en los materiales conductores. El valor del parámetro h tiene poca influencia en el resultado de las corrientes eléctricas modeladas, por ejemplo, si h es reducido dos órdenes de magnitud, I^* cae solamente 5 A para $T_c = 700$ °C. Aún más, la pérdida de calor por radiación superficial de la probeta puede inclusive ser despreciada en el modelo de calentamiento por corriente eléctrica en este tipo de probetas. El efecto piel es la tendencia que posee la corriente eléctrica alterna para circular principalmente por la superficie exterior de los conductores eléctricos [213]; esto implica una reducción en el área transversal de la probeta donde es producido el efecto Joule (el término $I^2\rho/A$ de la ecuación (6.1)). En este caso, la fuente de calor generará el mismo calor pero con una corriente eléctrica inferior como puede observarse en la comparación de las mediciones experimentales y el modelo teórico. La disminución del área de sección en la probeta puede ser considerada a través del concepto de profundidad del efecto piel (δ), definida como la distancia a la que la corriente eléctrica se reduce hasta un valor de $1/e$ desde la superficie del conductor. La fórmula de la profundidad del efecto piel está dada por:

$$\delta = \sqrt{2\rho/\omega\mu_0\mu_r} \quad (6.2)$$

donde ω es la frecuencia angular de la corriente, μ_0 es la permeabilidad en el vacío y μ_r es la permeabilidad magnética relativa del conductor. Dados estos supuestos, el término que describe la fuente de calor en la ecuación (6.1) se corrige de la siguiente manera:

$$\frac{I^2\rho}{A_{effective}} = \frac{I^2\rho}{(2(a+b)\delta - 4\delta^2)} \quad (6.3)$$

donde a y b son el alto y ancho de la probeta, respectivamente. La dependencia de la permeabilidad magnética relativa con la temperatura para una nueva evaluación de la corriente eléctrica en el modelo numérico se obtuvo a partir de la referencia [214] con un acero al carbono laminado en frío. Luego de esta adicional consideración, hay una concordancia entre los valores de corriente medidos y calculados.

Teniendo el modelo numérico para calcular el perfil de temperatura a lo largo de la probeta, se obtuvo un gráfico de la temperatura en la entalla ($x = 0$) y en el límite del volumen hasta donde actúa el proceso plástico de fractura ($x = 2,5$ mm) en función de la temperatura del termopar de control (T_c es ubicado en $x=3$ mm) como se muestra en la Figura 6.8. La dependencia lineal entre estas variables es un resultado inesperado pero tecnológicamente importante, ya que según sea el valor de la temperatura de control fijada, permite obtener una fórmula simple para evaluar el valor medio e intervalo de confianza de temperaturas en el volumen donde se produce el proceso de fractura.

Este estudio demuestra principalmente que el proceso de calentamiento por CA in situ de una probeta tipo Charpy-V produce un gradiente de temperatura en el interior del volumen donde actúa el proceso plástico de fractura, cuyos límites pueden ser conocidos por cálculo o medición directa. El conocimiento previo de estos límites permite calificar al ensayo de Charpy en la evaluación de la transición dúctil-frágil en altas temperaturas de un material particular.

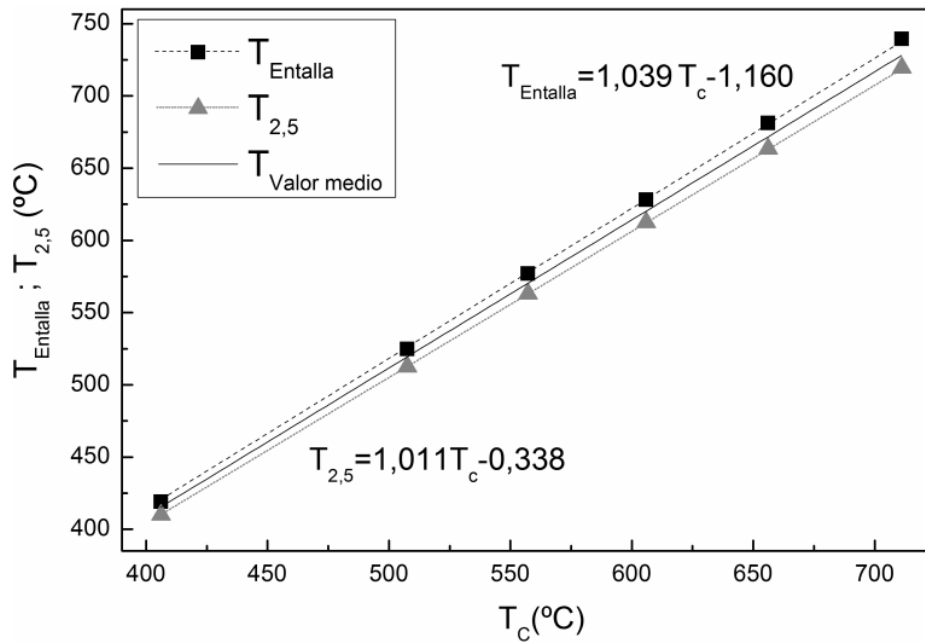


Figura 6.8 Intervalo de confianza para la temperatura dentro del volumen donde se produce el proceso plástico de fractura en función de la temperatura de control.

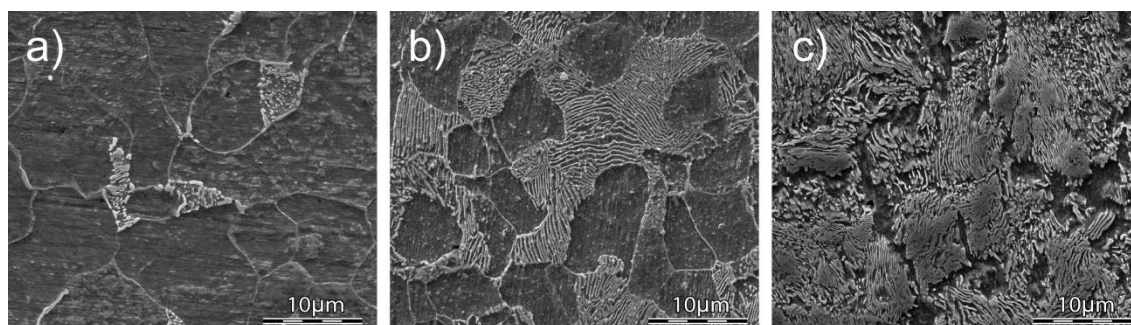
6.5.2 Ensayos Charpy en alta temperatura.

El comportamiento del flujo plástico en aceros al carbono ha recibido la mayor atención en el pasado sobre mezclas ferrita + perlita [215-216]. La tensión de fluencia y deformación a máxima fuerza (ϵ_m) en función de la temperatura fueron obtenidas con el ensayo de tracción a bajas velocidades de deformación por los autores mencionados. Para todo el contenido de carbono hasta la composición eutectoide (0,77% en peso de C), el comportamiento global de la tensión de fluencia y ϵ_m es a disminuir con la temperatura presentando una discontinuidad situada alrededor de la temperatura de transformación de fase eutectoide. En el caso de ϵ_m , la discontinuidad es un incremento agudo cuya intensidad aumenta con el volumen de perlita. Por otro lado, el comportamiento en la discontinuidad de la tensión de fluencia es más complejo. Debido a que la resistencia de la fase austenita es mayor que la de la fase ferrita y menor que la perlita, la transición brusca de la tensión de fluencia ocurre a la temperatura eutectoide donde una mezcla de ferrita + perlita puede aumentar o disminuir la tensión de fluencia según sea el contenido de perlita. A partir de estos resultados se puede suponer que la tenacidad de estos aceros podría mostrar una discontinuidad en el mismo intervalo de temperatura. Por lo tanto, nos proponemos estudiar esta propiedad del material utilizando nuestra tecnología de calentamiento in situ en la máquina de impacto Charpy.

El contenido de C, S y el valor de dureza de los tres aceros que utilizamos en el estudio de la tenacidad en alta temperatura se muestran en la Tabla 6.1. La microestructura observada por SEM en los aceros se presenta en la Figura 6.9. Estas microestructuras son típicas de los aceros al carbono en la condición de recocido. En estas imágenes, la ferrita (α) aparece de color gris oscuro, mientras que la cementita (Fe_3C) contenida en las colonias de perlita (P) aparece de color blanco. El espesor de la ferrita en las colonias de perlita disminuye a medida que aumenta el contenido de carbono.

