

Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

Precipitación de β' en gradientes
composicionales de aleaciones ferríticas de los
sistemas Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Al-Cr

Tesis para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Materiales

M. en C. Carlos Ferreira Palma

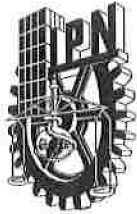


Directores de Tesis:

Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales

Dr. Nicolás Cayetano Castro

Ciudad de México, 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 15:00 horas del día 30 del mes de Mayo del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis,

designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: E.S.I.Q.I.E.

para examinar la tesis titulada: "Precipitación de β ' en gradientes composicionales de aleaciones ferríticas de los sistemas Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Al-Cr"

por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	FERREIRA	Apellido Materno:	PALMA	Nombre (s):	CARLOS
-------------------	----------	-------------------	-------	-------------	--------


Número de registro: A 1 5 1 0 5 4

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales


Después de la lectura y revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **NO APROBAR** la tesis, en virtud de los motivos siguientes:

Comisión Revisora de Tesis


DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES
DIRECTOR DE TESIS
12166-EI-16
COLEGIADO TITULAR


DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA
12023-EJ-16
COLEGIADO TITULAR

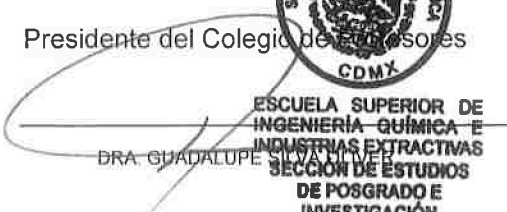

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO
12164-EI-16
COLEGIADO TITULAR


DR. NICÓLAS CAYETANO CASTRO
DIRECTOR DE TESIS
(EXTERNO)


DR. FELIPE HERNÁNDEZ SANTIAGO
(EXTERNO)

Presidente del Colegio de Profesores




DRA. GUADALUPE SILVA GILVER
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 30 del mes de mayo del año 2019, el que suscribe, *Carlos Ferreira Palma*, alumno del Programa de *Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales* con número de registro *A151054*, adscrito a la *Secretaría de Posgrado e Investigación*, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del *Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales* y el *Dr. Nicolás Cayetano Castro* y cede los derechos del trabajo intitulado “Precipitación de β' en gradientes composicionales de aleaciones ferríticas de los sistemas Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Al-Cr”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección cferreira1089@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Carlos Ferreira Palma

Nombre y firma

Agradecimientos

Al CONACYT [Proyecto CB-2013 No. 222459 y Beca Nacional No. 407508], GAID y al IPN-SIP-BEIFI por su apoyo financiero. Agradecimientos al *Österreichischer Austauschdienst (OeAD)* y el *Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Forschung (BMBWF)* por su apoyo financiero a través de una beca Ernst Mach – Worldwide para la realización de una estancia de investigación en la Universidad Tecnológica de Graz.

Al Dr. Héctor Dorantes por invitarme a este proyecto, por alimentar siempre mi curiosidad científica y por la confianza y amistad brindada durante estos años.

Al Dr. Nicolás Cayetano por su gran apoyo para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Víctor M. López Hirata por el conocimiento compartido y las invaluable aportaciones a este trabajo.

Al Ing. Gerardo González, por su amistad y gran paciencia en las interminables sesiones de microscopía.

A los grandes amigos que me han acompañado en esta aventura: Uriel, Norma, Cynthia, Lesli, Carlo, Alfredo, Lili, Merlis. También al equipo con el que tuve el honor de trabajar estos últimos años: Piña, Mot, Antonio, Eric.

Al comité tutorial por todo el esfuerzo y tiempo que dedicaron a la mejora de este trabajo.

Vielen dank an das TUGraz-IMAT Arbeitsgruppe, besonders für Cecilia und Fernando. Danke an alle anderen für ihren herzlichen Empfang.

A Margarita y Juventino

A Carolina, Alicia y Margarita

A Samantha

*None but those who have experienced them
can conceive of the enticements of science*

Mary Shelley, Frankenstein

*Science enhances the moral value of life, because it furthers a love of truth and reverence
—love of truth displaying itself in the constant endeavor to arrive at a more exact
knowledge of the world, of mind and matter around us, and reverence, because every
advance in knowledge brings us face to face with the mystery of our own being.*

Max Planck, Where is Science Going?

Resumen

Este trabajo se enfoca en el estudio de las transformaciones de fase en la región rica en Fe de los sistemas Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Al-Cr. Para el estudio del sistema Fe-Ni-Al se empleó un par difusor de las aleaciones base $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}$ y $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.25}$. El par difusor se fabricó mediante un tratamiento de recocido de difusión a 1100°C por 4 días en una atmósfera inerte. Posteriormente se sometió a un tratamiento de envejecido a 900°C por 5 horas para promover la precipitación de segundas fases. El análisis químico realizado con un Espectrómetro de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) indica que el gradiente composicional se extiende por cerca de $700\ \mu\text{m}$ y que ha ocurrido interdifusión entre ambas aleaciones.

El análisis microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (MEB-AR) muestra que la fracción de fases precipitadas, su morfología y distribución cambian a lo largo del gradiente composicional. Al incrementar el contenido de NiAl, la morfología cambia de esférica a cuboides con esquinas redondeadas y termina en una estructura irregular, semejante a un laberinto. Esta estructura irregular, presente en composiciones con contenido de Fe menor al 60% sugieren un fenómeno de descomposición espinodal en las composiciones donde la relación α/β' es cercana a 1:1. El análisis mediante indentación instrumentada (nanoindentación) indica que el módulo de Young se incrementa con un mayor contenido de NiAl. Esta misma tendencia se aprecia en las mediciones de microdureza Vickers, y es atribuible a que el intermetálico NiAl presenta un módulo elástico y dureza mayores a los de la fase α .

Para el estudio del sistema Fe-Ni-Al-Cr se emplearon pares difusores de las aleaciones base $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}$ y $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.30}$. Una serie de pares difusores se fabricaron mediante un recocido de difusión a 1100°C durante 7 días en una atmósfera inerte. Posteriormente los pares difusores fueron sometidos a un tratamiento de envejecido isotérmico a 850 y 900°C durante 5, 25 y 50 horas para promover la precipitación de segundas fases. El análisis químico por EDS indica que el gradiente composicional se extiende por cerca de $2000\ \mu\text{m}$, y que ha ocurrido interdifusión entre ambas aleaciones. La

caracterización microestructural por MEB-AR indica que la fase β' es estable a 1100°C con contenidos de Cr cercanos al 20 %at. Durante los tratamientos de envejecido fue posible observar que un mayor contenido de Cr promueve una mayor fracción de la fase β' y una menor resistencia al engrosamiento. Además, tras un envejecimiento prolongado, los precipitados β' en las aleaciones ricas en Cr, pierden parcialmente su coherencia y cambian a una forma esférica.

Para un análisis detallado de la pérdida de coherencia en estas condiciones se decidió realizar estudiar tres aleaciones de composición fija ($\text{Fe}_{0.60}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.15}$, $\text{Fe}_{0.53}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.22}$ y $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.30}$) mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). El análisis microestructural revela tras 50 h de envejecido a 900°C la presencia de dislocaciones alrededor de los precipitados de la aleación $\text{Fe}_{0.53}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.22}$. Tras 250 h de envejecido a 900°C la formación de una red de dislocaciones alrededor de los precipitados β' de la aleación $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.30}$ confirmó la pérdida parcial de coherencia de los precipitados con la matriz.

Para determinar el impacto del contenido de Cr sobre la temperatura de precipitación de la fase β' se empleó dilatometría en calentamiento y enfriamiento continuo. El análisis dilatométrico confirmó las observaciones de los pares difusores, mostrando que la fase β' es estable a temperaturas mayores cuando se incrementa el contenido de Cr. De igual manera, fue posible observar que la temperatura de Curie se desplazó a temperaturas menores con un mayor contenido de Cr. Esto se atribuye a que la mayor cantidad de interacciones Cr-Cr disminuye la capacidad de ordenamiento ferromagnético, como se ha observado en aleaciones del sistema Fe-Cr.

Abstract

This work focuses on the study of phase transformations in the Fe-rich regions of the Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Cr systems. For the study of the Fe-Ni-Al system a diffusion couple made of alloys $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}$ and $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.25}$ was used. The diffusion couple was fabricated with a diffusion annealing treatment at 1100°C for 4 days in an inert atmosphere. Afterwards it was subject to an aging treatment at 900°C for 5 hours to promote second phase precipitation. The chemical analysis made with an Energy Dispersive Spectrometer indicates that the compositional gradient has an extent of $700\ \mu\text{m}$ and that interdiffusion has taken place between both alloys.

The microstructural analysis made by High-Resolution Scanning Electron Microscopy (HR-SEM) shows that the fraction of precipitate phases, their morphology and distribution change along the compositional gradient. By increasing the content of NiAl the morphology change from spheres to rounded cuboids and ends in an irregular maze-like structure. This irregular structure, present in compositions with Fe content below 60% suggest the occurrence of a spinodal decomposition in compositions where the α/β' relationship is close to 1:1. The analysis with instrumented indentation indicates that the Young's modulus increases with higher NiAl content. The same trend could be observed in the Vickers microhardness measurements. Both are caused by the fact that the NiAl intermetallic presents a higher hardness and Young's modulus than those of the α phase.

For the study of the Fe-Ni-Al-Cr system diffusion couples made of alloys $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}$ and $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.30}$ were used. The series of diffusion couples were fabricated with a diffusion annealing treatment for 7 days under inert atmosphere. Afterwards the diffusion couples were subject to aging treatments at 850 and 900°C for 5, 25 and 50 hours to promote second phase precipitation. The chemical analysis by EDS indicates that the compositional gradient has an extent close to $2000\ \mu\text{m}$, and that interdiffusion took place. Microstructural characterization by HR-SEM indicate that the β' phase is stable at 1100°C when the Cr content is close to 20% (at.). It was observed that, during aging, a higher Cr content promotes a higher fraction of the β' phase and a lower

coarsening resistance. Also, after prolonged aging, the β' precipitates in Cr-rich alloys present a partial loss in coherency and change to a spherical morphology.

For a detailed analysis of the loss of coherency in these conditions, three alloys with fixed composition ($\text{Fe}_{0.60}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.15}$, $\text{Fe}_{0.53}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.22}$ and $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.30}$) were analyzed with Transmission Electron Microscopy (TEM). The microstructural analysis reveals after 50 h of aging at 900°C the presence of dislocations around the precipitates of alloy $\text{Fe}_{0.53}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.22}$. After 250 h of aging at 900°C the formation of a dislocation network around the β' precipitates of the $\text{Fe}_{0.45}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.15}\text{Cr}_{0.30}$ alloy confirmed the partial loss of coherency between precipitate and matrix.

Dilatometry was used for the determination of the impact of Cr content over the precipitation temperature during continuous heating and cooling cycles. The dilatometric analysis confirmed the observations of the diffusion couples, showing that the β' phase is stable at higher temperature when there is an increase in the Cr content. Also, a displacement of the Curie point to lower temperatures with higher Cr content was observed. This is attributed to the fact that the increase in Cr-Cr interactions lowers the capacity of ferromagnetic ordering in the system. This phenomenon was also observed in alloys of the Fe-Cr system.

ÍNDICE

Nomenclatura.....	i
Glosario de abreviaciones	iii
Índice de tablas	iv
Índice de figuras	v
Introducción	1
I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	2
1.1 Nuevos desarrollos en plantas generadoras.....	1
1.2 Precipitación de segundas fases	2
1.1.1 Intercaras coherentes	2
1.1.2 Intercaras semicoherentes.....	3
1.1.3 Intercaras incoherentes	3
1.2 Maduración de Ostwald	4
1.3 Aceros endurecibles por precipitación.....	5
1.4 Sistema Fe-Ni-Al	6
1.5 Efecto de elementos de aleación sobre el sistema Fe-Ni-Al	8
1.5.1 Adiciones de Cromo	8
1.5.2 Adiciones de Molibdeno.....	9
1.5.3 Adición conjunta de Cromo y Molibdeno	9
1.5.4 Adiciones de Cobre.....	10
1.5.5 Adiciones de Manganeso	10
1.6 Formación de precipitados jerárquicos en aleaciones del sistema FeNiAl	11
1.7 Método del gradiente composicional macroscópico y su aplicación para el estudio de las transformaciones de fase.....	12
1.8 Estudio del sistema Fe-Ni-Al mediante el método del gradiente composicional	13
1.9 Indentación instrumentada.....	14

II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	15
2.1 Cálculos termodinámicos	16
2.2 Fundición de aleaciones	16
2.3 Dilatometría de alta resolución.....	17
2.4 Diseño de pares difusores	18
2.5 Fabricación de pares difusores.....	18
2.6 Tratamientos térmicos de envejecido.....	20
2.7 Caracterización de pares difusores	20
2.8 Estudio de la intercara precipitado-matriz.....	21
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1 Sistema de aleación Fe-Ni-Al.....	24
3.1.1 Gradiente composicional	24
3.1.2 Evolución microestructural a 900°C.....	26
3.1.3 Evaluación de propiedades mecánicas en el gradiente composicional	27
3.2 Sistema de aleación Fe-Ni-Al-Cr	29
3.2.1 Cálculos termodinámicos	29
3.2.2 Dilatometría de alta resolución.....	35
3.2.3 Gradiente composicional	38
3.2.4 Evolución microestructural a 850°C.....	42
3.2.5 Evolución microestructural a 900°C.....	44
3.2.6 Cinética de engrosamiento	46
3.2.7 Evaluación de propiedades mecánicas en el gradiente composicional	53
3.2.8 Estudio de la intercara precipitado-matriz.....	55
IV. CONCLUSIONES	62
REFERENCIAS.....	66
ANEXOS.....	71
ANEXO I - Productos de investigación.....	72
A1.1 Productos derivados del presente trabajo	72
A1.2 Otros productos de investigación obtenidos en el periodo.....	74

Nomenclatura

Símbolo	Significado
\dot{T}_h	Tasa de calentamiento
\dot{T}_c	Tasa de enfriamiento
C_e	Concentración de equilibrio de soluto en la matriz
V_m	Volumen molar
f_v	Fracción volumétrica
\bar{r}	Radio medio
r^*	Radio crítico
$\rho^2 f(\rho)$	Densidad de probabilidad normalizada
D	Coeficiente de difusión
K	Constante de engrosamiento
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura
m	Constante temporal de la teoría LSW
t	Tiempo
α	Fase ferrita (BCC)
β'	Fase intermetálica NiAl
γ	Fase austenita (FCC)
γ'	Fase intermetálica Ni ₃ Al

ρ Radio normalizado

σ Energía interfacial

Glosario de abreviaciones

Abreviación	Significado
BCC	(Ingl.) Cúbico Centrado en el Cuerpo (Tipo de estructura)
CET	Coeficiente de Expansión Térmica
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	(Ingl.) Espectrómetro de Energía Dispersiva
FCC	(Ingl.) Cúbico Centrado en las Caras (Tipo de estructura)
HV	(Ingl.) Dureza Vickers
LSW	Lifshiz-Slyozov-Wagner (Teoría de engrosamiento de precipitados)
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MEB-AR	Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión

Índice de tablas

No. de tabla	Descripción	Pág.
2.1	Pureza de los elementos de fundición	19
2.2	Aleaciones analizadas mediante dilatometría	20
2.3	Diseño de pares difusores	21
2.4	Tratamientos térmicos de envejecido	23
3.1	Constante temporal del engrosamiento	49
3.2	Constante cinética del engrosamiento a 850 y 900°C	51
3.3	Cambio de la distancia interplanar con la composición	62

Índice de figuras

No. de figura	Descripción	Pág.
1.1	Turbina de vapor ultrasuper-crítica RDK 8 de General Electric	3
1.2	(a) intercara incoherente (b) intercara coherente	5
1.3	Comparación esquemática entre: (a) Aleación composicionalmente homogénea (b) Aleación con gradiente composicional	8
1.4	Isoterma del sistema Fe-Ni-Al a 950°C	10
1.5	Isoterma del sistema Fe-Ni-Al a 850°C	11
1.6	Micrografías del gradiente composicional a diferentes tiempos de envejecido	16
2.1	Ciclo térmico del análisis por dilatometría.	22
2.2	Proceso de fabricación de pares difusores: (a) Pulido de muestras maquinadas; (b) Colocación de las muestras en una prensa y encapsulado en cuarzo; (c) Tratamiento térmico a 1100°C; (d) Par difusor resultante.	23
2.3	Pasos del proceso de unión por difusión: (a) inicialmente el área de contacto es pequeña, (b) la aplicación de presión deforma la superficie, incrementando el área de contacto, (c) la difusión de límites de grano permite la reducción de los huecos, (d) la eliminación final de los huecos requiere difusión de volumen.	24
3.1	(a) Microestructura y (b) perfil de composición del par difusor $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.23}\text{Al}_{0.27}/\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.12}$	27
3.2	(a) Diagrama de equilibrio de fases Fe-Ni-Al a 850 y (b) 950°C.	28
3.3	Micrografías que muestran los precipitados presentes a lo largo del gradiente composicional con la distancia respecto a la intercara.	29
3.4	Evolución de la microdureza Vickers en función del contenido de Fe a lo largo del gradiente composicional.	30
3.5	Evolución del módulo de Young determinado por nanoindentación en función del contenido de Fe a lo largo del gradiente composicional	31
3.6	Diagrama pseudo-binario del sistema Fe-14%Al-10%Ni-Cr	33
3.7	Diagrama pseudo-binario del sistema Fe-15%Al-10%Ni-Cr.	33
3.8	Diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 1100°C.	34