Tabla 6.1 *Contenidos de C, S y dureza de los aceros utilizados.*

Acero al carbono	C (% peso)	S (% peso)	HR _B
AISI 1010	0,11 ±0,01	0,0093 ±0,0009	89
AISI 1045	0,47 ±0,03	0,037 ±0,004	70
AISI 1080	0,78 ±0,06	0,0061 ±0,0006	98

**Figura 6.9** *Microestructura en la condición de recocido para los aceros: a) AISI 1010; b) AISI 1045 y c) AISI 1080. La cementita (Fe_3C) contenida en la perlita se observa en color blanco.*

Para preservar la microestructura de partida, el ciclo de calentamiento en todos los ensayos de Charpy fueron realizados con una etapa inicial a velocidad de calentamiento de 32 °C/s aprox., como se muestra en la Figura 6.6, seguido por un tiempo de mantención a la temperatura del ensayo de 6 s antes de impactar la probeta con el martillo. Este ciclo de calentamiento corto es posible únicamente con el método de calefacción utilizado.

La variación en la energía al impacto Charpy con la temperatura en los aceros al carbono ensayados se presenta en la Figura 6.10 (note que cada punto de las curvas fue realizado con un único ensayo). Las barras de error muestran el intervalo de confianza de temperaturas en el volumen donde se produce la fractura como fue estimado previamente en la Figura 6.8.

Independientemente del contenido de carbono, la resistencia al impacto disminuye lentamente desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente los 500 °C y luego comienza un fuerte ascenso hasta la temperatura eutectoide (Figura 6.10c). Este comportamiento muestra que las mezclas de ferrita + perlita son altamente resistentes a la rotura a temperaturas cercanas a la temperatura eutectoide de acuerdo con las conclusiones de [216]. Debido a que en el presente trabajo, los mecanismos que actúan para incrementar o reducir la tenacidad en los aceros en el rango de temperaturas inferiores a la Ac_1 , escapan de los objetivos buscados, los mismos no serán aquí tratados. Para los tres aceros la temperatura de transformación del constituyente eutectoide (Ac_1) se encuentra dentro del rango de temperaturas donde se registró una discontinuidad en la curva de tenacidad. Este efecto es simple de interpretar ya que la microestructura cambia a la temperatura Ac_1 . Adicionalmente, para el acero 1045, se tiene la transformación austenítica Ac_3 a 775 °C y la curva de tenacidad para este acero también registró una discontinuidad en ese entorno de temperaturas. Por lo tanto, nuestros resultados lograron detectar un cambio en la tenacidad a la temperatura eutectoide Ac_1 y permiten validar la tecnología de calentamiento in situ para ser utilizada en la estimación de temperaturas de transición dúctil-frágil a temperaturas elevadas en otros sistemas metálicos.

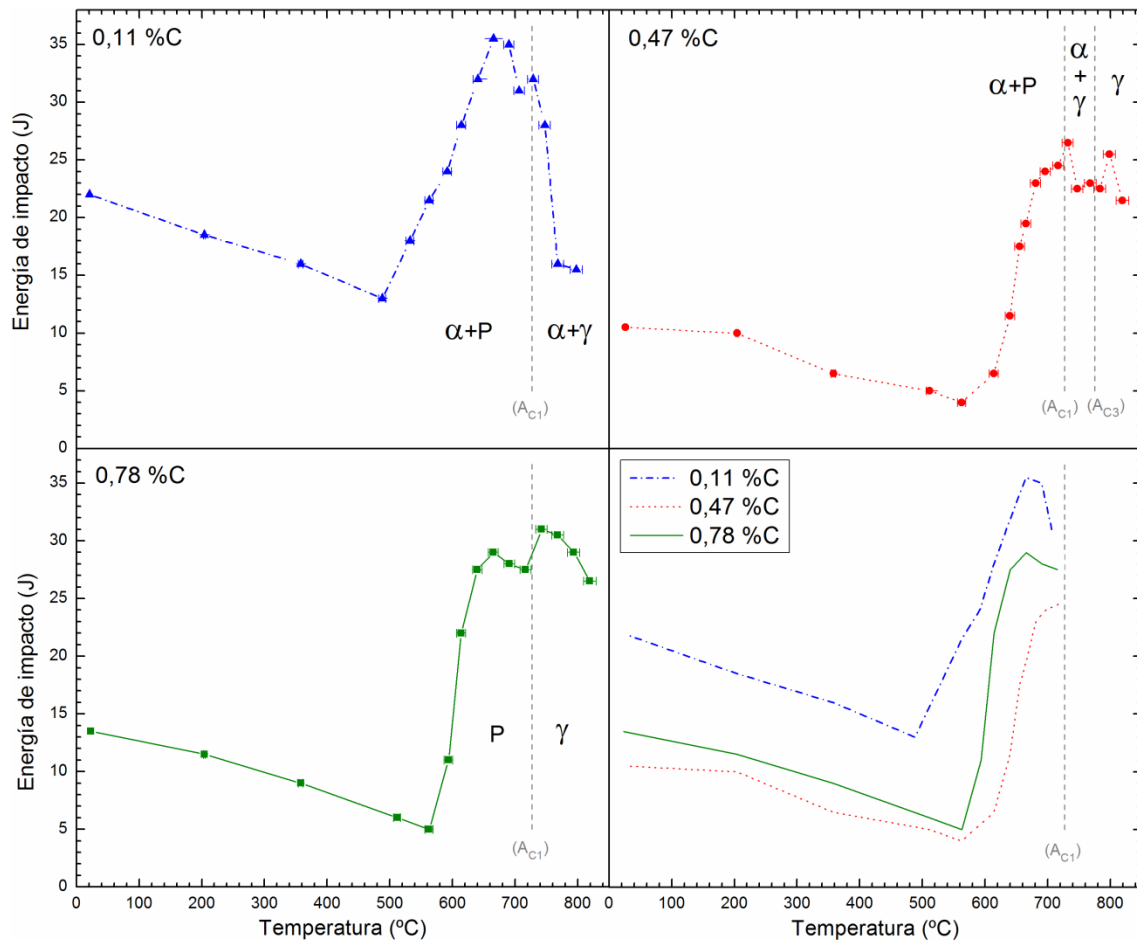


Figura 6.10 Energía al impacto Charpy en función de la temperatura de ensayo sobre aceros con diferentes contenidos de C. Las temperaturas eutectoide A_{c1} y de austenización A_{c3} se muestran con líneas punteada verticales [217].

6.6 CONCLUSIONES (DEL APÉNDICE)

El dispositivo desarrollado para el calentamiento de la probeta in situ en el ensayo de impacto Charpy, ofrece ventajas técnicas significativas sobre el método de transferencia convencional desde un horno y a su vez ventajas económicas significativas frente a métodos de transferencia robóticos complejos. La tecnología de calentamiento in-situ reduce significativamente la incertidumbre asociada a las pérdidas térmicas durante la transferencia de probetas de ensayo desde el horno a la máquina de ensayo, y también garantiza una correcta ubicación de la probeta en la máquina de ensayos. Las mediciones de la energía absorbida al impacto en los ensayos con probetas de tamaño menor al estándar por el método de calentamiento in situ han demostrado ser sensibles respecto a la temperatura de transformación de fase eutectoide ampliamente conocida en los aceros al carbono ferríticos/perlíticos.

Aunque el ímpetu inicial para el desarrollo de esta nueva tecnología fue estimar la transición dúctil-frágil que se produce a alta temperatura, en algunos sistemas de aleación metálica, encontramos que su amplia gama de velocidad de calentamiento de probetas proporciona nuevas herramientas de investigación para el estudio de, por ejemplo, la fragilización a temperaturas intermedias en metales y aleaciones las cuales han sido un área de intensa investigación desde 1912 [218].

7 REFERENCIAS

- [1] Sun Z., 2015. Microstructures and Mechanical Behavior of NiAl-Strengthened Ferritic Alloys at Room and Elevated Temperatures, Tesis Doctoral. University of Tennessee.
- [2] Bhadeshia H.K.D.H., 2001, Design of Ferritic Creep-resistant Steels, Review, ISIJ International 41, 626-640.
- [3] Tortorelli P.F., DeVan J.H., 1992. Behavior of iron aluminides in oxidizing and oxidizing/sulfidizing environments. Mater. Sci. Eng. A 153, 573-577.
- [4] Prescott R., Graham M.J., 1992. The oxidation of Iron-aluminum alloys, Oxid. Met. 38, 73-87.
- [5] Klöwer J., 1996. High temperature corrosion behaviour of iron aluminides and iron-aluminium-chromium alloys. Mater. Corros. 47, 685-694.
- [6] Tortorelli P.F., Natesan K., 1998. Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides. Mater. Sci. Eng. A258, 115-125.
- [7] Pint B.A., Regina J.R., Prüßner K., Chitwood L.D., Alexander K.B., Tortorelli P.F., 2001. Effect of environment on the oxidation of ingot-processed iron aluminides. Intermetallics 9, 735-739.
- [8] Morris D.G., Muñoz-Morris M.A., 2011. Recent developments toward the application of iron aluminides in fossil fuel technologies. Adv. Eng. Mater. 13, 43-47.
- [9] Mitra R., 2015. Structural Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites, CRC Press, London.
- [10] McKamey C.G., 1996. Advanced intermetallics. En: Stoloff N.S., Sikka V.K. (Eds.), Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds. Chapman and Hall, New York, pp. 351-391.
- [11] Deevi S.C., Sikka V.K., Liu C.T., 1997. Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides. Prog. Mater. Sci. 42, 177-192.
- [12] Stoloff N.S., 1998. Iron aluminides: present status and future prospects. Mater. Sci. Eng. A258, 1-14.
- [13] Sikka V.K., Wilkening D., Liebetrau J., Mackey B., 1998. Melting and casting of FeAl-based cast alloy. Mater. Sci. Eng. A258, 229-235.
- [14] Eumann M., Palm M., Sauthoff G., 2004. Alloys based on Fe₃Al or FeAl with strengthening Mo₃Al precipitates. Intermetallics 12, 625-633.
- [15] Falat L., Schneider A., Sauthoff G., Frommeyer G., 2005. Mechanical properties of Fe–Al–M–C (M=Ti, V, Nb, Ta) alloys with strengthening carbides and Laves phase. Intermetallics 13, 1256-1262.
- [16] Stein F., Palm M., Sauthoff G., 2005. Mechanical properties and oxidation behaviour of two-phase iron aluminium alloys with Zr(Fe,Al)₂ Laves phase or Zr(Fe,Al)₁₂ τ_1 phase. Intermetallics 13, 1275-1285.
- [17] Risanti D.D., Sauthoff G., 2005. Strengthening of iron aluminide alloys by atomic ordering and Laves phase precipitation for high-temperature applications. Intermetallics 13, 1313-1321.
- [18] Schneider A., Falat L., Sauthoff G., Frommeyer G., 2005. Microstructures and mechanical properties of Fe₃Al-based Fe–Al–C alloys. Intermetallics 13, 1322-1331.
- [19] Krein R., Schneider A., Sauthoff G., Frommeyer G., 2005. Microstructure and mechanical properties of Fe₃Al-based alloys with strengthening boride precipitates. Intermetallics 15, 1172-1182.
- [20] Krein R., Palm M., 2008. The influence of Cr and B additions on the mechanical properties and oxidation behaviour of L₂₁-ordered Fe–Al–Ti-based alloys at high temperatures. Acta Mater. 56, 2400-2405.
- [21] Risanti D.D., Sauthoff G., 2011. Microstructures and mechanical properties of Fe-Al-Ta alloys with strengthening Laves phase. Intermetallics 19, 1727-1736.
- [22] Morris D.G., Requejo L.M., Muñoz-Morris M.A., 2005. A study of precipitation in DO₃ ordered Fe–Al–Nb alloy. Intermetallics 13, 862-871.
- [23] Morris D.G., Muñoz-Morris M.A., 2012. Room and high temperature deformation behaviour of a forged Fe–15Al–5Nb alloy with a reinforcing dispersion of equiaxed Laves phase particles. Mater. Sci. Eng. A552, 134-144.
- [24] Krein R., Palm M., 2007. Two-fold flow stress anomaly in L₂₁-ordered Fe–Al–Ti-based alloys. Mat. Sci. Eng. A460-461, 174-179.

- [25] Hao S.M., Takayama T., Ishida K., Nishizawa T., 1984. Miscibility gap in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Co systems. *Metall. Trans. A15*, 1819-1828.
- [26] Eleno L., Frisk K., Schneider A., 2006. Assessment of the Fe-Ni-Al system. *Intermetallics* 14, 1276-1290.
- [27] Stallybrass C., Schneider A., Sauthoff G., 2005. The strengthening effect of (Ni,Fe)Al precipitates on the mechanical properties at high temperatures of ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys. *Intermetallics* 13, 1263-1268.
- [28] Stallybrass C., Sauthoff G., 2004. Ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys with coherent precipitates for high-temperature applications. *Mater. Sci. Eng. A387-389*, 985-990.
- [29] Edahiro T., Kouzai K., Yasuda H.Y., 2013. Mechanical properties and hardening mechanism of Fe-Al-Ni single crystals containing NiAl precipitates. *Acta Mater.* 61, 1716-1725.
- [30] Calderon H., Fine M.E., 1984. Coarsening kinetics of coherent NiAl-type precipitates in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Mo Alloys. *Mater. Sci. Eng.* 63, 197-208.
- [31] Calderon H.A., Fine M.E., Weertman J.R., 1988. Coarsening and morphology of β' particles in Fe-Ni-Al-Mo ferritic alloys. *Metall. Trans. A* 19, 1135-1146.
- [32] Sun Z., Song G., Ilavsky J., Ghosh G., Liaw P.K., 2015. Nano-sized precipitate stability and its controlling factors in a NiAl-strengthened ferritic alloy. *Sci. Rep.* 5, 16081; doi: 10.1038/srep16081.
- [33] Zhu S.M., Tjong S.C., Lai J.K.L., 1998. Creep behavior of a β' (NiAl) precipitation strengthened ferritic Fe-Cr-Ni-Al alloy. *Acta Mater.* 46, 2969-2976.
- [34] Vo N.Q., Liebscher C.H., Rawlings M.J.S., Asta M., Dunand D.C., 2014. Creep properties and microstructure of a precipitation-strengthened ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloy. *Acta Mater.* 71, 89-99.
- [35] Teng Z.K., Zhang F., Miller M.K., Liu C.T., Huang S., Chou Y.T., Tien R.H., Chang Y.A., Liaw P.K., 2012. New NiAl-strengthened ferritic steels with balanced creep resistance and ductility designed by coupling thermodynamic calculations with focused experiments. *Intermetallics* 29, 110-115.
- [36] Zhao P.Z., Kozakai T., Miyazaki T., 1989. Phase separation into A2+DO₃ two phases in Fe-Al-V ternary ordering alloys. *J. Jpn. Inst. Met.* 53, 266-272.
- [37] Maebashi T., Kozakai T., Doi M., 2004. Phase equilibria in iron-rich Fe-Al-V ternary alloy system. *Z. Metallkd.* 95, 1005-1010.
- [38] Alonso P.R., Gargano P.H., Bozzano P.B., Ramírez-Caballero G.E., Balbuena P.B., Rubiolo G.H., 2011. Combined ab initio and experimental study of A2 + L2₁ coherent equilibria in the Fe-Al-X (X = Ti, Nb, V) systems. *Intermetallics* 19, 1157-1167.
- [39] Ferreirós P.A., Alonso P.R., Gargano P.H., Bozzano P.B., Troiani H.E., Baruj A., Rubiolo G.H., 2014. Characterization of microstructures and age hardening of Fe_{1-2x}Al_xV_x alloys. *Intermetallics* 50, 65-78.
- [40] Sudbrack C.K., Yoon K.E., Noebe R.D., Seidman D.N., 2006. Temporal evolution of the nanostructure and phase compositions in a model Ni-Al-Cr alloy. *Acta Mater.* 54, 3199-3210.
- [41] Senčerkova L., Palm M., Pešička J., Veselý J., 2016. Microstructures, mechanical properties and oxidation behaviour of single-phase Fe₃Al (DO₃) and two-phase α -Fe,Al (A2)+Fe₃Al (DO₃) Fe-Al-V alloys. *Intermetallics* 73, 58-66.
- [42] Betteridge W., 1974. *The Nimonic Alloys*. Edward Arnold, London.
- [43] Nembach E., Neite G., 1985. Precipitation hardening of superalloys by ordered γ' -particles. *Prog. Mater. Sci.* 29, 177-319.
- [44] Donachie M.J., Donachie S.J., 2002. *Superalloys: A Technical Guide*, 2nd ed., ASM International.
- [45] Beardmore P., Davies R.G., Johnston T.L., 1969. On the temperature dependence of the flow stress of nickel-base alloys, *Trans. Met. Soc. AIME* 245, 1537-1545.
- [46] Krein R., Palm M., Heilmaier M., 2009. Characterization of microstructures, mechanical properties, and oxidation behavior of coherent A2+L2₁ Fe-Al-Ti. *J. Mat. Res.* 24, 3412-3421.
- [47] Morris D.G., Muñoz-Morris M.A., Requejo L.M., Baudin C., 2006. Strengthening at high temperatures by precipitates in Fe-Al-Nb alloys. *Intermetallics* 14, 1204-1207.
- [48] Sikka V.K., 1994. Processing and applications of iron-aluminides. *TMS Annual Meeting Proceedings*.
- [49] Sundar R.S., Baligidad R.G., Prasad Y.V.R.K., Sastry D.H., 1998. Processing of iron aluminides. *Mater. Sci. Eng. A258*, 219-228.