3.9	Diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 900°C.	35
3.10	Diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 850°C.	35
3.11	Fracción volumétrica calculada de la fase β' en función de la temperatura y el contenido de Cr.	36
3.12	Composición calculada a 900°C de (a) matriz y (b) precipitados en aleaciones con diferente contenido de Cr.	37
3.13	Gráfica Temperatura – Cambio de longitud aparente de la aleación FCAN10.	38
3.14	Diagrama Temperatura – CET aparente de las aleaciones durante el calentamiento a 10K/s indicando (a) el punto de Curie y (b) la disolución de β' .	39
3.15	Diagrama de enfriamiento continuo mostrando los puntos de inicio de la precipitación β' determinados por dilatometría y calculados por Thermo-Calc.	40
3.16	Diagramas pseudo-binarios fijados en (a) 10%Ni-14%Al y (b) 10%Ni-15%Al. Los valores experimentales de dilatometría se han sobrepuesto para comparar con la información experimental.	41
3.17	(a) Micrografía del par difusor; (b) Gradiente composicional; (c) Micrografía del frente de precipitación.	42
3.18	Precipitados inducidos durante el enfriamiento en (a) la aleación FAN y (b) la aleación FCAN20.	43
3.19	Perfiles de composición de los pares difusores recocidos a (a) 1050°C; (b) 1100°C y (c) 1150°C.	44
3.20	Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 850°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 1).	45
3.21	Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 850°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 2).	46
3.22	Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 900°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 1).	47
3.23	Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 900°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 2).	48
3.24	Gráfica $\ln r - \ln t$ de aleaciones seleccionadas dentro del gradiente composicional durante el envejecido a (a) 850°C y (b) 900°C.	50
3.25	Gráfica $r^3 - t$ de aleaciones seleccionadas durante el envejecido a (a) 850°C y (b) 900°C.	52

3.26	Distribución de tamaño de partículas para composiciones seleccionadas durante el envejecido a 850°C.	54
3.27	Distribución de tamaño de partículas para composiciones seleccionadas durante el envejecido a 900°C.	55
3.28	Evolución de la dureza en el gradiente composicional durante el envejecido a 900°C	56
3.29	Evolución de los perfiles de dureza durante el envejecido a 850°C.	57
3.30	Microestructura de la aleación FCAN15 en (a) Campo claro y (b) Campo oscuro.	58
3.31	Patrón de difracción de (a) matriz y (b) precipitado β' en la aleación FCAN15.	59
3.32	(a) Microestructura de la aleación FCAN22 en campo claro y (b) campo oscuro.	60
3.33	Patrón de difracción de un precipitado β' en la aleación FCAN22 envejecida a 900°C por 50 h.	61
3.34	Indexado de los haces difractados de una estructura BCC	61
3.35	(a) Campo oscuro de la aleación FCAN30 envejecida 50 h a 900°C y (b) campo claro de la aleación FCAN30 envejecida 250 h a 900°C.	63
3.36	Figura 3.36 – Precipitado β' de la aleación FCAN30 envejecida 250 h a 900°C iluminado en diferentes condiciones de campo claro (convencional y condición de dos haces).	64

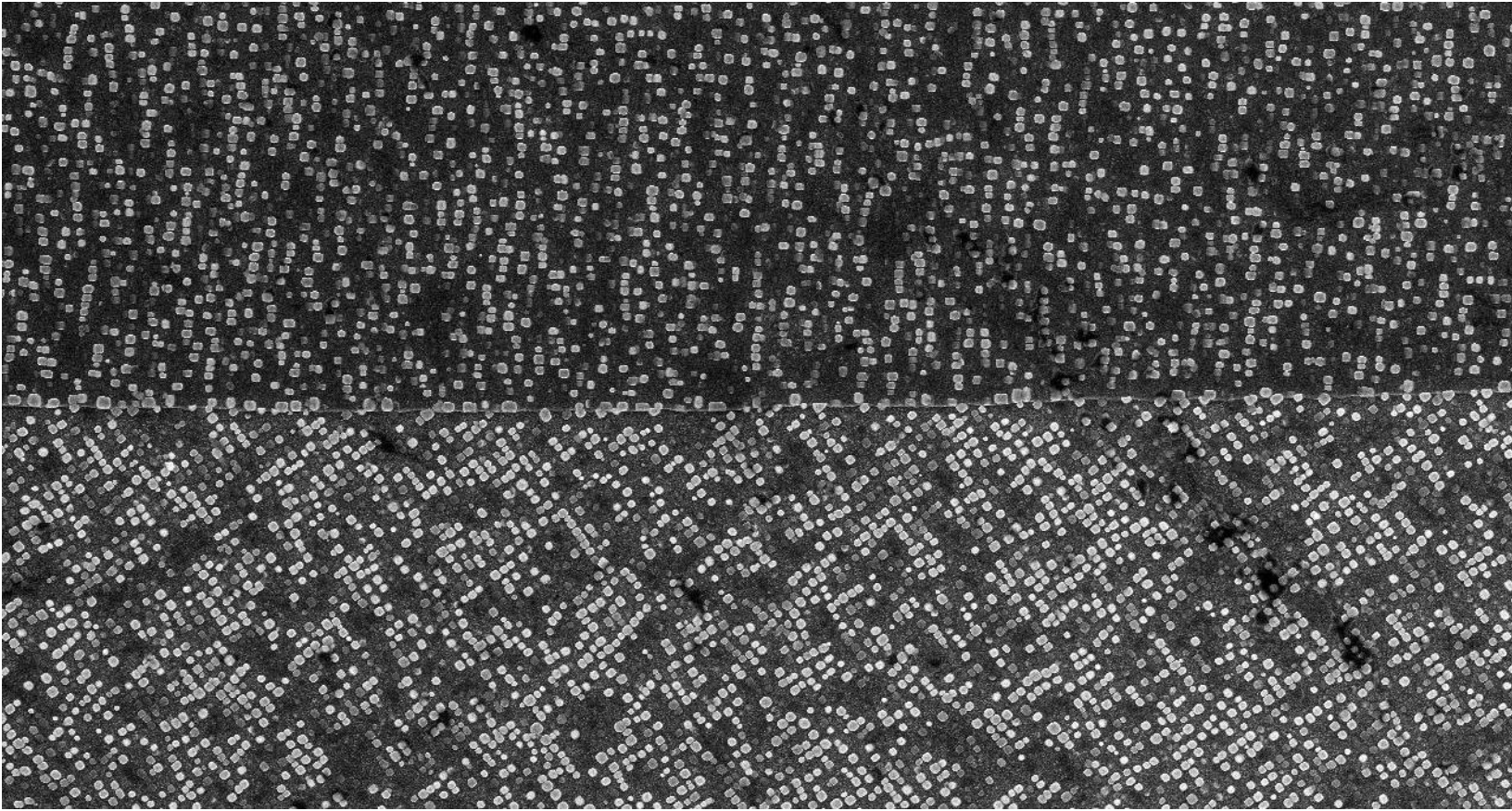
Introducción

Los nuevos requerimientos de materiales para componentes de turbinas ultrasupercriticas exceden las propiedades de las aleaciones empleadas actualmente. Si bien las superaleaciones base Ni se caracterizan por sus excelentes propiedades a alta temperatura, su elevado costo hace inviable su utilización en otros componentes. Las aleaciones ferríticas reforzadas con precipitados del intermetálico NiAl (β') presentan una microestructura análoga a la de las superaleaciones base Ni, con una relación coherente entre precipitado y matriz. Esta relación de coherencia, ha demostrado incrementar en mayor medida la resistencia de las aleaciones [1].

Este tipo de aleaciones presentan menor costo y densidad en comparación con las superaleaciones base Ni, lo que representa una ventaja que favorecen su adopción. No obstante, también poseen una limitada resistencia a la corrosión y a la termofluencia, estando esta última relacionada con la resistencia al engrosamiento de los precipitados. Debido a esto, es necesario añadir elementos aleantes como el Cr, que incrementa la resistencia a la corrosión y proporciona endurecimiento por solución sólida.

Para el desarrollo de nuevas aleaciones con aplicaciones en altas temperaturas es necesario profundizar la información disponible sobre las transformaciones de fase de los sistemas Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Al-Cr en factores como los efectos de la temperatura y composición sobre los fenómenos de precipitación y engrosamiento.

Teniendo esto en consideración, el objetivo de este trabajo es estudiar la precipitación y engrosamiento de la fase β' en gradientes composicionales generados mediante pares difusores de los sistemas de aleación Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Al-Cr durante envejecidos isotérmicos a alta temperatura. Se espera que la información obtenida sea de utilidad en el desarrollo de nuevas aleaciones.



I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

1.1 Nuevos desarrollos en plantas generadoras

El Departamento de Energía de los Estados Unidos ha establecido como meta para incrementar la eficiencia de turbinas de vapor ultrasuper-críticas el elevar la temperatura y presión de operación de los 600°C a 760°C y 38.5 MPa [2–4]. Esto representaría un incremento en la eficiencia del 42% de las plantas ultrasuper-críticas actuales a un 48% y una reducción en las emisiones de CO₂ de hasta un 25% con respecto a plantas sub-críticas. Actualmente los candidatos más adecuados para los álabes de alta presión (rotores 1-4) son aleaciones Udimet 720 LI y para la zona de media y baja presión (rotores 5-17) álabes fabricados con aceros 9-10% Cr [5].



Figura 1.1 – Turbina de vapor ultrasuper-crítica RDK 8 de General Electric [6].

No obstante, el costo relativamente elevado de la matriz de Ni (como en la aleación Udimet 720) en comparación con el Fe [7] representa un incremento en los costos de fabricación y operativos de este tipo de maquinaria. Algunas aleaciones alternativas que resultan económicamente más atractivas son aquellas basadas en el intermetálico equiatómico NiAl que presentan características deseables para aplicaciones a alta temperatura [8,9] no obstante su prácticamente nula ductilidad a temperatura ambiente dificulta en gran medida los procesos de manufactura de los componentes. Otra alternativa son las aleaciones ferríticas reforzadas por precipitados del tipo B2, que de igual manera presentan

características deseables [10] con la problemática de una limitada resistencia a la termofluencia.

Se sabe que la resistencia a la termofluencia es mayor en aleaciones que contienen precipitados coherentes con cierto grado de desajuste entre precipitado y matriz. La resistencia es mayor conforme la magnitud del desajuste de red entre precipitado y matriz aumenta, incrementando el campo de deformación elástica creado en la matriz por los precipitados [11]. Este efecto también se vuelve más pronunciado conforme el tamaño de precipitados es mayor [12,13] y es explicado por el hecho de que el campo elástico en la matriz es creado por precipitados con desajuste, lo que refuerza la interacción elástica entre el precipitado y las dislocaciones móviles [14], reduciendo la tasa de escalamiento de las dislocaciones que sobrepasan los precipitados, y, por lo tanto, disminuyendo la tasa de termofluencia de la aleación. Para una mejor comprensión de estos fenómenos, es adecuado remitirse a los fundamentos teóricos de la precipitación de segundas fases.

1.2 Precipitación de segundas fases

La precipitación es la formación de un sólido a partir de una solución. El endurecimiento por precipitación en materiales metálicos fue observado por primera vez por Rudolf Martens mientras trabajaba en aleaciones Al-Cu. La precipitación de segundas fases es tecnológicamente relevante por ser un método de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales. Los límites entre fases en sólidos pueden dividirse con base en su estructura atómica en tres clases: coherente, semicoherente e incoherente [15].

1.1.1 Intercaras coherentes

Una intercara coherente surge cuando dos cristales combinan perfectamente en el plano de la intercara, de manera que las dos redes son continuas a través de la intercara (Figura 1.2 (b)). Esto sólo puede lograrse si, sin tomar en cuenta su composición elemental, el plano interfacial tiene la misma configuración atómica en ambas fases, y esto requiere que ambos cristales estén orientados entre ellos de cierta manera [15].

Las fases que poseen una red similar a la matriz pueden precipitar coherentemente, esto es, sin cambiar la continuidad de la red cristalina. En estos casos, la ligera variación causa una deformación que puede restringir significativamente el movimiento de dislocaciones y por lo tanto fortalecer la matriz [16].

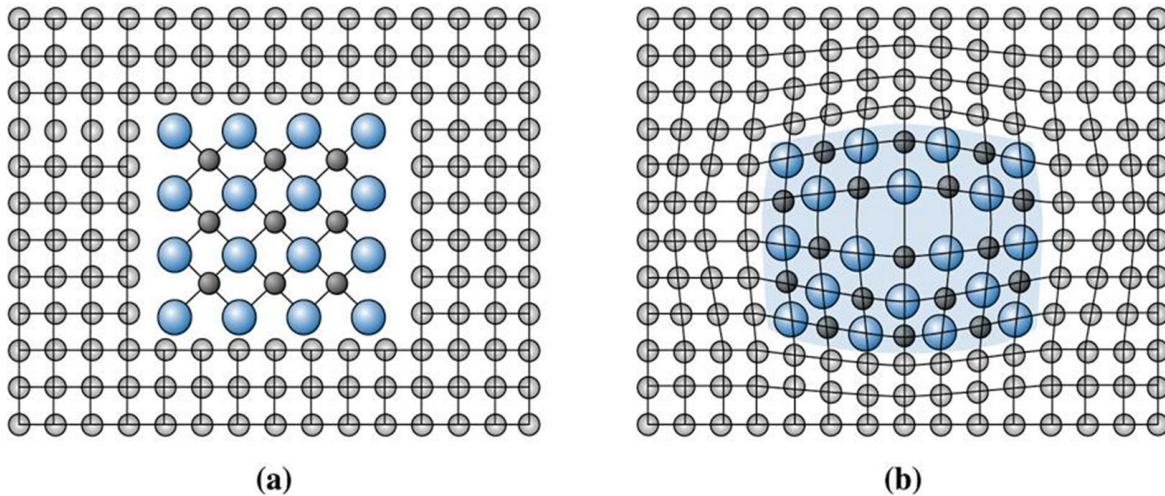


Figura 1.2 – (a) intercara incoherente (b) intercara coherente [17].

1.1.2 Intercaras semicoherentes

Los esfuerzos asociados con una intercara coherente elevan la energía total del sistema, y para un desacomodo atómico lo suficientemente grande, o área interfacial, se vuelve energéticamente más favorable para reemplazar la intercara coherente con una semicoherente en la cual la discrepancia es periódicamente resuelta por dislocaciones acomodadas [15].

1.1.3 Intercaras incoherentes

Cuando el plano interfacial tiene una configuración atómica muy diferente en las dos fases adyacentes, no hay posibilidad de una buena combinación a través de la intercara. Los patrones de átomos podrían ser muy diferentes en las dos fases o, si es similar, las distancias interatómicas podrían diferir más del 25%. En ambos casos la intercara se dice que es incoherente [15]. En general, las intercaras incoherentes resultan cuando dos cristales orientados aleatoriamente son unidos a través de cualquier plano interfacial (Fig. 1.2 (a)).

Hay poca información respecto a la estructura atómica detallada de intercaras incoherentes, pero tienen muchas características en común con límites de grano de alto ángulo. Por ejemplo, están caracterizados por una alta energía ($\sim 500\text{-}1000 \text{ mJ m}^{-2}$) la cual es relativamente insensible a la orientación del plano interfacial. Probablemente tienen una estructura atómica desordenada en la que la intercara carece de la periodicidad de largo alcance de las intercaras coherentes y semicoherentes [15].

1.2 Maduración de Ostwald

La maduración de Ostwald es un fenómeno observado en soluciones sólidas o líquidas que describe el cambio de una estructura homogénea con el tiempo. Las partículas pequeñas se disuelven para posteriormente volverse a depositar en partículas más grandes. Este fenómeno es llamado así en honor a Wilhelm Ostwald, quien lo describió por primera vez en 1896. La teoría que explica más ampliamente la maduración de Ostwald es llamada comúnmente teoría LSW, la cual fue propuesta inicialmente por Lifshitz y Slyozov [18] e independientemente por Wagner [19]. Esta teoría considera partículas esféricas de segunda fase con una fracción volumétrica f_v infinitesimal, las cuales engrosan en un sistema libre de esfuerzos. Es decir, la teoría LSW solamente es estrictamente aplicable a sistemas diluidos (f_v cercana a cero) y fluidos [20,21].

La teoría LSW predice que el radio promedio del tamaño de partículas $\bar{r}(t)$ a un tiempo de envejecido t esta expresado por la siguiente ecuación:

$$\bar{r}(t)^n - \bar{r}(0)^n = Kt \quad (1)$$

Cuando $t = 0$, el radio promedio de la partícula $\bar{r}(0)$ sería semejante al radio crítico medio de los precipitados. Debido al tamaño de las partículas en su etapa de nucleación, el valor del radio medio en este tiempo es, para fines prácticos, muy cercano a cero, así que la ecuación 1 se reduce a:

$$\bar{r}(t) = K t^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

donde K es una constante de cinética dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{8\sigma D V_m^2 C_e}{9RT} \quad (3)$$

donde σ es la energía interfacial entre la matriz y el precipitado, C_e es la concentración de equilibrio de soluto en la matriz, V_m es el volumen molar del precipitado, D es el coeficiente de difusión, T la temperatura absoluta y R la constante de los gases [22].

Cuando el proceso de engrosamiento es controlado por el mecanismo de difusión, $n = 3$ y la cinética de engrosamiento obedece la ley temporal $t^{1/3}$. Si la reacción de engrosamiento de la partícula es controlada por la intercara entonces $n=2$ y el tamaño promedio de las partículas se incrementa con $t^{1/2}$ [23]. Es decir,

$$r(t) = kt^{1/3} \text{ proceso controlado por la difusión}$$

$$r(t) = kt^{1/2} \text{ proceso controlado por la intercara}$$

Ardell [24] modificó por primera vez la teoría LSW, tomando en cuenta la fracción volumétrica de las partículas. A este postulado se le conoce como *Teoría LSW modificada*.

1.3 Aceros endurecibles por precipitación

Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación (PH, por sus siglas en inglés) son designados como tales debido a que derivan una parte significativa de su resistencia de reacciones de precipitación. Se agrupan juntos debido a que contienen elementos que forman precipitados finos cuando reciben tratamientos térmicos. El endurecimiento de la mayoría de estos aceros también se logra mediante la formación de martensita. Son capaces de lograr alta resistencia a la tensión, sobre 1520 MPa (220 ksi) en algunos grados. En adición a su resistencia, tienen buena ductilidad y tenacidad si son adecuadamente tratados térmicamente. Las temperaturas de servicio están típicamente limitados a alrededor de 315°C (600°F) para servicio continuo, aunque algunos grados austeníticos pueden usarse hasta 650°C (1200°F) o incluso mayores [25].

Elementos de aleación

El cromo es el principal aleante promotor de la ferrita (hierro- α), otros elementos tienen efectos similares, aunque ninguno produce la misma calidad de "inoxidabilidad". La adición de Si, Al, Mo, W, Nb y Ti favorece la estabilidad del hierro- α [16]. Mientras que la adición de C, N, Mn, Ni y Cu expanden el rango de temperaturas sobre el cual existe el hierro- γ .

Los elementos que promueven la ferrita sobre la austenita también tienen el efecto, a temperaturas aún bajas, de promover la formación de intermetálicos, generalmente compuestos de Fe, Cr, o de algún otro esos elementos aleantes.

1.4 Sistema Fe-Ni-Al

Dentro del sistema Fe-Ni-Al existen dos regiones relevantes (Fig. 1.3 y 1.4) en el área de las superaleaciones debido a sus propiedades mecánicas fuertemente influenciadas por la precipitación de fases coherentes: $\gamma+\gamma'$ y $\alpha+\beta$.

La región $\gamma+\gamma'$ es la base de las superaleaciones base Ni. En ella ambas fases presentan una estructura cúbica centrada en las caras (CCC) y los parámetros de red correspondientes a las fases γ y γ' a 273 K son 0.358 y 0.359 nm respectivamente [26]. Por otro lado, en la región $\alpha+\beta$ la estructura corresponde a la cúbica centrada en el cuerpo (CC) y los parámetros de red de las fases α y β a 273 K son 0.28665 y 0.28864 nm respectivamente [27].

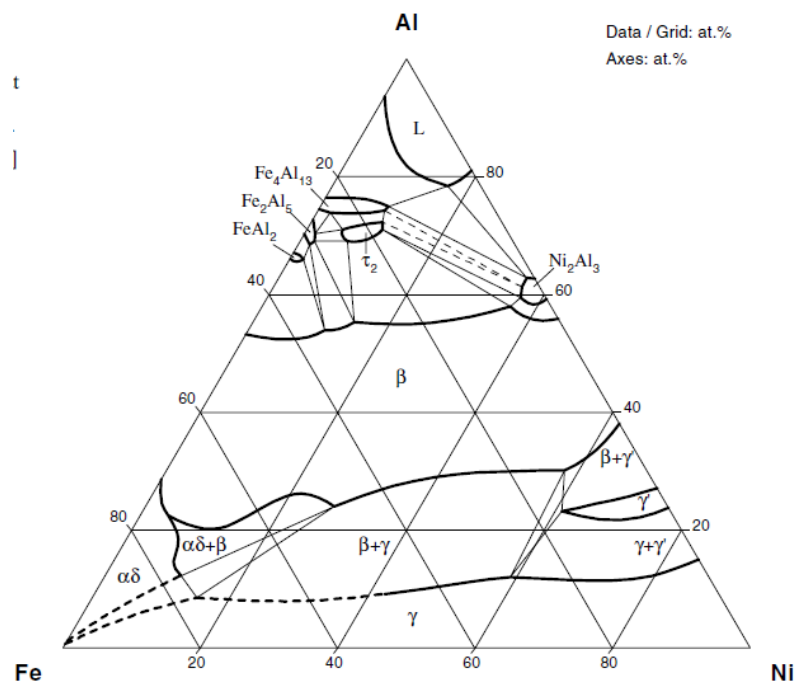


Figura 1.3 – Isoterma del sistema Fe-Ni-Al a 950°C (ejes en %at.) [28].

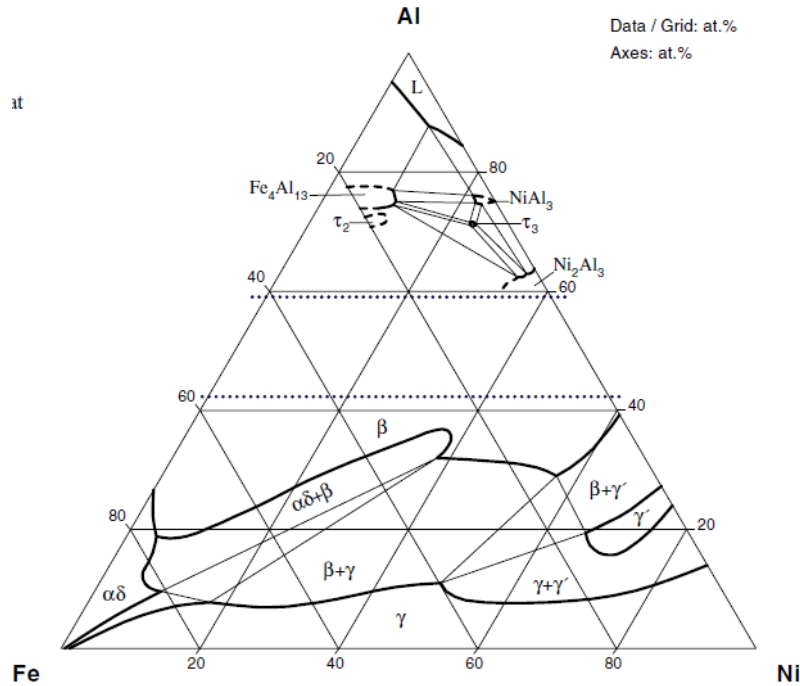
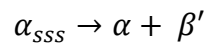


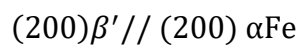
Figura 1.4 – Isoterma del sistema Fe-Ni-Al a 850°C (ejes en %at.) [28]

La región $\alpha+\beta$ es la base de algunas aleaciones *maraging*, que implica que su principal microconstituyente es martensita envejecida. En el caso de estas aleaciones, cuando el contenido de Ni se encuentra en el rango de 10 a 20%, la adición de Ti es más efectiva para el endurecimiento que la adición de Al. Sin embargo, con contenidos de Níquel de 5%, la adición de Al es más útil en el endurecimiento por precipitación [29]. Las propiedades magnéticas de aceros *maraging* del sistema Fe-Ni-Al, son relativamente pequeñas en comparación con los grados con adiciones de Co y Mo.

Por otra parte, en las aleaciones ferríticas de este sistema endurecidas por precipitación, la reacción de descomposición que se presenta es la siguiente [30]:



Los precipitados son coherentes con la matriz y presentan la siguiente relación de orientación [30]:



La cinética de engrosamiento de los precipitados de β' está controlada por el mecanismo de difusión y el proceso de engrosamiento sigue la ley temporal $t^{1/3}$ predicha por la teoría LSW [30]. La energía de activación, Q , para el engrosamiento, fue de 220 kJ mol⁻¹.

H. Dorantes [31] estudió el engrosamiento de precipitados en aleaciones ferríticas reforzadas por partículas de NiAl. Encontró que la evolución de la morfología en los precipitados de la aleación Fe-10%Ni-15%Al (% at.) en un tratamiento de envejecido a 1233 K (960°C) es: cúbica → paralelepípedo rectangular → placas.

Estudios realizados en aleaciones Fe-5%Ni-2%Al (% peso) demuestran que la precipitación de la fase NiAl ocurre desde el principio de los tratamientos de envejecido por debajo de 1000°C [32]. Análisis realizados mediante difracción de electrones muestra la presencia de reflexiones de superestructura de precipitados ordenados. El análisis microestructural mediante campo oscuro en las superreflexiones {100} confirmó la presencia de una estructura de tipo CsCl (B2) que crecen orientados con respecto a la matriz BCC.

1.5 Efecto de elementos de aleación sobre el sistema Fe-Ni-Al

1.5.1 Adiciones de Cromo

Adiciones de 1% at. Cr en aleaciones Fe_{0.75}Ni_{0.10}Al_{0.15} han demostrado promover una mayor resistencia al engrosamiento de precipitados de β' durante envejecidos a 750, 850 y 950°C, así como una mayor respuesta al endurecimiento por precipitación [33]. Esto es atribuido a la presencia de Cr tanto en la matriz como en los precipitados de β' .

Se ha demostrado que pueden obtenerse microestructuras aptas para el endurecimiento por precipitación en el sistema Fe-Al-Ni-Cr con precipitados ordenados (Ni, Fe)Al en una matriz ferrítica [34]. Estos precipitados llevan a niveles mayores de resistencia a la cedencia a temperaturas elevadas que en aleaciones convencionales base Fe de alta temperatura. Los resultados muestran que los materiales investigados exhiben la mayor resistencia a la cedencia tras el tratamiento de solubilizado, y menores valores tras el envejecido, lo que indica la precipitación de partículas finas durante el normalizado. La disminución en la resistencia a la cedencia en el caso posterior fue más pronunciada para aleaciones con mayor contenido de precipitados.

Estudios sobre el comportamiento mecánico con enfoque en la ductilidad de aleaciones Fe-Al-Ni-Cr en rangos de temperatura que van desde temperatura ambiente hasta 1000°C [35] muestran que el tratamiento térmico tiene una fuerte influencia en la temperatura de transición dúctil-frágil. En la condición de solubilizado, el espacio entre

partículas es más pequeño, y en las aleaciones investigadas se observó una mayor temperatura de transición dúctil-frágil. Tras un envejecido de dos etapas, la temperatura de transición fue reducida considerablemente. Esto es causado por un incremento en el espaciamiento inter-partículas.

La presencia de precipitados provenientes del enfriamiento tras el tratamiento de solubilizado, tras el tratamiento de envejecido en dos etapas se considera como la razón por la que las temperaturas de transición continúan siendo relativamente elevadas (e.g. ente 400 y 500°C). Las pruebas de termofluencia muestran que la dependencia en el esfuerzo de la tasa secundaria de termofluencia puede describirse por una ley de potencia con un esfuerzo de umbral dentro de la temperatura y rangos de esfuerzos estudiados. Los resultados de los ensayos de termofluencia a 600°C muestran que las aleaciones se comparan favorablemente con la aleación investigada por Zhu y col. [36] la cual contiene una menor fracción volumétrica de precipitados.

1.5.2 Adiciones de Molibdeno

Se ha encontrado que la adición de Molibdeno a las aleaciones Fe-Ni-Al (cercas a Fe-10%Ni-15%Al y Fe-3%Ni-10%Al) mejoran la resistencia al engrosamiento de los precipitados (Fe, Ni)Al [37,38]. La segregación del Molibdeno en la matriz de hierro conlleva un incremento en el parámetro de red y por lo tanto una reducción en su desajuste con los precipitados (Fe,Ni)Al. Esto a su vez reduce la contribución elástica del precipitado.

1.5.3 Adición conjunta de Cromo y Molibdeno

La superlación ferrítica Fe-10%Ni-6.5%Al-10%Cr-3.4%Mo endurecida por precipitados ordenados (Ni, Fe)Al tipo B2 es un material candidato para aplicaciones por encima de 923 K de turbinas de vapor ultra-supercríticas. Se empleó difracción de neutrones para investigar la evolución en la deformación de la red y los mecanismos microscópicos de compartimiento de carga durante la deformación en tensión a temperaturas elevadas. Los resultados mostraron que los mecanismos de deformación cambian de deslizamiento de dislocación a aquellos relacionados con escalamiento de dislocaciones, flujo difusional y posiblemente deslizamiento de límites de grano, por debajo y por encima de los 873 K respectivamente [39].

La aleación ferrítica Fe-10%Cr-10%Ni-5.5%Al-3.4%Mo-0.25%Zr-0.005%B (% peso) endurecida por precipitados coherentes de estructura B2 (Ni,Fe)Al con una fracción volumétrica de 13% y radio promedio de precipitado de 62 nm, fue sujeta a termofluencia

en el rango de 30-300 MPa y el rango de temperatura de 600-700°C. La dependencia del esfuerzo de la tasa de deformación estable puede representarse por una ley de potencias con altos exponentes de esfuerzo aparente de 6-13 y altas energías de activación aparentes de 510-680 kJ mol⁻¹.

Los esfuerzos límite en todas las temperaturas estudiadas fueron observados, variando de 69 a 159 MPa, de lo cual se determinaron un exponente de esfuerzo verdadero de ~4 y una energía de activación verdadera de 243+/-37kJ mol⁻¹, los cuales son iguales a aquellos por termofluencia, por dislocación y difusión de red en la matriz ferrítica, respectivamente. Con base en estos resultados y en observaciones detalladas mediante microscopía electrónica, se determinó que el mecanismo de termofluencia es escalamiento general de dislocaciones con interacción elástica repulsiva entre precipitados coherentes y las dislocaciones de matriz [40].

1.5.4 Adiciones de Cobre

Al adicionar 1% Cu (%peso) en una aleación Fe-10%Ni-15%Al (% peso) se observa que la adición de Cu presenta un proceso de engrosamiento de la fase β' más lento, con una energía de activación mayor (248 kJ mol⁻¹) en comparación con aleaciones sin contenido de Cu (194 kJ mol⁻¹). También mejora la respuesta al endurecimiento por precipitación y la etapa de sobre-envejecimiento se vuelve más lenta. La cinética de engrosamiento sigue el comportamiento predicho por la teoría LSW modificada para engrosamiento controlado por difusión [41].

1.5.5 Adiciones de Manganeso

En aleaciones Fe-5%Ni-1%Al-3%Mn (% peso), el Mn se particiona preferencialmente a las nanopartículas de NiAl e incrementa de manera dramática la densidad de número de partículas por más de un orden de magnitud, triplicando el reforzamiento [42]. Los análisis estructurales atómicos revelan que el Mn es energéticamente más favorable que se particione a las nanopartículas de NiAl al ocupar preferencialmente la subred del Al, lo cual no solo incrementa la fuerza motriz, sino que también reduce la energía de deformación para la nucleación, disminuyendo significativamente la energía crítica para la formación de las nanopartículas de NiAl.