- [50] Becerra Araneda A.A., 2015. Fabricación industrial de aleaciones ferríticas de Fe-12%Al-12%V endurecibles por precipitación coherente. Tesis de Maestría, Instituto Sabato CNEA-UNSAM.
- [51] Rajan T.V., Sharma C.P., Sharma A., 1992. Structural Steel Castings. En: Heat Treatment: Principles and Techniques. Prentice-Hall of India.
- [52] Strudel J.L., 1996. Mechanical properties of multiphase alloys. En: Cahn R.W. y Haasen P. (Eds.) Physical metallurgy (4ta edición). Amsterdam, Elsevier Science B.V.
- [53] Konrad J., Zaefferer S., Schneider A., Raabe D., Frommeyer G., 2005. Hot deformation behavior of a Fe₃Al-binary alloy in the A2 and B2-order regimes. *Intermetallics* 13, 1304-1312.
- [54] Ferreirós P.A., 2013. Estudio de la precipitación de fase Heusler Fe₂AlV en aleaciones ternarias Fe-Al-V. Tesis de Maestría, Instituto Sabato CNEA-UNSAM.
- [55] Kocks U.F., 1977. The Theory of an Obstacle-controlled Yield Strength - Report after an International Workshop, *Mater. Sci. Eng.* 27, 291-298.
- [56] Baldan A., 2002. Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys, Part I: Ostwald ripening theories, *Review. J. Mat. Sci.* 37, 2171-2202.
- [57] Lifshitz I.M., Slyozov V.V., 1961. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids* 19, 35-50.
- [58] Wagner C.Z., 1961. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlosen. (Ostwald-Reifung). *Z. Elektrochem.* 65, 581-591.
- [59] Ostwald W.Z., 1901. Blocking of Ostwald Ripening Allowing Long-Term Stabilization. *Phys. Chem.* 37, 385.
- [60] Ostwald W., 1901. Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Engelmann, Leipzig.
- [61] Robson J.D., 2004. Modelling the overlap of nucleation, growth and coarsening during precipitation. *Acta Mater.* 52, 4669-4676.
- [62] Herrmann J., Inden G., Sauthoff G., 2003. Deformation behaviour of iron-rich iron-aluminium alloys at high temperatures *Acta Mater.* 51, 3233-3242.
- [63] Jellison J.L., Stoloff N.S., 1974. Plastic deformation and fracture of Fe-V alloys. *Mater. Sci. Eng.* 13, 231-243.
- [64] Krein R., Friak M., Neugebauer J., Palm M., Heilmaier M., 2010. L2₁-ordered Fe-Al-Ti alloys. *Intermetallics* 18, 1360-1364.
- [65] Reppich B., 1993. Particle strengthening, En: H. Mughrabi, (Ed.), Plastic Deformation and Fracture of Materials, Volume 6. *Mat. Sci. Tech.* (Ed. Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 311-357.
- [66] Marceau R.K.W., Ceguerra A.V., Breen A.J., Palm M., Stein F., Ringer S.P., Raabe D., 2015. Atom probe tomography investigation of heterogeneous short-range ordering in the 'komplex' phase state (K-state) of Fe-18Al (at.%). *Intermetallics* 64, 23-31.
- [67] Ohnuma I., Schön C. G., Kainuma R., Inden G., Ishida K., 1998. Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the Fe-Al-Ti system. *Acta Mater.* 46, 2083-2094.
- [68] Mendiratta M. G., Ehlers S. K., Lipsitt H. A. 1987. DO₃-B2-α Phase Relations in Fe-Al-Ti Alloys, *Met. Trans. A18*, 509-518.
- [69] Nishino Y., Asano S., Ogawa T., 1997. Phase stability and mechanical properties of Fe₃Al with addition of transition elements, *Mater. Sci. Eng.* A234-236, 271-274.
- [70] Müller L., Glatzel U., Feller-Kniepmeier M., 1992. Modelling thermal misfit stresses in Nickel-base superalloys containing high volumen fractions of γ' phase, *Acta Metall. Mater.* 40, 1321-1327.
- [71] Mitchell R.J., Preuss M., Hardy M.C., Tinc S., Influence of composition and cooling rate on constrained and unconstrained lattice parameters in advanced polycrystalline nickel-base superalloys, 2006. *Mater. Sci. Eng.* A423, 282-291.
- [72] Morris Jr. J.W., Lee C.S., Guo Z., 2003. The Nature and Consequences of Coherent Transformations in Steel. *ISI International* 43, 410-19.
- [73] Hall E.O., 1951. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proc. Phys. Soc. B* 64, 747-753.
- [74] Petch N.J., 1953. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* 174, 25-28.

- [75] Armstrong R.W., 1970. The influence of polycrystal grain size on several mechanical properties of materials. *Metall. Trans.* 1, 1169-1176.
- [76] Watanabe T., Tsurekawa S., 1999. The control of brittleness and development of desirable mechanical properties in polycrystalline systems by grain boundary engineering. *Acta Mater.* 47, 4171-4185.
- [77] Ghosh A., Kundub S., Chakrabarti D., 2014. Effect of crystallographic texture on the cleavage fracture mechanism and effective grain size of ferritic Steel. *Scr. Mater.* 81, 8-11.
- [78] Umantsev A., Olson G.B., 1993. Ostwald ripening in multicomponent alloys. *Scr. Metall. Mater.* 29, 1135-1140.
- [79] Greenwood G.W., 1956. The growth of dispersed precipitates in solutions. *Acta Metall.* 4, 243-248.
- [80] Werz T., Baumann M., Wolfram U., Krill III C.E., 2014. Particle tracking during Ostwald ripening using time-resolved laboratory X-ray microtomography. *Mater. Charact.* 90, 185-195.
- [81] Hillert M., 1965. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metall.* 13, 227-238.
- [82] Fischer F.D., Svoboda J., Gamsjäger E., Oberaigner E.R., 2008. From distribution functions to evolution equations for grain growth and coarsening. *Acta Mater.* 56, 5395-5400.
- [83] Ardell A.J., 2013. Trans-interface-diffusion-controlled coarsening in ternary alloys. *Acta Mater.* 61, 7749-7754.
- [84] Streitenberger P., Zöllner D., 2015. The envelope of size distributions in Ostwald ripening and grain growth. *Acta Mater.* 88, 334-345.
- [85] Ardell A.J., 1985. Precipitation Hardening. *Metall. Trans. A* 16, 2131-2165.
- [86] Nabarro F.R.N., 1972. The statistical problem of hardening. *J. Less-Common Met.* 28, 257-276.
- [87] Friedel J., 1956. *Les Dislocations (Monographie)*, Gauthier-Villars, Paris, France.
- [88] Mott N.F., 1952. Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Eds: Shockley W., Hollomon J.H., Manrer R., Seitz E., John Wiley & Sons, New York, 1952.
- [89] Foreman A.J.E., Markin M.J., 1966. Dislocation movement through random arrays of obstacles. *Phil. Mag.* 14, 911-924.
- [90] Kelly, A., Nicholson R.B., 1963. Precipitation hardening. *Progr. Mater. Sci.* 10, 151-391.
- [91] Gleiter H., Hornbogen E., 1965. Theorie der Wechselwirkung von Versetzungen mit kohärenten geordneten Zonen (I). *Phys. Stat. Sol.* 12, 235-250.
- [92] Guyot P., 1971. Hardening by ordered coherent precipitates related to the statistical theory. *Phil. Mag.* 24, 987-993.
- [93] Reppich B., 1982. Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating Ni-base alloys - I. Theoretical concept. *Acta Metall.* 30, 87-94.
- [94] Hernández-Rivera J.L., Cruz Rivera J.J., Garay-Reyes C.G., Ramos Azpeitia M., Zúñiga-Alonso I., Martínez-Sánchez R., 2012. Evaluation of strain caused by coherent precipitates in an Al alloy using TEM techniques. *Mater. Charact.* 73, 61-67.
- [95] Wilm A., 1911. Physikalisch-metallurgische Untersuchungen über magnesiumhaltige Aluminium-legierungen. *Metallurgie* 8, 225-227.
- [96] Phillips V.A., 1967. Hardening mechanisms in a precipitation hardenable nickel 12.71 at. % aluminium alloy. *Phil. Mag.* 16, 103-117.
- [97] Singhal L.K., Martin J.W., 1968. The mechanism of tensile yield in an age-hardened steel containing γ' (ordered Ni_3Ti) precipitates. *Acta Metall.* 16, 947-953.
- [98] Lee E.J., Ardell A.J., 1979. Superposition of Precipitation-hardening Mechanisms. En: Haasen P., Gerold V., Kosterz G. (Ed.), *Strength of metals and Alloys*, Proc. 5th Int. Conf. on the Strength of Metals and Alloys. Pergamon Press, Oxford, England, vol. 1, 633-638.
- [99] Marquis E.A., Seidman D.N., Dunand D.C., 2003. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys. *Acta Mater.* 51, 285-287.
- [100] Knipling K.E., Karnesky R.A., Lee C.P., Dunand D.C., Seidman D.N., 2010. Precipitation evolution in Al-0.1Sc, Al-0.1Zr and Al-0.1Sc-0.1Zr (at.%) alloys during isochronal aging. *Acta Mater.* 58, 5184-5195.