1.6 Formación de precipitados jerárquicos en aleaciones del sistema FeNiAl

Si bien se han logrado mejoras importantes en la resistencia a la termofluencia de las aleaciones ferríticas reforzadas por precipitados de NiAl, estas no satisfacen los requerimientos para las turbinas ultrasupercríticas de nueva generación [2–4]. Recientemente se ha logrado mejorar aún más la resistencia mecánica y a la termofluencia de aleaciones Fe-Ni-Al mediante la precipitación jerárquica coherente de la fase de Heusler L_{21} presente también en aleaciones Ni-Ti-Al [43–45].

Liebscher y colaboradores [46–50] han obtenido una microestructura jerárquica en una aleación con composición Fe-8.1%Al-12.2%Cr-1.9%Mo-18.2%Ni-2.0%Ti (% peso) solidificada *melt-spinning*. Los listones mostraron una dispersión aleatoria de precipitados ordenados NiAl (del tipo B2), llevando a una microestructura que exhibe tres tipos de jerarquías: (i) una estructura jerárquica debido a ordenamiento químico, con una matriz desordenada de Fe- α , los próximos vecinos son precipitados ordenados NiAl y los siguientes próximos vecinos son precipitados ordenados Ni_2TiAl (tipo L_{21}) ubicados dentro de los precipitados B2, (ii) una jerarquía dimensional con una matriz continua de Fe- α , con precipitados coherentes B2 embebidos, con un tamaño en el rango entre 60-200 nm y la subestructura de precipitados coherentes, con la fase L_{21} y dimensiones entre 15-20nm. (iii) Una jerarquía espacial donde los precipitados B2 están embebidos en la matriz de Fe- α y los precipitados L_{21} nuclean y crecen solo dentro de los precipitados B2. En adición, se verifica que la intercara entre B2 y L_{21} es coherente y adopta un perfil estructural difuso.

Por otra parte, Song y colaboradores [46] han estudiado aleaciones ferríticas reforzadas mediante precipitados Ti_2Al y precipitados jerárquicos NiAl/ Ni_2TiAl . Los resultados experimentales revelaron que la estructura jerárquica da lugar a intercaras coherentes entre el Fe y las fases precipitadas con esfuerzos de desajuste de red optimizados, los cuales permiten una excelente resistencia a la termofluencia a 973 K (700°C). Del modelado micromecánico de la deformación de la red, el mecanismo particionador de carga resulta ser transferencia de carga de la matriz de Fe a los precipitados duros, lo que indica el insuficiente flujo difusional a lo largo de la intercara matriz/precipitado y una fuerte interacción entre la matriz y las dislocaciones móviles.

1.7 Método del gradiente composicional macroscópico y su aplicación para el estudio de las transformaciones de fase

Toru Miyazaki y col. [51–55] proponen el método del gradiente composicional macroscópico (MCG por sus siglas en inglés) para investigar las transformaciones de fase cerca de los límites de fase. El método MCG es una nueva técnica para investigar las transformaciones de fase en aleaciones de varias composiciones utilizando un solo espécimen, teniendo el gradiente macroscópico de composición de soluto (Figura 2).

Al utilizar el método MCG, se han investigado diversos tipos de transformaciones de fase, como los límites coherentes e incoherentes de precipitación, la transición orden/desorden y el cambio morfológico en la línea espinodal. El tamaño crítico de un núcleo de precipitado y la tasa de nucleación cerca del límite de solubilidad pueden obtenerse experimentalmente para núcleos respectivos. Este método ha sido empleado exitosamente para el estudio de los sistemas Ni-Al, Cu-Ti y Cu-Co [53–55].

La idea general del método del gradiente composicional macroscópico

La descripción comprensiva de las transformaciones de fase debe realizarse de forma de un diagrama tridimensional consistente de los ejes de temperatura, tiempo y composición. La sección paralela a los ejes de temperatura y composición es bien conocida como diagrama de fases, y la sección paralela a los ejes de temperatura y tiempo es el diagrama TTT.

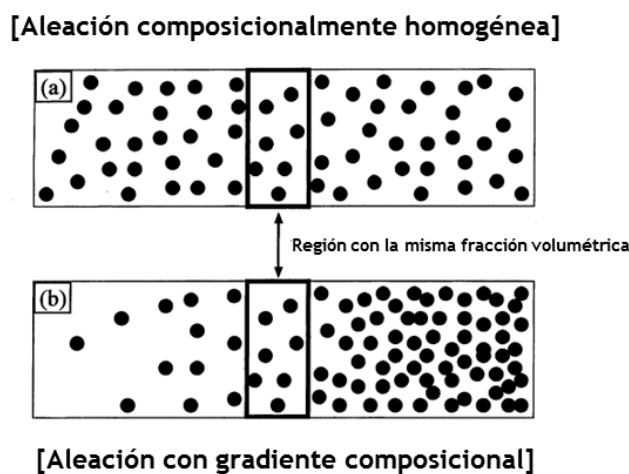


Figura 1.5 – Comparación esquemática entre: (a) Aleación composicionalmente homogénea (b) Aleación con gradiente composicional [52].

1.8 Estudio del sistema Fe-Ni-Al mediante el método del gradiente composicional

López-Monroy [56] empleó el método del gradiente de composición macroscópico para estudiar la precipitación de segundas fases en la región $\alpha+\beta$ del sistema Fe-Ni-Al. Observó que la fracción volumétrica de los precipitados se incrementa conforme el gradiente se acerca a la región rica en Ni y Al. De igual manera, la dureza se incrementa conforme el gradiente se aproxima más a la aleación rica en Ni y Al.

Contreras y col.[57] lograron fabricar de manera exitosa pares difusores Fe/(Fe-25% Al- 25% Ni) (Fig. 6) y estudiaron su envejecido a 900°C. La morfología de los precipitados cambió de cuboides redondeados a placas alargadas conforme progresó el envejecimiento. La cinética de engrosamiento siguió la teoría LSW modificada. La dureza de las aleaciones envejecidas se incrementa con el contenido de Ni y Al.

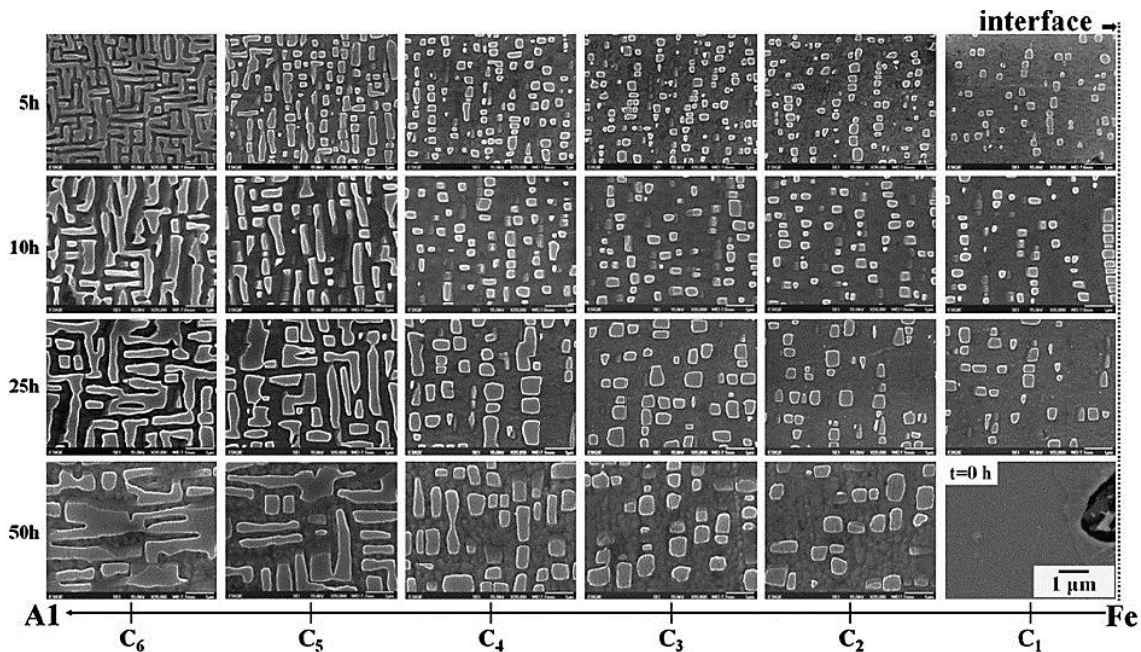


Figura 1.6 - Micrografías del gradiente composicional a diferentes tiempos de envejecido [57]

1.9 Indentación instrumentada

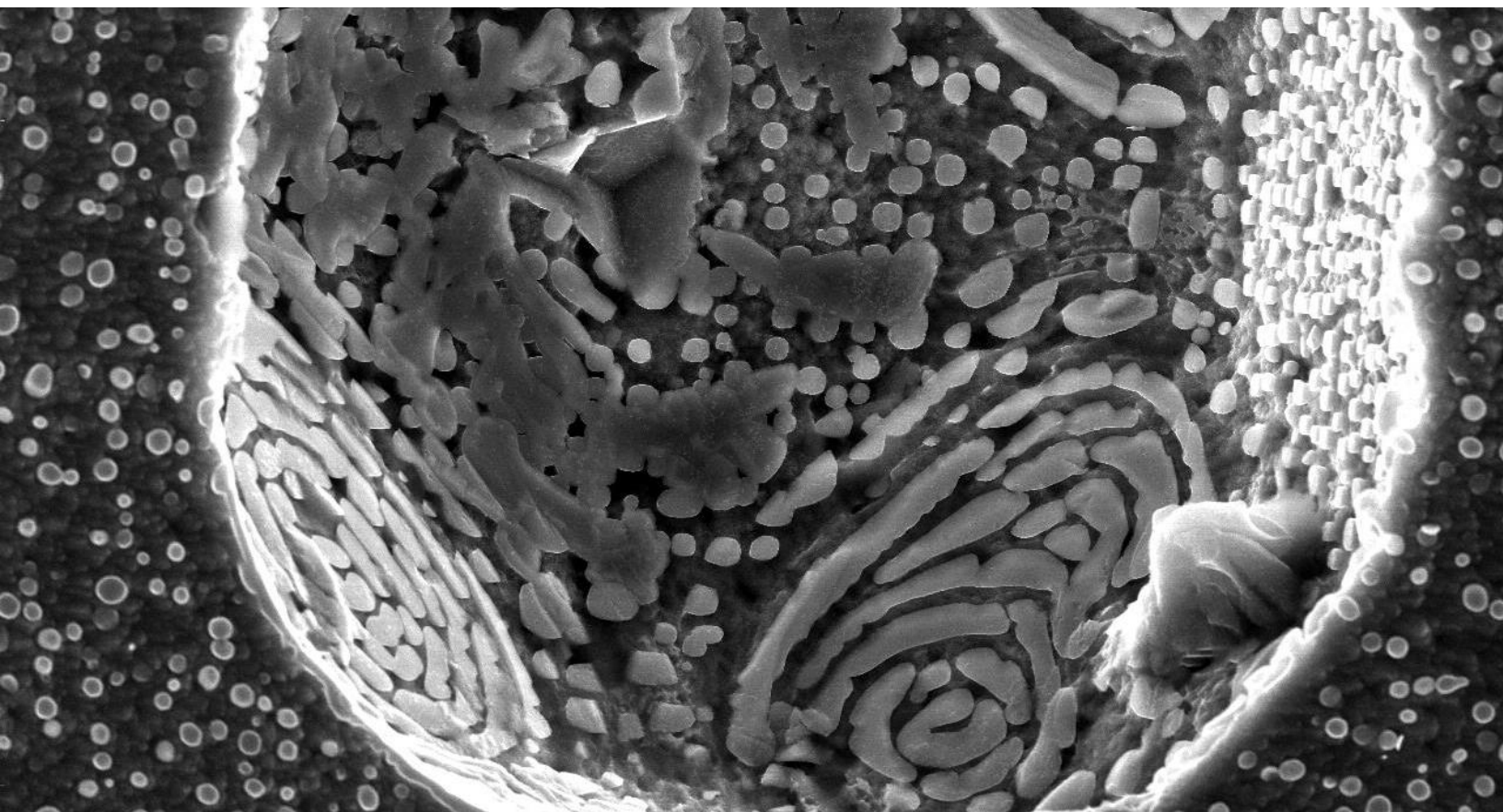
También conocida como nanoindentación. Recientemente ha recibido mucha atención como una técnica invaluable para el estudio de materiales a escalas extremadamente pequeñas [58]. La nanoindentación ha sido utilizada para medir el módulo de Young y la dureza de películas delgadas [59–61], fases microestructurales [62–64], y materiales masivos [65].

Se obtuvo el módulo de Young al medir la rigidez al contacto, S , en los ensayos de nanoindentación. Este parámetro puede obtenerse de la curva de descarga dP/dh . La rigidez de contacto puede relacionarse con el módulo de Young reducido mediante la relación:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1)$$

Donde β es una constante relacionada con la geometría del indentador y A es el área proyectada de indentación. A su vez, el módulo de Young reducido puede relacionarse con el módulo de Young mediante la siguiente relación [66]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$



II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Cálculos termodinámicos

Se calcularon diagramas pseudo-binarios y pseudo-ternarios basándose en el método CALPHAD [67]. Para este fin, se utilizó el software comercial *Thermo-Calc 2017b* con la base de datos TCNI8 para obtener una estimación de las condiciones de equilibrio de los sistemas de aleaciones. La base de datos TCNI8 fue desarrollada con un enfoque en superaleaciones base Ni. Sin embargo, la documentación extendida de la base de datos [68] indica que el sistema Fe-Ni-Al ha sido evaluado exitosamente en todas sus composiciones. Considerando que en el caso del sistema Fe-Ni-Al-Cr se evaluarán composiciones muy ricas en Fe y Cr, es posible que existan desviaciones importantes. La información obtenida fue analizada teniendo estas limitaciones en cuenta y fue solo tomada como una guía.

Adicionalmente, se hicieron cálculos de equilibrio en un solo punto a diferentes temperaturas para la identificación de las fases de equilibrio presentes. Los cálculos se realizaron a partir de 750°C y cada 50°C hasta llegar a 1200°C. Para el cálculo de los diagramas pseudo-binarios del sistema cuaternario Fe-Ni-Al-Cr, se fijó el contenido de Ni y Al, quedando el Fe y Cr como variables. Para el cálculo de los diagramas pseudo-ternarios se fijó el contenido de Ni en 10%.

2.2 Fundición de aleaciones

Para el estudio experimental de los sistemas Fe-Ni-Al y Fe-Ni-Al-Cr se fabricaron una serie de aleaciones en un horno de arco eléctrico *Edmund Bühler MAM-1* bajo una atmósfera de Ar. La pureza de los elementos se detalla en la Tabla 2.1. La composición de las aleaciones fabricadas se detalla en las secciones siguientes.

Tabla 2.1 - Pureza de los elementos de fundición

<i>Elemento</i>	<i>Pureza (%)</i>
<i>Fe</i>	99.98
<i>Ni</i>	99.90
<i>Al</i>	99.99
<i>Cr</i>	99.90

2.3 Dilatometría de alta resolución

Para el análisis dilatométrico se fabricaron 5 aleaciones, cuya composición nominal y real se indican en la tabla 2.2. La metodología empleada para la fabricación se encuentra descrita en la sección 2.2 de este trabajo.

Tabla 2.2 – Aleaciones analizadas mediante dilatometría

Denominación	Composición nominal (%at.)	Composición real (%at.)			
		%Fe	%Ni	%Al	%Cr
FAN	Fe-10%Ni-15%Al	74.6 ± 0.4	9.9 ± 0.4	15.5 ± 0.4	0
FCAN5	Fe-10%Ni-15%Al-5%Cr	70.1 ± 1.1	9.8 ± 0.7	15.5 ± 0.7	4.1 ± 0.2
FCAN10	Fe-10%Ni-15%Al-10%Cr	65.8 ± 0.5	9.6 ± 0.4	14.5 ± 0.4	10.0 ± 0.1
FCAN15	Fe-10%Ni-15%Al-15%Cr	59.7 ± 0.5	9.9 ± 0.5	15.0 ± 0.4	15.4 ± 0.3
FCAN20	Fe-10%Ni-15%Al-20%Cr	56.4 ± 0.8	9.7 ± 0.3	14.7 ± 0.4	19.3 ± 0.8

Para el análisis por dilatometría de alta resolución, se empleó un dilatómetro horizontal modelo Bähr 805A/D. Este equipo emplea dos barras como palpadores, las cuales van conectadas a un transductor del tipo LVDT. Los palpadores pueden estar fabricados de alúmina o cuarzo, sin embargo, se prefiere este último debido a su baja conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión.

La geometría de las probetas de dilatometría probetas rectangulares, de dimensiones 10 mm x 4 mm x 4 mm. El ciclo térmico que se aplicó a las probetas se ilustra en la figura 2.1. En todos los casos se comenzó con un calentamiento de 10 K/s desde temperatura ambiente hasta alcanzar 1200°C. Se mantuvo esta temperatura por 1 minuto para lograr la homogeneidad composicional del material. Posteriormente se siguió el ciclo térmico que se muestra en la figura 2.1 donde las subsecuentes tasas de calentamiento y enfriamiento fueron: 0.3, 1 y 10 K/s. Las tasas de enfriamiento más lentas pudieron realizarse en condición de vacío. Sin embargo, para el enfriamiento a 10K/s fue necesario realizar inyección de Ar para lograr una mayor tasa de enfriamiento.

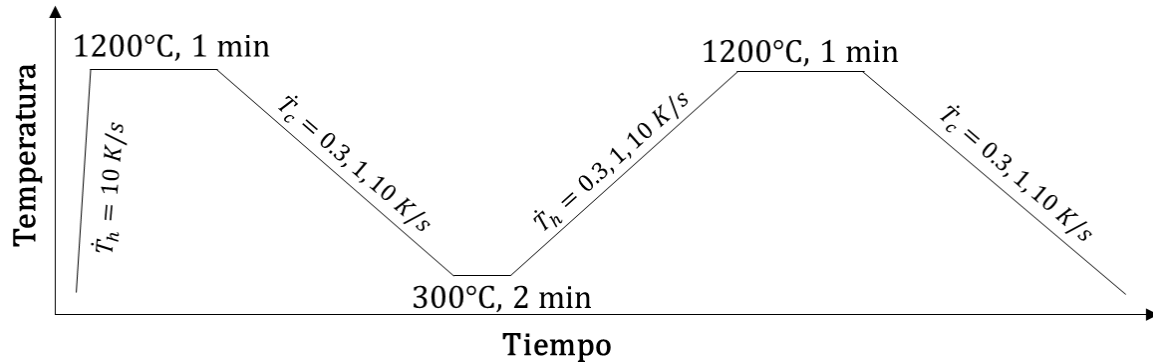


Figura 2.1 – Ciclo térmico del análisis por dilatometría.

2.4 Diseño de pares difusores

Se fabricarán dos tipos de pares difusores, cuyas composiciones base se detallan en la Tabla 2.3. El gradiente a formar en el par difusor 1 se estudiará con la finalidad de profundizar la información disponible de la precipitación en la región $\alpha+\beta$ del sistema Fe-Ni-Al. El par difusor 2 busca crear un gradiente de Cr. Debido a sus propiedades anticorrosivas y su efecto sobre el engrosamiento de las fases precipitadas [45], la adición de Cr resulta de interés para mejorar la resistencia a la termofluencia de la aleación.

Tabla 2.3 – Diseño de Pares Difusores

Par difusor No.	Aleación 1 (%at.)	Aleación 2 (%at.)
1	Fe-10%Ni-12%Al	Fe-25%Ni-25%Al
2	Fe-10%Ni-15%Al	Fe-10%Ni-15%Al-30%Cr

2.5 Fabricación de pares difusores

Para la fabricación de los pares difusores se parte de barras cuadradas maquinadas a partir de las aleaciones detalladas en la Tabla 6.1. Estas barras serán desbastadas y pulidas en una de sus caras más grandes hasta llegar a un pulido final con silica coloidal de 0.02 μm . Las barras serán colocadas con las caras pulidas encontradas en una prensa fabricada de acero inoxidable 304 (Fig. 2.2).

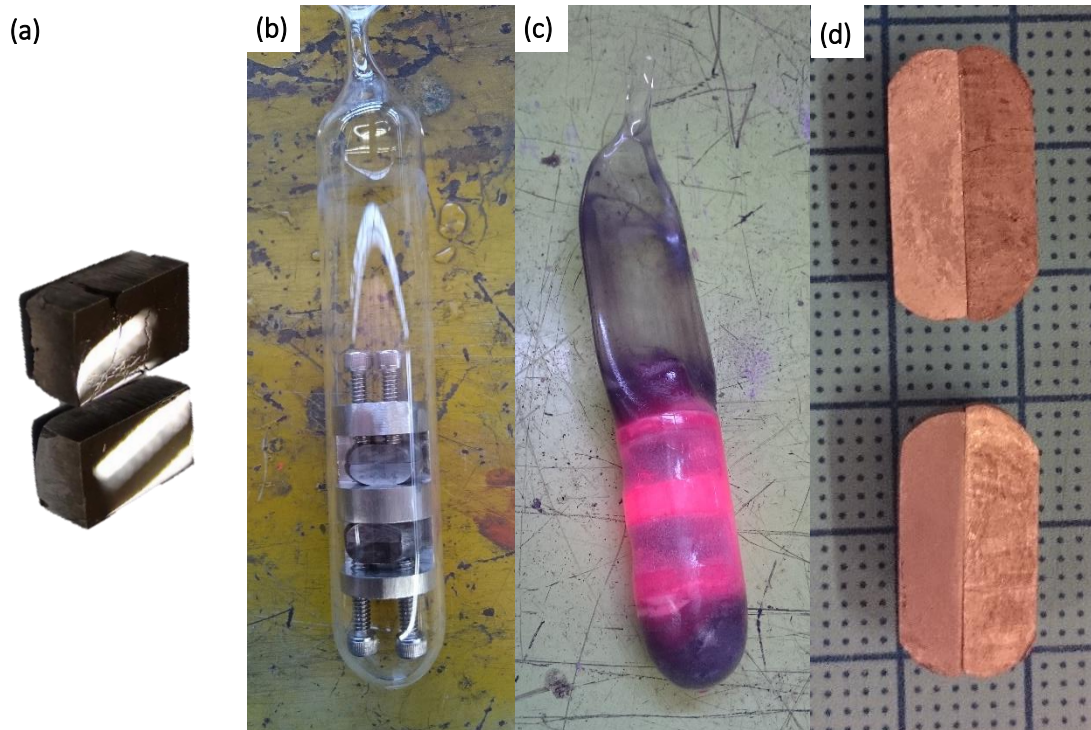


Figura 2.2 – Proceso de fabricación de pares difusores. (a) Pulido de muestras maquinadas; (b) Colocación de las muestras en una prensa y encapsulado en cuarzo; (c) Tratamiento térmico a 1100°C; (d) Par difusor resultante.

Esta prensa será encapsulada en cuarzo bajo una atmósfera de argón a baja presión y serán sometidas a un tratamiento de recocido de difusión a 1100°C por 7 días lo que provocará la unión por difusión (Fig. 2.3) y la difusión de los elementos de aleación. Con base en lo reportado por Contreras y col. [11] se espera que se forme un gradiente composicional de longitud cercana a 300 μm . Esto unirá las dos aleaciones en una sola muestra que posteriormente será seccionada en una cortadora de precisión en segmentos de 5 mm. Los tramos seccionados serán de igual manera encapsulados en cuarzo en atmósfera de Argón, para después ser sometidos a tratamientos térmicos de envejecido como se detallan en la siguiente sección.

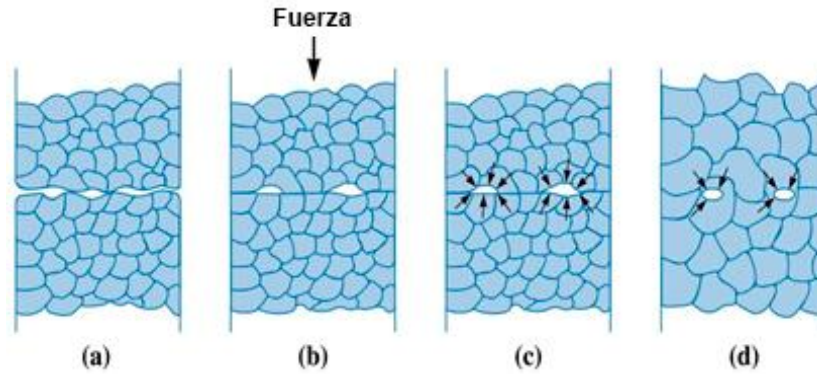


Fig. 2.3 – Pasos del proceso de unión por difusión: (a) inicialmente el área de contacto es pequeña, (b) la aplicación de presión deforma la superficie, incrementando el área de contacto, (c) la difusión de límites de grano permite la reducción de los huecos, (d) la eliminación final de los huecos requiere difusión de volumen [17].

2.6 Tratamientos térmicos de envejecido

Los tratamientos térmicos a los que se someterán las probetas se detallan en la siguiente tabla. Se estudiarán dos temperaturas a tres tiempos diferentes para poder determinar la cinética de engrosamiento de precipitados. Los tratamientos de envejecido se encuentran detallados en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 – Tratamientos térmicos de envejecido

Temperatura (°C)	Tiempo de envejecido (h)		
850	5	25	50
900			

2.7 Caracterización de pares difusores

La caracterización se llevó a cabo empleando las siguientes técnicas:

- MEB: Microestructura, distribución de fases.
- EDS: Composición semi-cuantitativa.
- HV: Microdureza.
- DRX: Fases presentes.
- Nanoindentación: Módulo de Young.

La preparación metalográfica se realizó desbastando gradualmente con lijas de SiC hasta llegar a la lija grado 4000. Posteriormente se procedió a pulir las muestras con silica coloidal de 0.2 μm . La microestructura fue revelada empleando una solución de 50%HCl-25% HNO_3 -25% HCOOH por periodos entre 10 y 15 segundos.

Para la caracterización química de las aleaciones y del par difusor se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL JSM6300 equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS), este último fabricado por Thermo Fischer Scientific. Se empleó un voltaje de aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo de 15 mm. Para la caracterización microestructural a mayores magnificaciones se empleó un MEB de alta resolución modelo JEOL JSM6701F con un voltaje de aceleración de 15 kV y una distancia de trabajo de 11 mm.

Se utilizó el software analizador de imágenes ImageJ para obtener el área de los precipitados a partir de las micrografías obtenidas por MEB. Este software utiliza un procedimiento sistemático de conteo de píxeles para calcular el área de las partículas. Esta información permitió calcular el radio equivalente de las fases precipitadas para su posterior análisis de acuerdo con los postulados de la teoría LSW.

El análisis por difracción de Rayos X fue utilizado para determinar la estructura cristalina de las fases y su parámetro reticular. Para este estudio se empleó un difractómetro modelo Bruker D8 Focus, con una fuente colimada de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) en un rango 2θ de 30 a 110° y una velocidad de barrido de 2°/min.

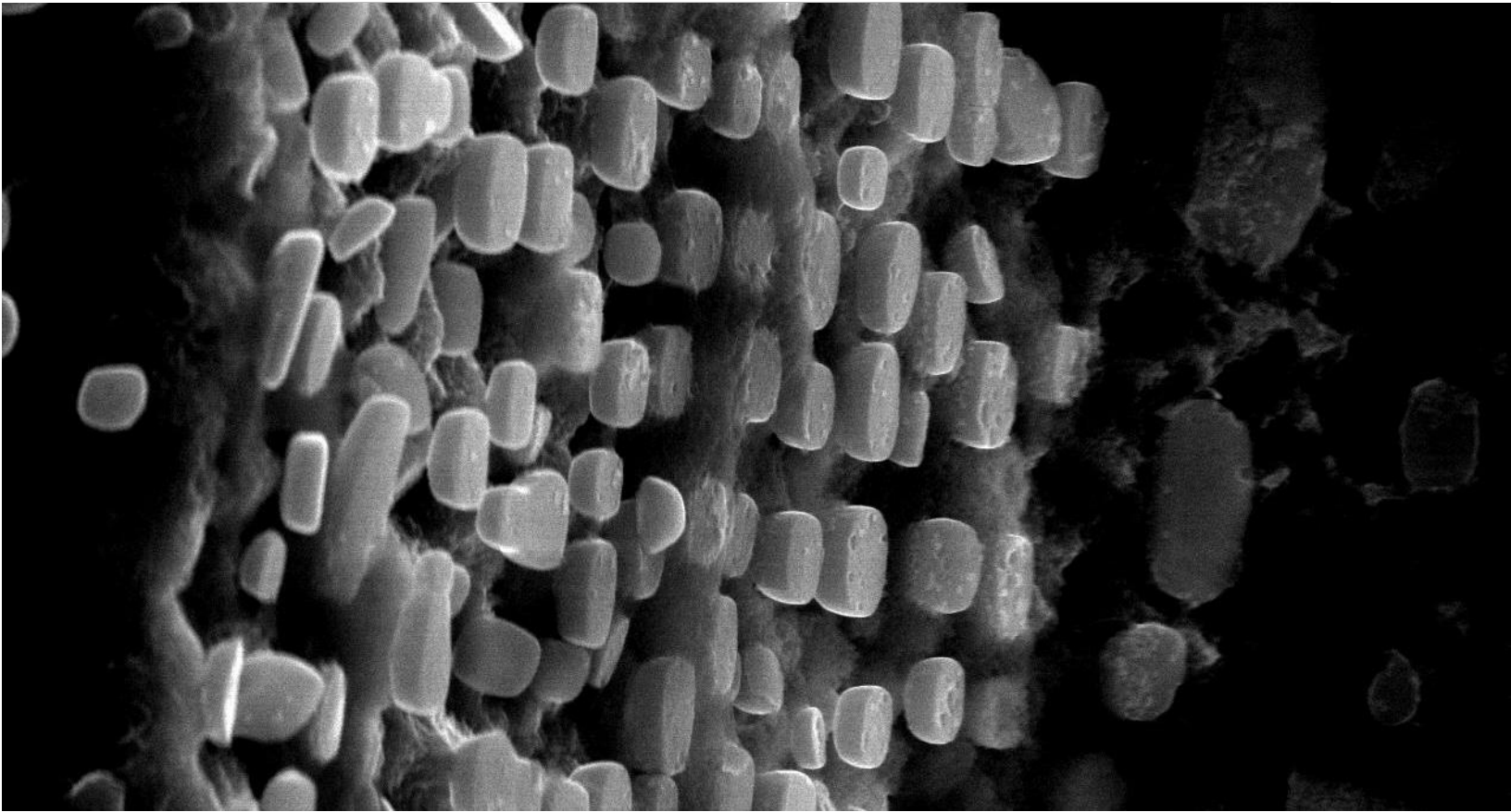
Para el análisis mediante indentación instrumentada se empleó un módulo de nanoindentación de la marca *Nanovea*, equipado en una base *CB500*. Para el análisis se eligió un indentador del tipo Berkovich. El cálculo del módulo de Young se realizó siguiendo el método de Oliver y Pharr [66].

2.8 Estudio de la intercara precipitado-matriz

Para el estudio de la intercara precipitado-matriz se fabricaron tres aleaciones cuya composición se detalla en la tabla 2.5. Se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) modelo *JEOL JEM-2000FX II*, el cual está equipado con un filamento de emisión termoiónica de W. El análisis microestructural se realizó con un voltaje de aceleración de 200 kV. Para la preparación de las muestras se empleó una electropulidora de doble chorro con una solución de 10% HClO_4 , 10% Glicerol y 80% metanol a -70°C con un voltaje de 30 V y una corriente aproximada de 20 A.

Tabla 2.5 – Composición nominal y real de las aleaciones analizadas por MET

Denominación	Composición nominal (%at.)	Composición real (%at.)			
		%Fe	%Ni	%Al	%Cr
FCAN15	Fe-10%Ni-15%Al-15%Cr	Bal.	9.2 ± 0.4	13.5 ± 0.4	15.2 ± 0.2
FCAN22	Fe-10%Ni-15%Al-22%Cr	Bal.	9.6 ± 0.7	15.6 ± 0.7	22.6 ± 0.2
FCAN30	Fe-10%Ni-15%Al-30%Cr	Bal.	9.5 ± 0.4	14.5 ± 0.4	32.0 ± 0.1



III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Sistema de aleación Fe-Ni-Al

3.1.1 Gradiente composicional

La Figura 3.1 ilustra la variación en la composición en función de la distancia a lo largo del gradiente composicional del par difusor. Es apreciable como el gradiente se extiende por cerca de 500 μm . Al sobreponer estos valores sobre el diagrama de equilibrio del sistema Fe-Ni-Al (Figura 3.2 (a) y (b)) es evidente que la trayectoria difusiva no sigue un comportamiento lineal.