- [101] Krug M.E., Mao Z., Seidman D.N., Dunand D.C., 2014. Comparison between dislocation dynamics model predictions and experiments in precipitation-strengthened Al–Li–Sc alloys. *Acta Mater.* 79, 382-395.
- [102] McQueen H.J., Jonas J.J., 1975. Recovery and recrystallization during high temperature deformation. En: Arsenault R.J. (Ed.), *Treatise on materials science and technology*, vol. 6. New York, Academic Press. pp. 393-493.
- [103] Sellars C.M., 1978. Recrystallization of metals during hot deformation. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 288, 147-158.
- [104] Sakai T., Jonas J.J. 1984. Dynamic recrystallization: mechanical and microstructural considerations. *Acta Metall.* 32, 189-209.
- [105] Sakai T., Belyakov A., Kaibyshev R., Miura H., Jonas J.J., 2014. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions. *Prog. Mater. Sci.* 60, 130-207.
- [106] Gourdet S., Montheillet F., 2003. A model of continuous dynamic recrystallization. *Acta Mater.* 51, 2685-2699.
- [107] Solberg J.K., McQueen H.J., Ryum N., Nes E., 1989. Influence of ultra-high strains at elevated temperatures on the microstructure of aluminium. Part I. *Philos. Mag. A* 60, 447-471.
- [108] Mehtonen S.V., Karjalainen L.P., Porter D.A., 2013. Hot deformation behavior and microstructure evolution of a stabilized high-Cr ferritic stainless steel. *Mat. Sci. Eng. A* 571, 1-12.
- [109] ASTM Standard E340-00^{e1}, 2002. Standard test method for macroetching metals and alloys, ASTM, West Conshohocken, PA, 1-11.
- [110] ASTM Standard E1019-11, 2011. Standard test methods for determination of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen in steel, iron, nickel, and cobalt alloys by various combustion and fusion techniques, ASTM, West Conshohocken, PA, 1-24.
- [111] Dieter G.E., Kuhn H.A., Semiatin S.L. 2003. *Handbook of Workability and Process Design*. ASM International, USA, Materials Park, OH, p. 239.
- [112] Rodríguez-Carvajal J., 1993. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B* 192, 55-69.
- [113] Roisnel T., Rodríguez-Carvajal J., 2001. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Materials Science Forum* 378-381, 118-123.
- [114] Collins D.M., Yan L., Marquis E.A., Connor L.D., Ciardiello J.J., Evans A.D., Stone H.J., 2013. Lattice misfit during ageing of polycrystalline nickel-base superalloy. *Acta Mater.* 61, 7791-7804.
- [115] ASTM Standard E23-07a, 2007. Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials, ASTM, West Conshohocken, PA, 1-28.
- [116] Ardell A.J., Ozolins V., 2005. Trans-interface diffusion-controlled coarsening. *Nat. Mater.* 4, 309-316.
- [117] Svoboda J., Fischer F.D., 2014. Generalization of the Lifshitz–Slyozov–Wagner coarsening theory to non-dilute multi-component systems. *Acta Mater.* 79, 304-314.
- [118] Pletcher B.A., Wang K.G., Glicksman M.E., 2012. Experimental, computational and theoretical studies of δ' phase coarsening in Al–Li alloys. *Acta Mater.* 60, 5803-5817.
- [119] Ardell A.J., 1972. The effect of volume fraction on particle coarsening: Theoretical considerations. *Acta Metall.* 20, 61-71.
- [120] Brailsford A.D., Wynblatt P., 1979. The dependence of ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta Metall.* 27, 489-497.
- [121] Tsumuraya K., Miyata Y., 1983. Coarsening models incorporating both diffusion geometry and volume fraction of particles. *Acta Metall.* 31, 437-452.
- [122] Voorhees P.W., 1985. The Theory of Ostwald Ripening. *J. Stat. Phys.* 38, 231-252.
- [123] Glicksman M.E., Wang K.G., Marsh S.P., 2001. Diffusional interactions among crystallites. *J. Cryst. Growth* 230, 318-327.
- [124] Streitenberger P., 2013. Analytical description of phase coarsening at high volume fractions. *Acta Mater.* 61, 5026-5035.

- [125] Kuehmann C.J., Voorhees P.W., 1996. Ostwald ripening in ternary alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 27, 937-943.
- [126] Nishino Y., Kato M., Asano S., Soda K., Hayasaki M., Mizutani U., 1997. Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Fe_2VAl Compound. *Phys. Rev. Lett.* 79, 1909-1912.
- [127] Iijima Y., Kimura K., Lee C., Hirano K., 1993. Impurity diffusion and isotope effect of cobalt in α -iron. *Mater. Trans. JIM* 34, 20-26.
- [128] Lee C., Iijima Y., Hiratani T., Hirano K., 1990. Diffusion of chromium in α -iron. *Mater. Trans. JIM* 31, 255-261.
- [129] Torres D.N., Pérez R.A., Dymont F., 2000. Diffusion of tin in α -iron. *Acta Metall.* 48, 2925-2931.
- [130] Pérez R.A., Torres D.N., Dymont F., 2005. Sb diffusion in α -Fe. *Appl. Phys. A* 81, 787-791.
- [131] Iijima Y., Kimura K., Hirano K., 1988. Self-diffusion and isotope effect in α -iron. *Acta Metall.* 36, 2811-2820.
- [132] Crangle J., Goodman G.M., 1971. The magnetization of pure iron and nickel. *Proc. R. Soc. A* 321, 477-491.
- [133] Kattner U.R., Burton B.P., 1992. Al-Fe (Aluminum-Iron). En: Okamoto H. (Ed.) *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1993.
- [134] Smith J.F., 1992. Fe-V (Iron-Vanadium). En: Okamoto H. (Ed.) *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1993.
- [135] Neumann G., Tuijn C., 2008. *Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals*, Elsevier, Great Britain.
- [136] Woodward C., Van de Walle A., Asta M., Trinkle D.R., 2014. First-principles study of interfacial boundaries in Ni-Ni₃Al. *Acta Mater.* 75, 60-70.
- [137] Westbrook J.H., 1956. Temperature dependence of hardness of the equi-atomic iron group aluminides. *J. Electrochem. Soc.* 103, 54-63.
- [138] Nagpal P., Baker I., 1990. Effect of Cooling Rate on Hardness of FeAl and NiAl. *Metall. Trans. A* 21, 2281-2282.
- [139] Chang Y.A., Pike L.M., Liu C.T., Bilbrey A.R., Stone D.S., 1993. Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl. *Intermetallics* 1, 107-115.
- [140] Pike L.M., Liu C.T., Chang Y.A., 1998. Effect of Ni on vacancy concentrations and hardness in FeAl Alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 29, 1911-1915.
- [141] Hüther W., Reppich B., 1979. Order hardening of MgO by large precipitated volume fractions of spinel particles. *Mater. Sci. Eng.* 39, 247-259.
- [142] Taillard R., Pineau A., 1982. Room temperature tensile properties of Fe-19wt.%Cr alloys precipitation hardened by the intermetallic compound NiAl. *Mater. Sci. Eng.* 56, 219-231.
- [143] Rosenberg J.M., Piehler H.R., 1971. Calculation of the Taylor factor and lattice rotations for Bcc metals deforming by pencil glide. *Metall. Trans.* 2, 257-259.
- [144] Tabor D., 1996. Indentation hardness: fifty years on a personal view. *Phil. Mag. A* 74, 1207-1212.
- [145] Schwarz R.B., Labusch R., 1978. Dynamic simulation of solution hardening. *J. Appl. Phys.* 49, 5174-5187.
- [146] Hüther W., Reppich B., 1978. Interaction of dislocations with coherent, stress-free, ordered particles. *Z. Metallkde.* 69, 628-634.
- [147] Ashby M.F., 1966. Results and consequences of a recalculation of the Frank-Read and the Orowan stress. *Acta Metall.* 14, 679-681.
- [148] Buckley R.A., Kaviani S., 1998. Some aspects of rapid solidification processing of Fe-Al-X alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 258, 173-180.
- [149] Köster W., Gödecke T., 1982. Physikalische messungen an eisen-aluminium-legierungen mit 10 bis 50 at.-%Al. *Z. Metallkde.* 73, 111-114.
- [150] Reppich B., Schepp P., Wehner G., 1982. Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating Nickel-base alloys-II. Experiments. *Acta Metall.* 30, 95-104.
- [151] Eleno L.T.F., Errico L.A., Gonzales-Ormeño P.G., Petrilli H.M., Schön C.G., 2014. Ordering phase relationships in ternary iron aluminides. *Calphad* 44, 70-80.