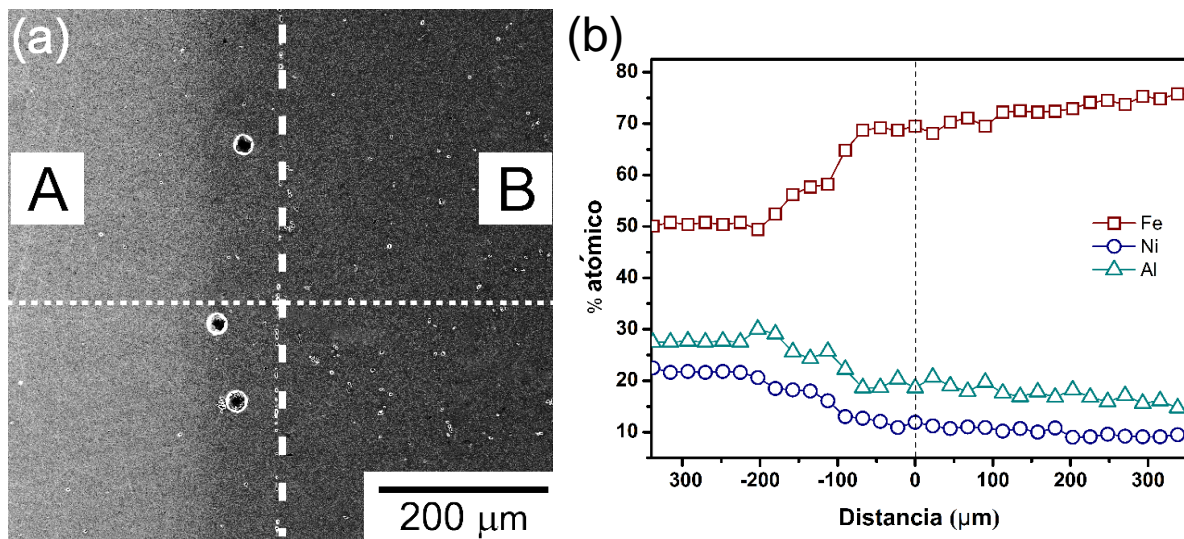


Figura 3.1 – (a) Microestructura y (b) perfil de composición del par difusor $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.23}\text{Al}_{0.27}/\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.12}$

Las figuras 3.2 (a) y (b) muestran la proyección de diez puntos seleccionados del gradiente composicional sobre el diagrama de equilibrio elaborado por Bradley [69]. Es notorio que a 850°C todas las composiciones incluidas en el par difusor se encuentran dentro de la región bifásica $\alpha+\beta'$. Por otro lado, a 950°C, las regiones R1, R9 y R10 se encuentran fuera del campo bifásico.

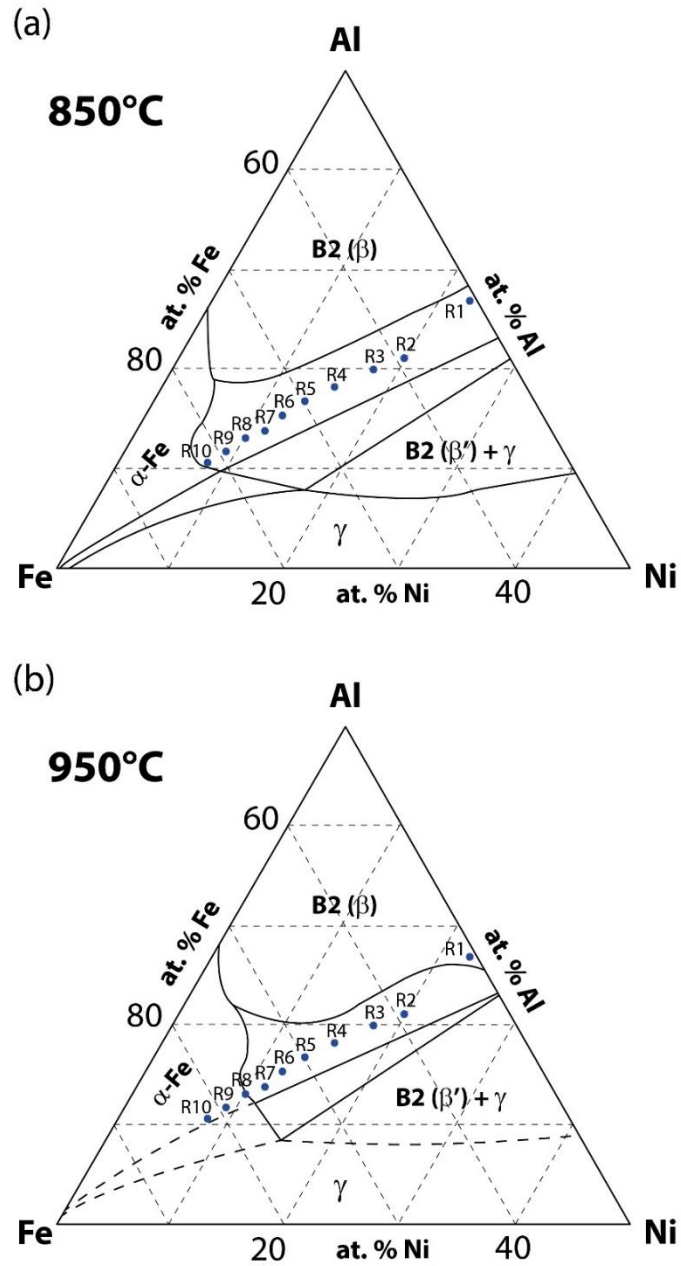


Figura 3.2 - (a) Diagrama de equilibrio de fases Fe-Ni-Al a 850 y (b) 950°C.

3.1.2 Evolución microestructural a 900°C

La serie de micrografías presentes en la Figura 3.3 muestra la evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional. Es notorio el cambio en la morfología y fracción volumétrica de las fases precipitadas. En las zonas con un alto contenido de Fe ($\geq 74\%$) la morfología de la fase β' es esférica. Al disminuir el contenido de Fe a cantidades cercanas al 73% la morfología de los precipitados cambia a cuboides de esquinas redondeadas. Por debajo del 69% de Fe la morfología de los precipitados se vuelve irregular y finalmente al aproximarse a la composición con 62% Fe los precipitados se presentan de manera interconectada.

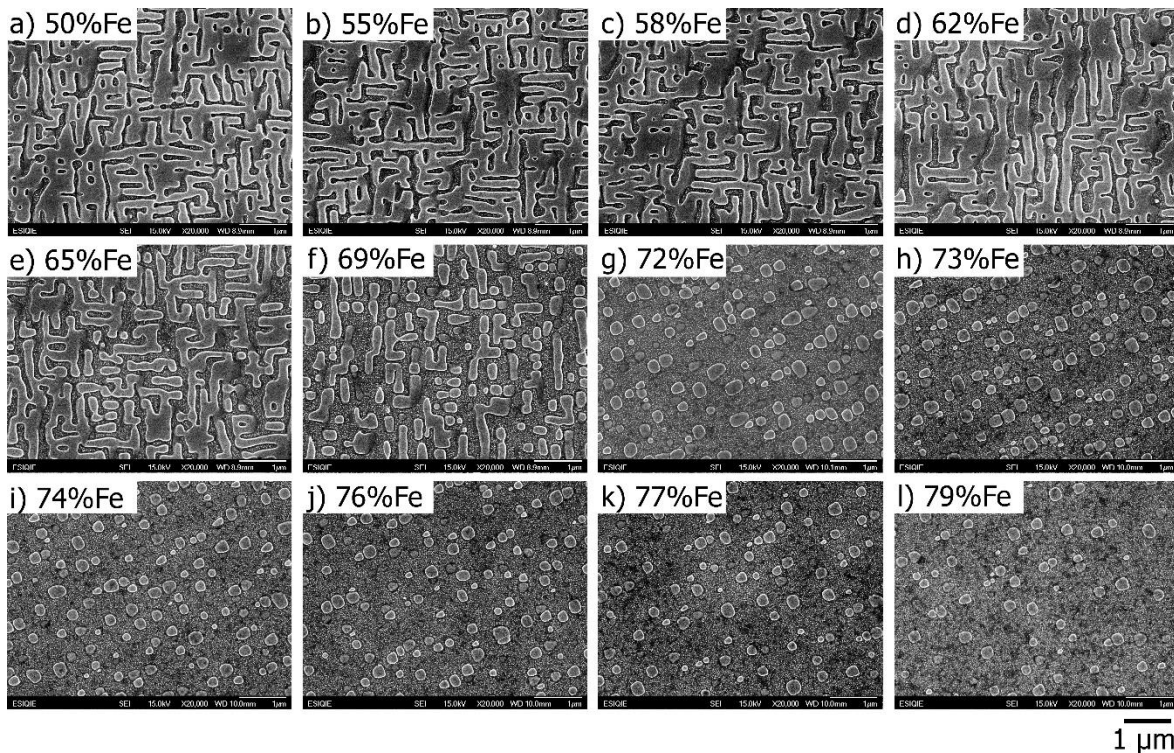


Figura 3.3 - Micrografías que muestran los precipitados presentes a lo largo del gradiente composicional.

Se indica el contenido local de Fe.

Las superaleaciones base Ni han sido tomadas como referencia respecto a la microestructura objetivo de este trabajo. La mayoría de estas aleaciones, presenta una fracción de fases precipitadas mayor a 0.5 [70]. En el caso de las aleaciones ferríticas reforzadas con precipitados de β' , es evidente que en composiciones donde la fracción de la fase β' se encuentra por encima del 45% se presenta una microestructura irregular, de granos interconectados de esta fase intermetálica. Este tipo de microestructura sugiere una descomposición espinodal, como se ha observado en aleaciones similares [71–73] y en simulaciones hechas mediante el método de campo de fases [74]. Debido a que la separación

de fases mediante descomposición espinodal es un fenómeno repentino, controlar las características microestructurales de estas composiciones a manera de lograr una microestructura similar a las de las superaleaciones base Ni no es posible con los métodos empleados en este trabajo.

3.1.3 Evaluación de propiedades mecánicas en el gradiente composicional

La medición de microdureza Vickers (figura 3.4) en el gradiente composicional del par difusor $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.23}\text{Al}_{0.27}/\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.12}$, sugiere que una mayor dureza se correlaciona con una mayor fracción de la fase β' . Esto es comprensible puesto que la dureza de la fase α es menor a la de la fase β' [75,76].

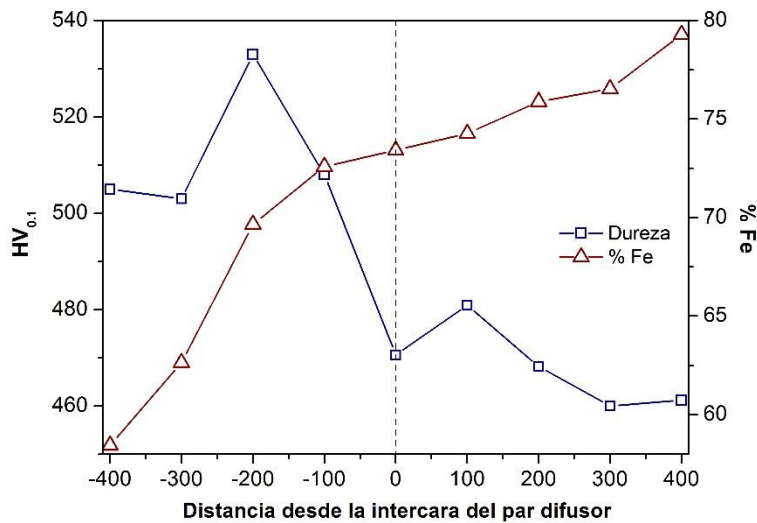


Figura 3.4 - Evolución de la microdureza Vickers en función del contenido de Fe a lo largo del gradiente composicional.

La Figura 3.5 muestra la evolución del módulo de Young a lo largo del gradiente de composición $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.23}\text{Al}_{0.27}/\text{Fe}_{0.80}\text{Ni}_{0.10}\text{Al}_{0.12}$. Cada indentación se realizó a $100\ \mu\text{m}$ con respecto a la anterior y fueron correlacionadas con la composición empleando un barrido lineal de EDS.

La tendencia indica que a un mayor contenido de la fase β' se presentará un módulo de Young más elevado, por lo que un incremento en la fracción de esta última conlleva un incremento del módulo de Young de cada composición en particular.

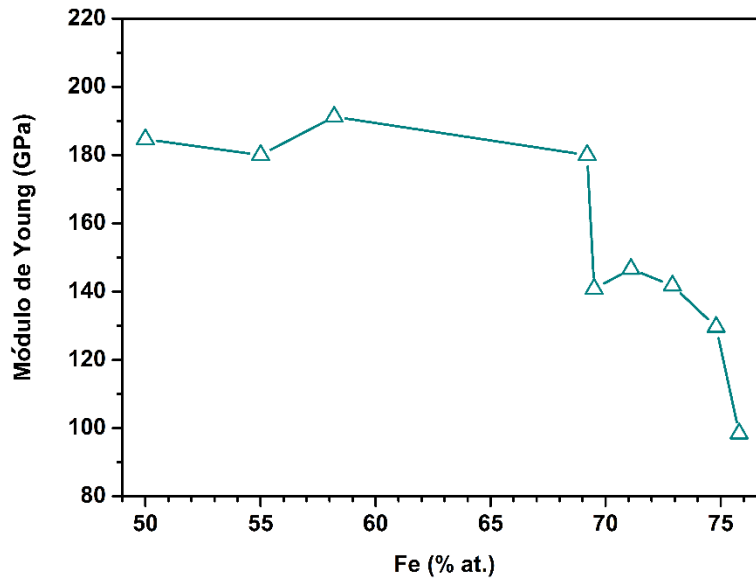


Figura 3.5 - Evolución del módulo de Young determinado por nanoindentación en función del contenido de Fe a lo largo del gradiente composicional.

A pesar de que las propiedades mecánicas son sustancialmente mejores en aleaciones con mayor contenido de NiAl, los desarrollos más prometedores respecto a aleaciones ferríticas reforzadas con precipitados β' se basan en composiciones con una fracción comparativamente baja de NiAl [77]. El motivo de esta situación es que una fracción elevada de β' reduce de manera importante la ductilidad de las aleaciones a temperatura ambiente, por lo que la maquinabilidad se ve comprometida.

3.2 Sistema de aleación Fe-Ni-Al-Cr

3.2.1 Cálculos termodinámicos

Como se mencionó en la metodología experimental, se empleó el software Thermo-Calc 2017b junto con la base de datos TC-NI8 [68] para calcular los diagramas pseudo-binarios y pseudo-ternarios del sistema Fe-Cr-Al-Ni. Con el método CALPHAD es posible hacer predicciones de sistemas multi-componentes mediante la extrapolación en un espacio multi-componente de información críticamente evaluada y basada en sistemas binarios, ternarios y en ocasiones de orden mayor [68,78].

Si bien esta base de datos fue diseñada para superaleaciones base Ni, en la descripción extendida de la base de datos termodinámica se expone que el sistema ternario Fe-Ni-Al fue evaluado exitosamente en todas sus composiciones [68]. La transición orden/desorden de las fases BCC α y β' es calculada con un modelo de dos subredes usando una sola curva de energía libre de Gibbs [68]. Tomando esto en consideración, se estima razonable emplear esta base de datos para brindar un panorama general de las condiciones de equilibrio del sistema multi-componente Fe-Ni-Al-Cr, si bien no es posible asegurar un alto grado de conformidad, por lo que es necesario correlacionar esta información con experimentos tales como dilatometría o calorimetría de barrido diferencial.

La figura 3.6 muestra el diagrama pseudo-binario Fe-14%Al-10%Ni-Cr mientras que la figura 3.7 muestra el diagrama pseudo-binario correspondiente al sistema Fe-15%Al-10%Ni-Cr. Las similitudes entre ambos son evidentes. La línea de solvus que separa el campo bifásico L+ α de la región monofásica α (>1400°C) tiene una tendencia descendente conforme se incrementa el contenido de Cr en ambos diagramas, por lo que la fase líquida se presenta a temperaturas más bajas en aleaciones ricas en Cr. Por otro lado, la línea de solvus que separa el campo monofásico α del bifásico α + β' , tiene una muy marcada tendencia ascendente al incrementar el contenido de Cr. Es decir, la estabilidad de la fase β' se extiende a temperaturas más altas conforme el contenido de Cr es mayor. Al comparar las figuras 3.6 y 3.7 es posible discernir que al contar con un menor contenido de Al, esta línea de solvus se desplaza a temperaturas más bajas.