- [152] DeWit G., Koehler J.S., 1959. Interaction of dislocations with an applied stress in anisotropic crystals. *Phys. Rev.* 116, 1113-1120.
- [153] Kocks U.F., Argon A.S., Ashby M.F., 1975. Thermodynamics and Kinetic Slip. *Prog. Mater. Sci.* 19, 1-291.
- [154] Brown L.M., Ham R.K., 1971. *Strengthening Methods in Crystals*, Kelly A. and Nicholson R.B., (eds.), Halsted Press Division, John Wiley & Sons, New York, NY, p. 9.
- [155] Becerra A.A., Ferreirós P.A., Rubiolo G.H., 2015. Estructuras de solidificación en la aleación Fe-12Al-12V, CONAMET-SAM 2015, ID 96 T02, 1-6.
- [156] Becerra A.A., Ferreirós P.A., Rubiolo G.H., 2014. Caracterización microestructural de carburos en una aleación Fe-12%Al-12%V endurecible por precipitación coherente, SAM-CONAMET / IBEROMAT, TS04 (4673), 1-5.
- [157] Stein F., Schneider A., Frommeyer G., 2003. Flow stress anomaly and order-disorder transitions in Fe₃Al-based Fe-Al-Ti-X alloys with X=V, Cr, Nb or Mo. *Intermetallics* 11, 71-82.
- [158] Morris D.G., Gunther S., 1997. Room and high temperature mechanical behaviour of a Fe₃Al-based alloy with α - α' microstructure. *Acta Mater.* 45, 811-822.
- [159] Huh H., Ahna K., Limb J.H., Kim H.W., Park L.J., 2014. Evaluation of dynamic hardening models for BCC, FCC, and HCP metals at a wide range of strain rates. *J. Mat. Process. Tech.* 214, 1326-1340.
- [160] Kubaschewski O., 1982. *Iron—binary phase diagrams*. Berlin, Springer, p. 5.
- [161] Hanus P., Bartsch E., Palm M., Krein R., Bauer-Partenheimer K., Janschek P., 2010. Mechanical properties of a forged Fe-25Al-2Ta steam turbine blade. *Intermetallics* 18, 1379-1384.
- [162] Sandström R., Bergström Y., 1984. Relationship between Charpy V transition temperature in mild steel and various material parameters. *Met. Sci.* 18, 177-186.
- [163] Armstrong R.W., 1968. Theory of the tensile ductile-brittle behavior of poly-crystalline h.c.p. materials, with application to beryllium. *Acta Metall.* 16, 347-355.
- [164] Armstrong R.W., 2015. Material grain size and crack size influences on cleavage fracturing. *Phil. Trans. R. Soc. A* 373, 20140124, 1-18.
- [165] Shulson E.M., Barker D.R., 1983. A brittle to ductile transition in NiAl of a critical Grain Size. *Scr. Metall.* 17, 519-522.
- [166] Reiser J., Hoffmann J., Jäntschi U., Klimenkov M., Bonk S., Bonnekoh C., Rieth M., Hoffmann A., Mrotzek T., 2016. Ductilisation of tungsten (W): On the shift of the brittle-to-ductile transition (BDT) to lower temperatures through cold rolling. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 54, 351-369.
- [167] Luton M.J., Sellars C.M., 1969. Dynamic recrystallization in nickel and nickel-iron alloys during high temperature deformation. *Acta Metall.* 17, 1033-1043.
- [168] Grätz K., 2015. The transient to steady-state: A mobility based approach on dynamic recrystallization. Tesis Doctoral, Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- [169] Galindo-Nava E.J., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J., 2012. Modelling plastic deformation in BCC metals: Dynamic recovery and cell formation effects. *Mater. Sci. Eng. A* 558, 641-648.
- [170] Castan C., Montheillet F., Perlade A., 2013. Dynamic recrystallization mechanisms of an Fe-8% Al low density steel under hot rolling conditions. *Scr. Mater.* 68, 360-364.
- [171] Lyszkowski R., Bystrzycki J., 2014. Hot deformation and processing maps of a Fe-Al intermetallic alloy. *Mater. Char.* 96, 196-205.
- [172] Tsuji N., Matsubara Y., Saito Y., 1997. Dynamic recrystallization of ferrite in interstitial free steel. *Scr. Mater.* 37, 477-484.
- [173] An F., Sha Y., Zhang F., Zuo L., 2011. Effect of Zener-Hollomon parameter on deformation microstructure in Fe-3%Si alloy. *Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.)* 24, 1-8.
- [174] Becerra A.A., Ferreirós P.A., Bolmaro R.E., Ávalos M., Rubiolo G.H., Artículo pendiente de publicación.
- [175] Royer A., Bastie P., Bellet D., Strudel J.L., 1995. Temperature dependence of the lattice mismatch of the AM1 superalloy influence of the γ' precipitates' morphology. *Phil. Mag. A* 72, 669-689.
- [176] Svoboda J., Fischer F.D., Mayrhofer P.H., 2008. A model for evolution of shape changing precipitates in multicomponent systems. *Acta Mater.* 56, 4896-4904.