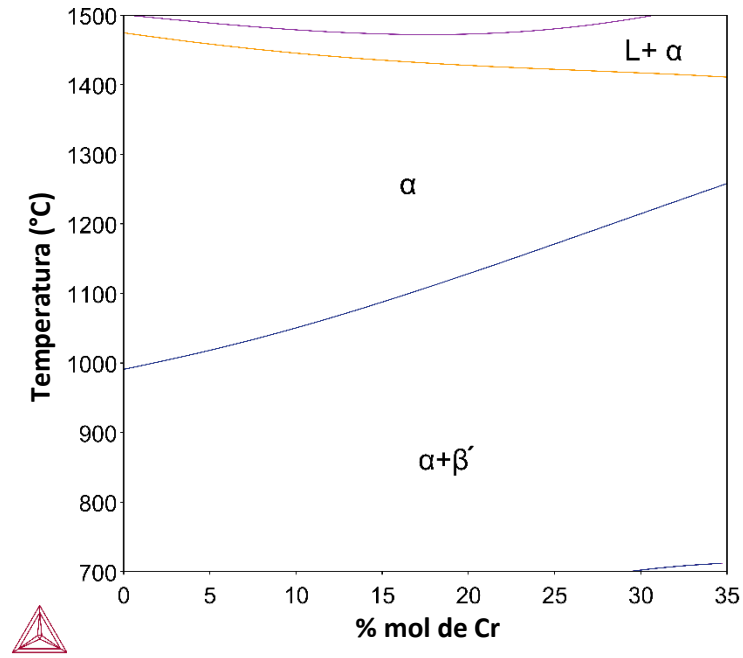


Figura 3.6 – Diagrama pseudo-binario del sistema Fe-14%Al-10%Ni-Cr.

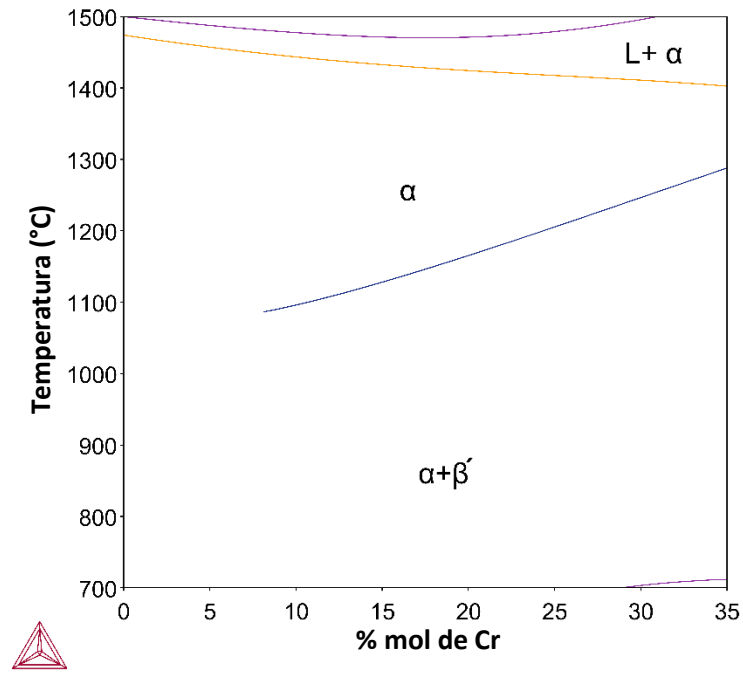


Figura 3.7 – Diagrama pseudo-binario del sistema Fe-15%Al-10%Ni-Cr.

La figura 3.8 muestra el diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 1100°C. Es posible distinguir que por encima de 9%Al. Con contenidos de 15% Al y Cr >12% se encuentra el inicio de la región bifásica $\alpha+\beta'$, como también se reportó en los diagramas pseudo-binarios. Al reducir el contenido de Al a un 14%, esta línea de solvus se ubica hasta contenidos de Cr cercanos al 20%. Contenidos de Al menores al 10% permiten la presencia de la fase γ , aunque un mayor contenido de Cr la reduce gradualmente. La presencia de esta fase no es deseable para los fines de este trabajo, pues su parámetro reticular es distinto al de las fases α y β , por lo que el efecto positivo de la relación de coherencia precipitado-matriz podría verse disminuida.

La figura 3.9 muestra el diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 900°C. Todas las composiciones que podrían resultar en la fabricación del par difusor se encuentran dentro de la región bifásica $\alpha+\beta$. Algo similar ocurre en el diagrama pseudo-ternario del mismo sistema a 850°C que se muestra en la figura 3.10.

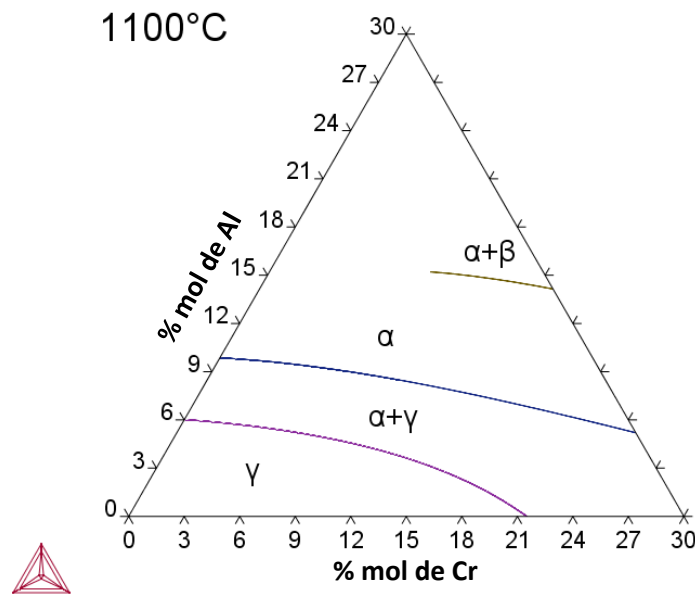


Figura 3.8 – Diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 1100°C.

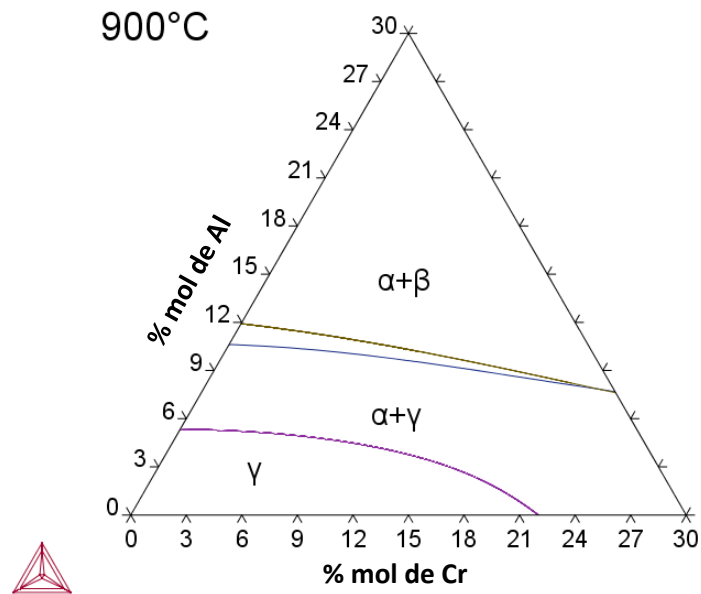


Figura 3.9 – Diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 900°C.

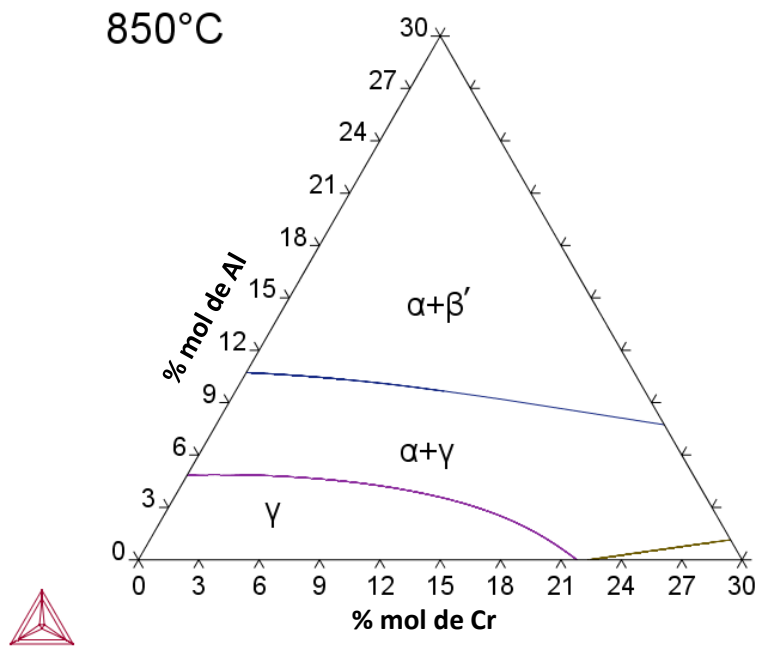


Figura 3.10 – Diagrama pseudo-ternario del sistema Fe-10%Ni-Al-Cr a 850°C.

La figura 3.11 muestra la evolución de la fracción volumétrica de β' con respecto a la temperatura y el contenido de Cr (% atómico). Es apreciable que, al incrementarse el contenido de Cr, la fracción volumétrica del intermetálico se incrementa. A mayor temperatura, la fracción volumétrica disminuye gradualmente, lo que sugiere la disolución del intermetálico.

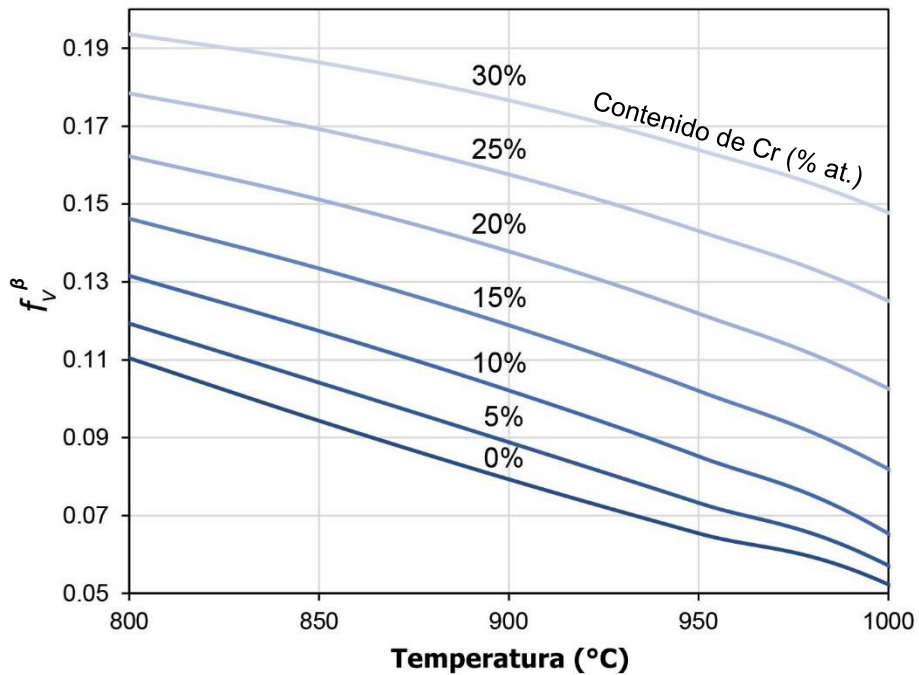


Figura 3.11 – Facción volumétrica calculada de la fase β' en función de la temperatura y el contenido de Cr.

La figura 3.12 (a-b) muestra la composición de equilibrio calculada del precipitado y matriz a 900°C para aleaciones con un diferente contenido de Cr. Los cálculos estiman que a un mayor contenido de Cr la matriz es capaz de disolver una menor cantidad de Ni y Al. Por otra parte, el incremento en Cr promueve una menor solubilidad del Cr en los precipitados β' .

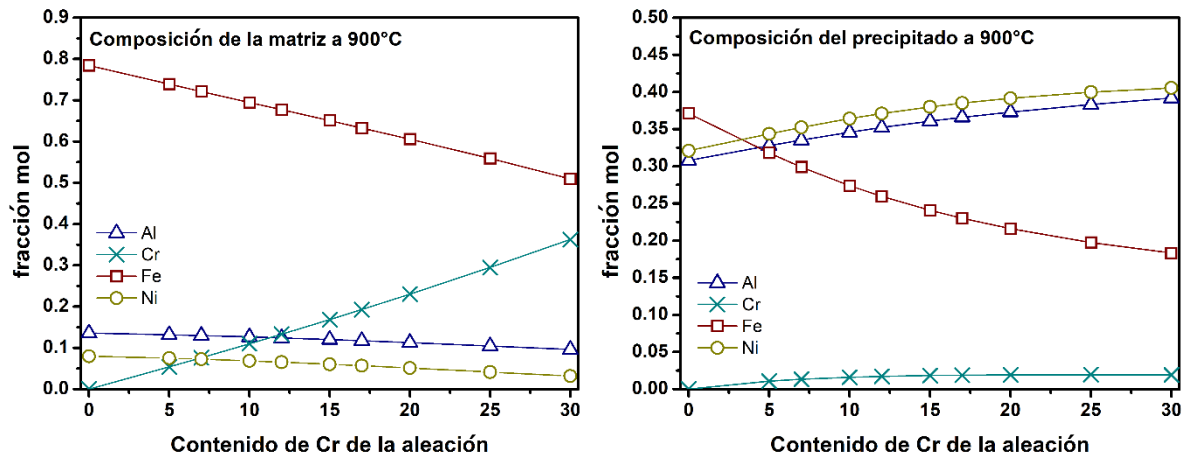


Figura 3.12 – Composición calculada a 900°C de (a) matriz y (b) precipitados en aleaciones con diferente contenido de Cr.

3.2.2 Dilatometría de alta resolución

Al analizar el cambio de longitud con respecto a la temperatura (figura 3.13) en la serie de aleaciones FCAN, es difícil discernir un cambio notable por encima de los 750°C. Por debajo de esta temperatura, es posible distinguir un cambio en la pendiente de la línea. Esto es común en aleaciones ferríticas y es debido a la transición de ferromagnetismo a paramagnetismo de este tipo de aleaciones.

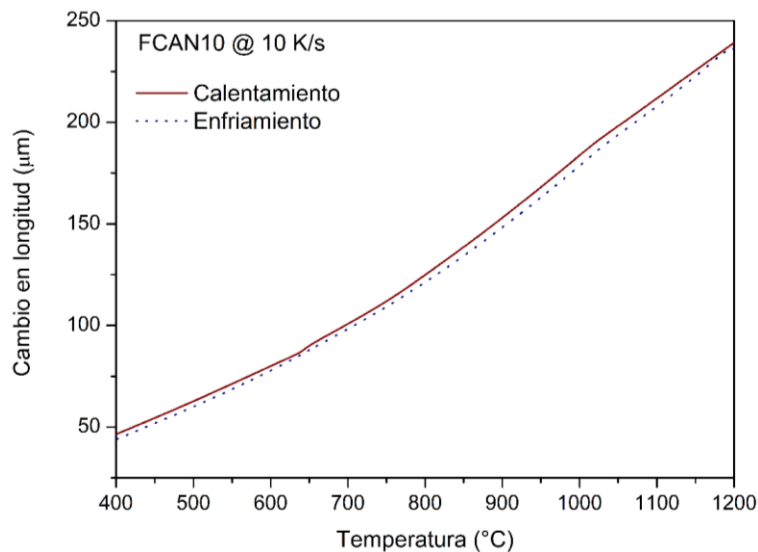


Figura 3.13 – Gráfica Temperatura – Cambio de longitud aparente de la aleación FCAN10.

Para una determinación precisa de los puntos de transformación, se evaluó la primera derivada del cambio aparente en longitud con respecto a la temperatura. Debe mencionarse que, la información presentada como $d(\Delta l)/dT$, es decir, el coeficiente de expansión térmica (CET), no representa el CET real de las aleaciones analizadas. Esto se debe a que la expansión del sistema de medición no fue restada de las mediciones. A pesar de que los palpadores de cuarzo presentan un CET muy bajo y una baja conductividad térmica, pueden ocasionar desviaciones con respecto al CET real de las aleaciones analizadas.

La figura 3.14 (a-b) muestra los diagramas Temperatura – $d(\Delta l)/dT$ de las cinco aleaciones durante la etapa de calentamiento a 10 K/s. Los diagramas fueron normalizados a 400°C para facilitar la comparación. Es posible realizar varias observaciones a partir de estos diagramas: el punto de Curie (que indica la transición de ferromagnético a paramagnético) se desplaza a menores temperaturas cuando el contenido de Cr se incrementa. Un comportamiento similar se ha observado en aleaciones Fe-Cr [79]. Las causas

de este fenómeno se han atribuido a que, al incrementarse el contenido de Cr, el cual se concentra en la matriz, la mayor contribución de las interacciones Cr-Cr a la energía magnética total, disminuye la fuerza del ordenamiento ferromagnético en la aleación.

Por encima del punto de Curie, el CET aparente continúa incrementándose hasta que un decremento repentino ocurre. Con un mayor contenido de Cr, este decremento se hace más grande y se desplaza a temperaturas mayores. Esta anomalía está relacionada con la disolución de la fase β' , y ha sido reportado en aleaciones similares [80]. Las aleaciones con un contenido mayor de Cr también poseen una mayor fracción volumétrica de la fase β' , como lo sugieren los diagramas pseudo-binarios y pseudo-ternarios presentados en secciones anteriores. Por lo tanto, el decremento repentino relacionado con la disolución de esta fase es mayor con un mayor contenido de Cr.