- [177] Soffa W.A., Laughlin D.E., 2014. Diffusional Phase Transformations in the Solid State, En: Laughlin D.E., Hono K. (Eds.), Physical Metallurgy Vol. I, Fifth Ed., Elsevier, p. 855.
- [178] Nishino Y., 2000. Unusual electron transport in Heusler-type Fe_2VAl compound. *Intermetallics* 8, 1233-1241.
- [179] Kawaharada Y., Kurosaki K., Yamanaka S., 2003. Thermophysical properties of Fe_2VAl . *J. Alloys Compd.* 352, 48-51.
- [180] Vasundhara M., Srinivas V., Rao V.V., 2008. Evidence for cluster glass behavior in Fe_2VAl Heusler alloys. *Phys. Rev. B* 78, 064401, 1-10.
- [181] Sato K., Naka T., Taguchi M., Nakane T., Ishikawa F., Yamada Y., Takaesu Y., Nakama T., de Visser A., Matsushita A., 2010. Weak itinerant ferromagnetism in Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VAl}_{0.95}$. *Phys. Rev. B* 82, 104408, 1-8.
- [182] Taylor A., Jones R.M., 1958. Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys. *J. Phys. Chem. Solids* 6, 16-37.
- [183] Rietveld H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65-71.
- [184] Reed R.C., Rae C.M.F., Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys En: Laughlin D.E., Hono K. (Eds.), Physical Metallurgy Vol. III, Fifth Ed., Elsevier, p. 2255.
- [185] Kuttner T., Feller-Kniepmeier M., 1994. Microstructure of a nickel-base superalloy after creep in [011] orientation at 1173 K. *Mater. Sci. Eng. A* 188, 147-152.
- [186] Sass V., Glatzel U., Feller-Kniepmeier M., 1996. Anisotropic creep properties of the nickel-base superalloy CMSX-4. *Acta Mater.* 44, 1967-1977.
- [187] Zenk C.H., Neumeier S., Stone H.J., Göken M., 2014. Mechanical properties and lattice misfit of γ/γ' strengthened Co-base superalloys in the Co-W-Al-Ti quaternary system. *Intermetallics* 55, 28-39.
- [188] Mughrabi H., 2009. Microstructural aspects of high temperature deformation of monocrystalline nickel base superalloys: some open problems. *Mater. Sci. Technol.* 25, 191-204.
- [189] Liang C.P., Gong H.R., Thermodynamic properties and lattice misfit of Ir-based superalloys. *Intermetallics* 32, 429-436.
- [190] Miyazaki T., Koyama T., 1991. An estimation of the free energy of the microstructure in aged alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 136, 151-159.
- [191] Morral J.E., Purdy G.R., 1994. Particle coarsening in binary and multicomponent alloys. *Scr. Metall. Mater.* 30, 905-908
- [192] Gornostyrev Y.N., Kontsevoi O.Y., Khromov K.Y., Katsnelson M.I., Freeman A.J., 2007. The role of thermal expansion and composition changes in the temperature dependence of the lattice misfit in two-phase γ/γ' superalloys. *Scr. Mater.* 56, 81-84.
- [193] Palm M., Inden G., Thomas N., 1995. The Fe-Al-Ti system. *J. Phase Equil.* 16, 209-222.
- [194] Ritchie R.O., Knott J.F., Rice J. R., 1973. On the relationship between critical tensile stress and fracture toughness in mild steel. *J. Mech. Phys. Solids.* 21, 395-410.
- [195] Siewert T.A., Manahan M.P., McCowan C.N., Holt J.M., Marsh F.J., Ruth E.A., 2000. The History and Importance of Impact Testing. En: Siewert T.A., Manahan M.P. Sr., (Eds.), *Pendulum Impact Testing: A Century of Progress*, ASTM STP 1380, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA., pp. 3-16.
- [196] Krasowsky A.J., Kashtalyan Yu.A., Krasiko V.N., 1983. Brittle-to-ductile transition in steels and the critical transition temperature. *Int. J. Fracture.* 23, 297-315.
- [197] Bayraktar E., Kaplan D., Schmidt F., Paqueton H., Grumbach M., 2008. State of art of impact tensile test (ITT): Its historical development as a simulated crash test of industrial materials and presentation of new "ductile/brittle" transition diagrams. *J. Mater. Process. Technol.* 204, 313-326.
- [198] Lei W., Yao M., 1994. A new model of the critical crack size for low temperature brittle fracture of structural steel and its experimental verification. *Engng. Fract. Mech.* 49, 225-234.

- [199] Manahan M.P., Argon A.S., Harling O.K., 1981. The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties, *J. Nucl. Mater.* 104, 1545-1550.
- [200] Appel F., Paul J.D.H., Oehring M., 2011. *Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, pp. 125-401.
- [201] Lang S., Yang Q., Sun N., Zhang X., Deng L., Wang Y., Ge C., 2016. Microstructure, basic thermal-mechanical and Charpy impact properties of W-0.1 wt.% TiC alloy via chemical method. *J. Alloys Compd.* 660, 184-192.
- [202] Tejado E., Carvalho P.A., Munoz A., Dias M., Correia J.B., Mardolcar U.V., Pastor J.Y., 2015. The effects of tantalum addition on the microtexture and mechanical behaviour of tungsten for ITER applications. *J. Nucl. Mater.* 467, 949-955.
- [203] Milman Y.V., 2014. The Effect of Structural State and Temperature on Mechanical Properties and Deformation Mechanisms of WC-Co Hard Alloy, *J. Superhard Mater.* 36, 65-81.
- [204] Zhang L., Pan K., Lin J., 2013. Fracture toughness and fracture mechanisms in Mo5SiB2 at ambient to elevated temperatures. *Intermetallics*. 37, 49-54.
- [205] Risanti D., Deges J., Falat L., Kobayashi S., Konrad J., Palm M., Pöter, B., Schneider, A., Stallybrass, C., Stein., 2005. Dependence of the brittle-to-ductile transition temperature (BDTT) on the Al content of Fe-Al alloys. *Intermetallics* 13, 1337-1342.
- [206] Chen R.S., Guo J.T., Zhou W.L., Zhou J.Y., 2000. Brittle-to-ductile transition of a multiphase intermetallic alloy based on NiAl, *Intermetallics* 8, 663-667.
- [207] Kumar K.S., Pang L., 1998. Effect of temperature and strain rate on the mechanical properties of Fe-40Al-0.6C. *Mater. Sci. Eng. A* 258, 153-160.
- [208] Pang L., Kumar K.S., 2000. On the impact toughness of Fe-40Al-based B2 aluminides. *Intermetallics* 8, 157-163.
- [209] Manahan M.P., Stonesifer R.B., Soong Y., Burger J.M., 1995. Miniaturized Notch Test Specimen and Test Machine Design, En: Siewert T.A, Schmieder K., (Eds.), *Pendulum Impact Machines: Procedures and Specimens for Verification*, ASTM STP 1248. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA., pp. 39-69.
- [210] Carslaw H.S., Jaeger J.C., 1959. *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, Oxford, pp. 133-187.
- [211] Rubiolo G.H., Petersen C., 1988. Axial temperature distribution of an ohmic heat H-GRIM specimen under stationary conditions. Karlsruhe Nuclear Research Center, Report 03-02-02P59A, pp. 1-11.
- [212] American Society for Metals, 2005. *Physical Properties of Carbon and Low-Alloy Steels* In: ASM Handbook Vol. 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, Section: Carbon and Low-Alloy Steels, pp. 330-333.
- [213] Landau L.D., Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P., 1984. *Electrodynamics of Continuous Media*, Secon Ed. Pergamon, Oxford, pp. 208-210.
- [214] Morishita M., Takahashi N., Miyagi D., Nakano M., 2011. Examination of Magnetic Properties of Several Magnetic Materials at High Temperature. *Przegląd Elektrotechniczny*, 9b, 106-110.
- [215] Wray P.J., 1984. High Temperature Plastic-Flow Behavior of Mixtures of Austenite, Cementite, Ferrite, and Pearlite in Plain-Carbon Steels. *Metall. Trans.* 15A, 2041-2058.
- [216] Wray P.J., 1984. Tensile Failure Behavior of Plain Carbon Steels at Elevated Temperatures. *Metall. Trans.* 15A, 2059-2073.
- [217] Okamoto H. 1992. The C-Fe (Carbon-Iron) System. *J. Phase Equilib.* 13, 543-565.
- [218] Zheng L., Schmitz G., Meng Y., Chellali R., Schlesiger R., 2012. Mechanism of Intermediate Temperature Embrittlement of Ni and Ni-based Superalloys. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 37, 181-214.

8 LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Sobre la aleación $\text{Fe}_{76}\text{Al}_{12}\text{V}_{12}$, se proponen las siguientes investigaciones:

- Con el objetivo de obtener una microestructura de óptimo desempeño, a la aleación fundida se le debe aplicar primero un tratamiento térmico para optimizar el tamaño y distribución de los carburos de vanadio (4h a 1100 °C con enfriamiento en aire) [50], luego, basados en las conclusiones obtenidas para el trabajado en caliente de la aleación, se la debe procesar para obtener un tamaño de grano fino (900 °C, $\epsilon \geq 2$ y $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$). Finalmente aplicar un envejecimiento en las condiciones del pico de endurecimiento (22 minutos a 700 °C).
- A partir de la aleación con la microestructura resultante del punto mencionado previamente, se deben realizar ensayos de Charpy en caliente para identificar el efecto del tamaño de grano con la temperatura de transición dúctil-frágil (BDTT).
- Obtenida una microestructura con una BDTT reducida y aceptable industrialmente, se deben realizar ensayos para identificar las solicitaciones admisibles en el rango de temperaturas de aplicación de la aleación (400-700 °C), estos ensayos incluyen; tracción, compresión y termofluencia.
- Estudios de oxidación hasta temperaturas de 700 °C en diferentes ambientes (aire estándar y con altos contenidos de carbono, azufre y cloro).
- Verificación experimental de los diferentes mecanismos actuantes entre las dislocaciones y precipitados según el radio de precipitado. Deben verificarse los rangos de aplicación de los diferentes modelos teóricos que se utilizaron en el presente trabajo (Figura 4.12). Estos estudios deben ser realizados por TEM sobre muestras envejecidas y deformadas.

Para aumentar la temperatura de transformación $\text{A2} + \text{L2}_1 \rightarrow \text{B2} + \text{L2}_1$ y poder utilizar la aleación a mayores temperaturas, se debe continuar el estudio de adición con cuartos aleantes tal como se hizo con el Ti pero trabajando en primer lugar con modelos de primeros principios. Para esta tarea se debe hacer hincapié en elementos que modifiquen la solución sólida A2 y especialmente actuando en la transformación de alta temperatura A2/B2, en lugar de buscar incrementar la máxima temperatura de equilibrio del intermetálico L2_1 tal como es conocido que lo produce el Ti.

9 PUBLICACIONES

- Materials Science & Engineering A (Elsevier), artículo en prensa (disponible on-line a partir del 19 de diciembre del 2016).
"Coarsening process and precipitation hardening in Fe₂AlV-strengthened ferritic Fe₇₆Al₁₂V₁₂ alloy".
Ferreirós P.A., Alonso P.R., Rubiolo G.H.
- Procedia Materials Science Journal, Ed. Elsevier, 9 (2015), p. 213-220.
"Hardening and coherent precipitates size evolution with aging Fe-12Al-12V alloy".
Ferreirós P.A., Alonso P.R., Rubiolo G.H.
- Patente Nacional en proceso de publicación:
"Método y dispositivo de calentamiento in-situ por corriente eléctrica para probetas ensayadas al impacto en altas temperaturas".
Ferreirós P.A., Alonso P.R., Gargano P.H., Rubiolo G.H.
- Artículo finalizado y pendiente el envío a la revista Journal of Materials Processing Technology (Elsevier) luego de ser publicada la patente mencionada en el punto anterior.
"Novel device for high-temperature testing in a Charpy impact machine".
Ferreirós P.A., Alonso P.R., Gargano P.H., Rubiolo G.H.

Congresos:

- 16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET), 2016. Córdoba, Arg.
"Influencia en las transformaciones de fase y el desajuste de red matriz/precipitado al adicionar Ti en la superaleación 76Fe-12Al-12V". Ferreirós P.A., Alonso P.R., Vega D.R., Rubiolo G.H.
- 16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET), 2016. Córdoba, Arg.
"Método innovador de ensayos de impacto en altas temperaturas aplicado en aceros al carbono".
Ferreirós P.A., Alonso P.R., Rubiolo G.H.
- 4º Congreso Argentino de Microscopía (SAMIC), 2016. Bariloche, Río Negro, Argentina.
"Medición del desajuste de red precipitado/matriz por HR-TEM y DRX en la aleación Fe₇₆Al₁₂V₁₂".
Ferreirós P.A., Alonso P.R., Bozzano P.B., Troiani H.E., Baruj A., Vega D.R., Rubiolo G.H.
Publicado en: Acta Microscópica, Ed. CIASEM (ISSN 0798-4545) Vol. 25, Suplemento A.
- 28º International Congress of Condition Monitoring and Diagnostic Engineering Management (COMADEM) / 10º Congreso Regional de Ensayos No Destructivos y Estructurales (CORENDE), 2015. Buenos Aires, Argentina.
"Modelado térmico y termografía de probetas Charpy ensayadas en altas temperaturas por corriente eléctrica". Ferreirós P.A., Alonso P.R., Gargano P.H., Ilarri S., Rubiolo G.H.
- 15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (CONAMET-SAM), 2015. Concepción, Chile.
"Evolución de la estructura de grano por laminación en caliente de la aleación Fe-12Al-12V".
Becerra A.A., Ferreirós P.A., Rubiolo G.H.
- 15º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (CONAMET-SAM), 2015. Concepción, Chile.
"Estructuras de solidificación en la aleación Fe-12Al-12V". Becerra A.A., Ferreirós P.A., Rubiolo G.H.
- IBEROMAT XIII / 14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET), 2014. Santa Fe, Argentina.
"Evolución del endurecimiento y tamaño de precipitados coherentes en el envejecimiento de la aleación Fe-12Al-12V". Ferreirós P.A., Alonso P.R., Rubiolo G.H.
- IBEROMAT XIII / 14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET), 2014. Santa Fe, Argentina.
"Caracterización microestructural de carburos en una aleación Fe-12%Al-12%V endurecible por precipitación coherente". Becerra A.A., Ferreirós P.A., Rubiolo G.H.
- 3º Congreso Argentino de Microscopía (SAMIC), 2014. Mendoza, Argentina.
"Algunas precisiones técnicas para la orientación de un cristal mediante líneas de Kikuchi en Microscopía Electrónica de Transmisión". Ferreirós P.A., Alonso P.R., Rubiolo G.H.

AGRADECIMIENTOS

A Riri (N.G. Nardelli), por estar a mi lado cada día. Y por enseñarme a encontrar los caminos de la felicidad. Sin su ayuda no estaría dedicándome a lo que hoy más me gusta, que es la investigación.

Al Dr. Gerardo H. Rubiolo, que me enseñó infinidades de cosas y a su vez pude disfrutar de cada una de las discusiones diarias. Agradezco también, el enorme tiempo que me ha dedicado en la dirección de mis dos Tesis y es sin duda uno de los científicos que más respeto y guardo afecto.

A la Dra. Paula R. Alonso, por acompañarme y dirigirme en lo que considero mi etapa inicial de una carrera científica. Agradezco su gran dedicación y numerosas correcciones diarias.

A la División Aleaciones Especiales, perteneciente al Departamento Transformaciones y Propiedades, Gerencia Materiales (GM), Centro atómico constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), por haber constituido un lugar agradable de trabajo. División integrada por mis dos directores de Tesis y por mis queridos compañeros: Pablo Gargano, Mariano Forti, Laura Kniznik y técnicos del taller de fundición: Héctor Raffaelli, Sérgio Ilarri y Mario Acosta. Destacando y agradeciendo puntualmente la enorme participación de los técnicos en la mayoría de mis trabajos experimentales.

A la División de Microscopía Electrónica (GM-CNEA), especialmente a: la Dra. Patricia Bozzano, Adriana Domínguez y Gonzalo Zbihlei que me brindaron su tiempo y confianza para utilizar sus equipos de laboratorio.

A la División de Metalografía (GM-CNEA), Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo por su constante colaboración y asesoramiento metalográfico.

A la División Difusión (GM-CNEA), especialmente a Daniel Goicochea y Carlos Ararat por su colaboración en los tratamientos térmicos.

Al Ing. Antonio F. Iorio (GM-CNEA) por brindarnos amablemente un espacio en su laboratorio de ensayos y a su vez otorgarnos una total disposición en uno de sus equipos de ensayos de impacto Charpy.

A la División de Transformaciones de fase (GM-CNEA), especialmente a Pablo Reynoso Peitsch y Lucas Pascual por las numerosas mediciones en DSC y microsonda electrónica.

Al Dr. Daniel Vega por las numerosas mediciones de Difracción de Rayos X. Destacando su disponibilidad y excelente predisposición para realizar todo tipo de mediciones. Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento Física de la Materia Condensada, (GAIyANN-CAC-CNEA).

Al Dr. Gonzalo Gómez y Dr. José Villasante por los ensayos de compresión en caliente realizados en el Departamento de Metalurgia, Centro de Investigación y Desarrollo Tenaris Siderca.

A Pablo Penas y Daniel P. Acosta (Gerencia Desarrollo, Ensayos y Gestión de Vida, CNEA) por su colaboración en las mediciones termográficas.

Al Dr. Hugo Troiani y Dr. Alberto Baruj (Centro atómico Bariloche-CNEA) por las mediciones realizadas de HR-TEM.

A la Dra. Luciana Cerchietti y Dra. Graciela Custo (Gerencia química-CNEA) por las mediciones de WDXRF.

A los integrantes del Instituto Sabato: directivos, personal administrativo y docentes por brindar un espacio de formación de excelencia.

A mis amigos y compañeros de la GM: Carlos Ararat, Carolina Hurtado Noreña, Jorge Acosta, Fátima Schulz, Juan Barbona, Abraham Becerra, Zaira Celiz, Mariana Lani, Maité Ochoa y Evelina Linardi, por acompañarme diariamente en esta etapa y generar un agradable entorno laboral.