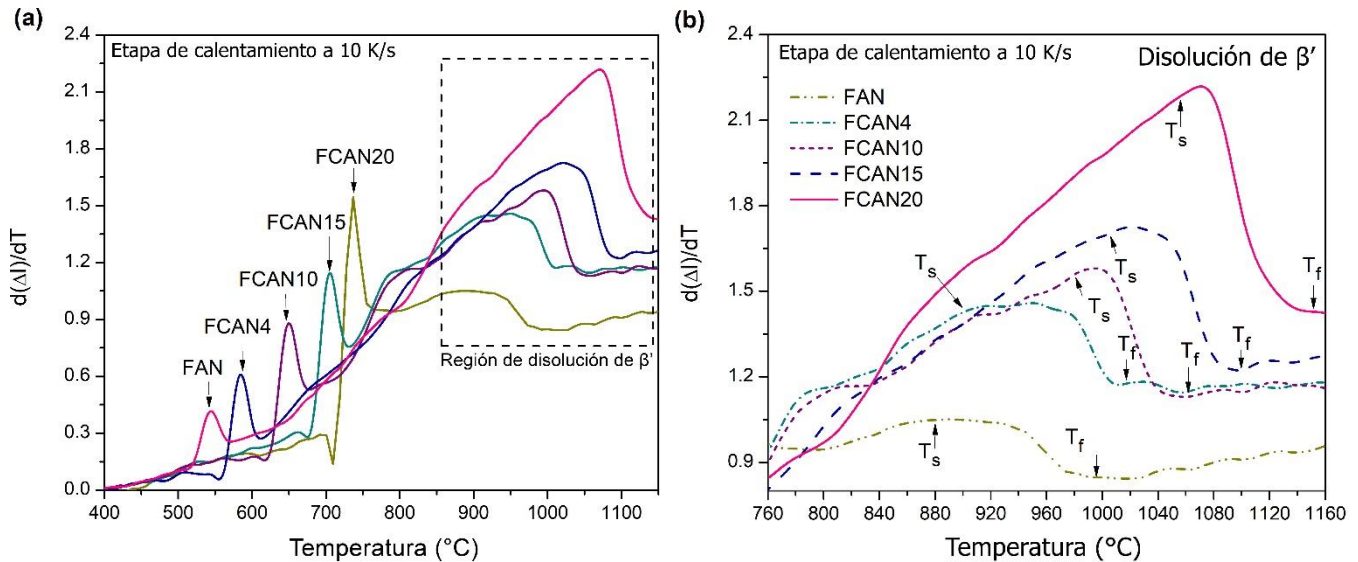


Figura 3.14 – Diagrama Temperatura – CET aparente de las aleaciones durante el calentamiento a 10K/s indicando (a) el punto de Curie y (b) la disolución de β' .

La figura 3.15 integra la información obtenida de las muestras de dilatometría y los cálculos termodinámicos. Las curvas de enfriamiento continuo muestran los puntos de inicio de la precipitación/disolución de β' para cada aleación a las diferentes tasas de enfriamiento. En la mayoría de las aleaciones hay una pequeña tendencia a que el punto de precipitación se desplace a mayores temperaturas a tasas de enfriamiento más lentas. Las líneas rectas en el lado izquierdo indican la temperatura de precipitación de β' de acuerdo con los cálculos termodinámicos de las composiciones específicas determinadas por EDS. Aunque la tasa más

lenta de enfriamiento no representa una condición de equilibrio, es evidente que existe un acuerdo razonable entre los valores calculados con respecto a la información experimental.

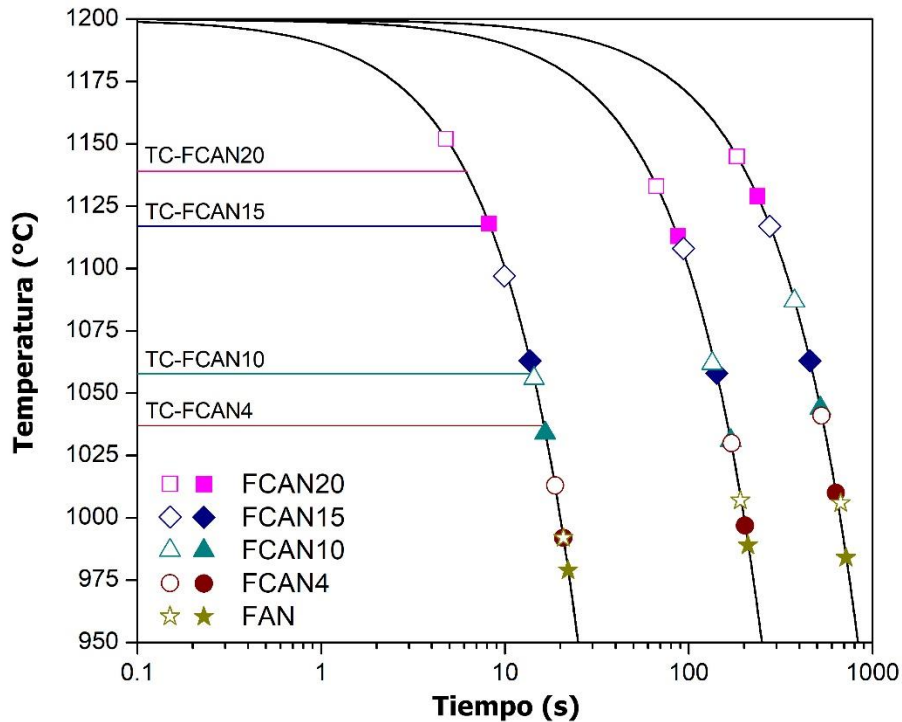


Figure 3.15 – Diagrama de enfriamiento continuo mostrando los puntos de inicio de la precipitación β' determinados por dilatometría. Las líneas horizontales indican las temperaturas de precipitación calculadas con Thermo-Calc.

La figura 3.16 (a-b) muestra los puntos de inicio de la precipitación/disolución de β' sobre los diagramas pseudo-binarios calculador con Thermo-Calc. Si bien, de manera general existe una ligera sobreestimación, la información experimental sigue la tendencia de los datos calculados.

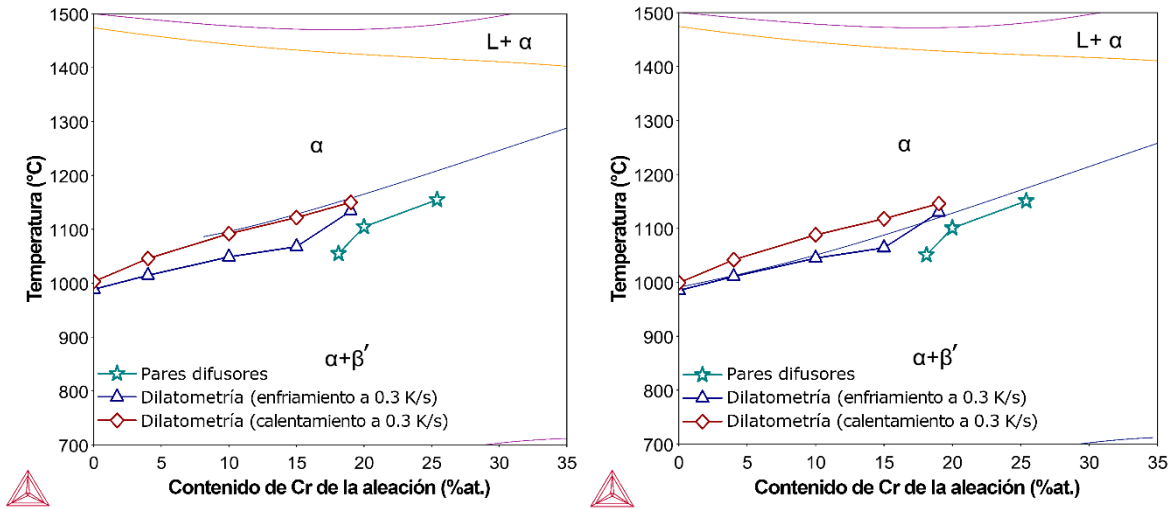


Figura 3.16 – Diagramas pseudo-binarios fijados en (a) 10%Ni-14%Al y (b) 10%Ni-15%Al. Los valores obtenidos por dilatometría y el análisis de pares difusores se han sobrepuesto para comparar.

3.2.3 Gradiente composicional

La figura 3.17 (a) muestra una micrografía en modo LEI del par difusor. La línea punteada vertical indica la ubicación de la intercara del par difusor. Puede observarse porosidad del lado izquierdo del par, que corresponde a la zona con mayor contenido de Cr. Estas porosidades corresponden a vacíos de Kirkendall [81] y son ocasionadas por la diferencia en las tasas de difusividad de los elementos. Este fenómeno ha sido ampliamente reportado en otros sistemas [82,83].

La figura 3.17 (b) muestra el análisis composicional por EDS del gradiente de composición de la muestra en condición de homogeneizado a 1100°C por 7 días y templada en agua. Puede observarse que ha ocurrido interdifusión, con Cr difundiendo desde la aleación FCAN hacia la aleación FAN y con Fe difundiendo en la dirección inversa, es decir, de regiones de alta a baja concentración. Es posible distinguir fluctuaciones importantes en el contenido de Ni y Al en composiciones por encima de 25%Cr.

El análisis microestructural del par difusor revela la presencia gradual de partículas esféricas del intermetálico NiAl en las composiciones ricas en Cr del par difusor (figura 3.17 (c)). La presencia de estos precipitados causa las fluctuaciones observadas en las mediciones por EDS. Puede inferirse que tal contenido de Cr estabiliza a la fase β' a 1100°C, como lo sugieren los diagramas de equilibrio calculador con *Thermo-Calc*.

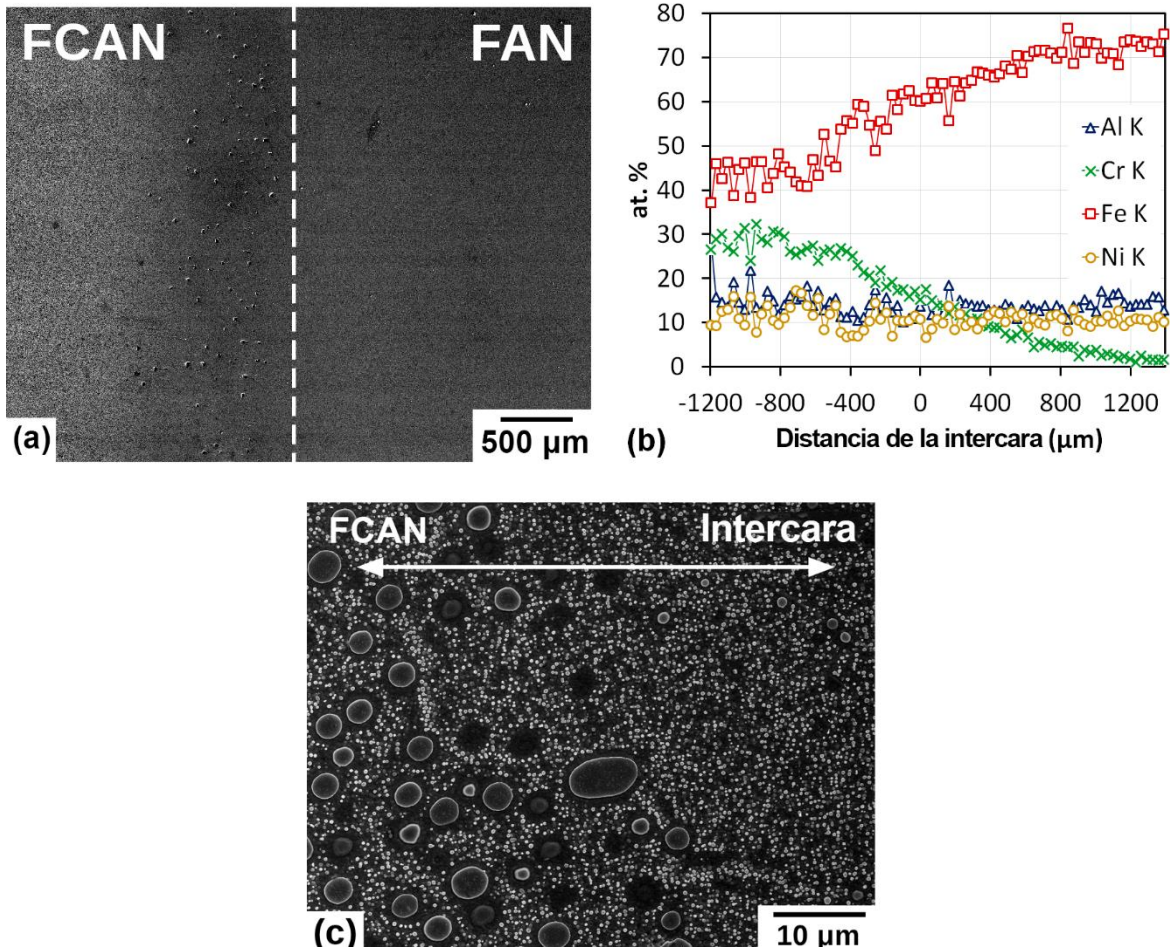


Figura 3.17 – (a) Micrografía del par difusor; (b) Gradiente composicional; (c) Micrografía del frente de precipitación.

Por debajo de 25% Cr, solo es posible observar precipitados nanométricos (Figura 3.18 (a-b)). Estos precipitados son formados durante el enfriamiento de la muestra y no tienen influencia sobre las transformaciones de fase ocurridas durante el tratamiento de recocido de difusión. No obstante, el tamaño de estos precipitados no es homogéneo a lo largo del gradiente composicional. Estos se vuelven más grandes conforme se incrementa el contenido de Cr, pasando desde un radio promedio de 18 nm en la aleación FAN hasta un radio de 100 nm en la aleación Fe-10%Ni-15%Al-19%Cr. Esto puede deberse a una mayor sobresaturación de la matriz [15] en las aleaciones con mayor contenido de Cr.

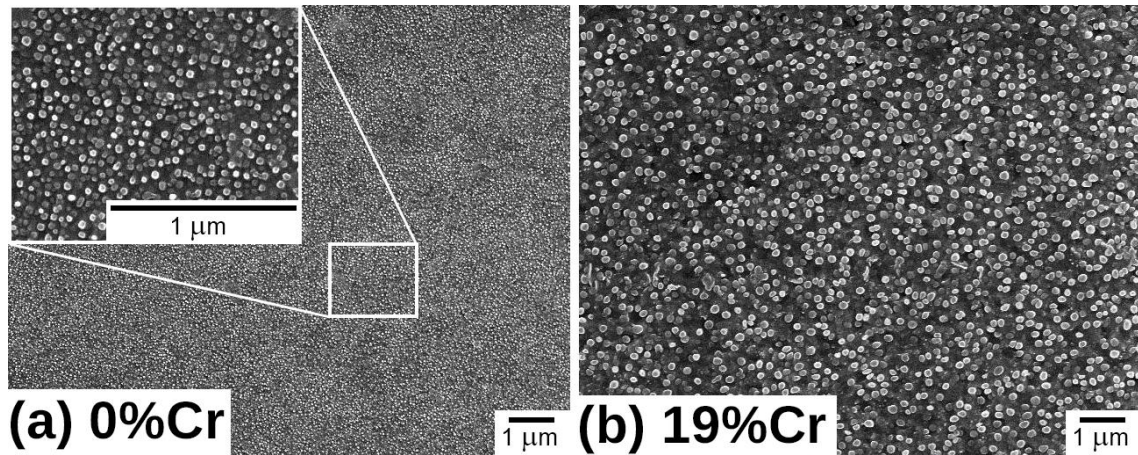


Figura 3.18 – Precipitados inducidos durante el enfriamiento en (a) la aleación FAN y (b) la aleación FCAN20.

La figura 3.19 muestra los perfiles composicionales de los pares difusores recocidos a 1050, 1100 y 1150°C por 7 días. Es posible distinguir que el gradiente composicional se extiende por cerca de 1600 μm en el tratamiento a 1050°C, cerca de 2500 μm en el tratamiento a 1100°C y por aproximadamente 4000 μm en el tratamiento a 1150°C. Este comportamiento es previsible puesto que la difusividad es mayor en temperaturas más elevadas [15]. En el caso de los pares difusores recocidos a 1050 y 1150°C el frente de precipitación se encontró en la zona con un contenido de Cr de 22.5 y 29.2%, respectivamente. Esto sugiere que un mayor contenido de Cr estabiliza la fase β' a mayor temperatura.

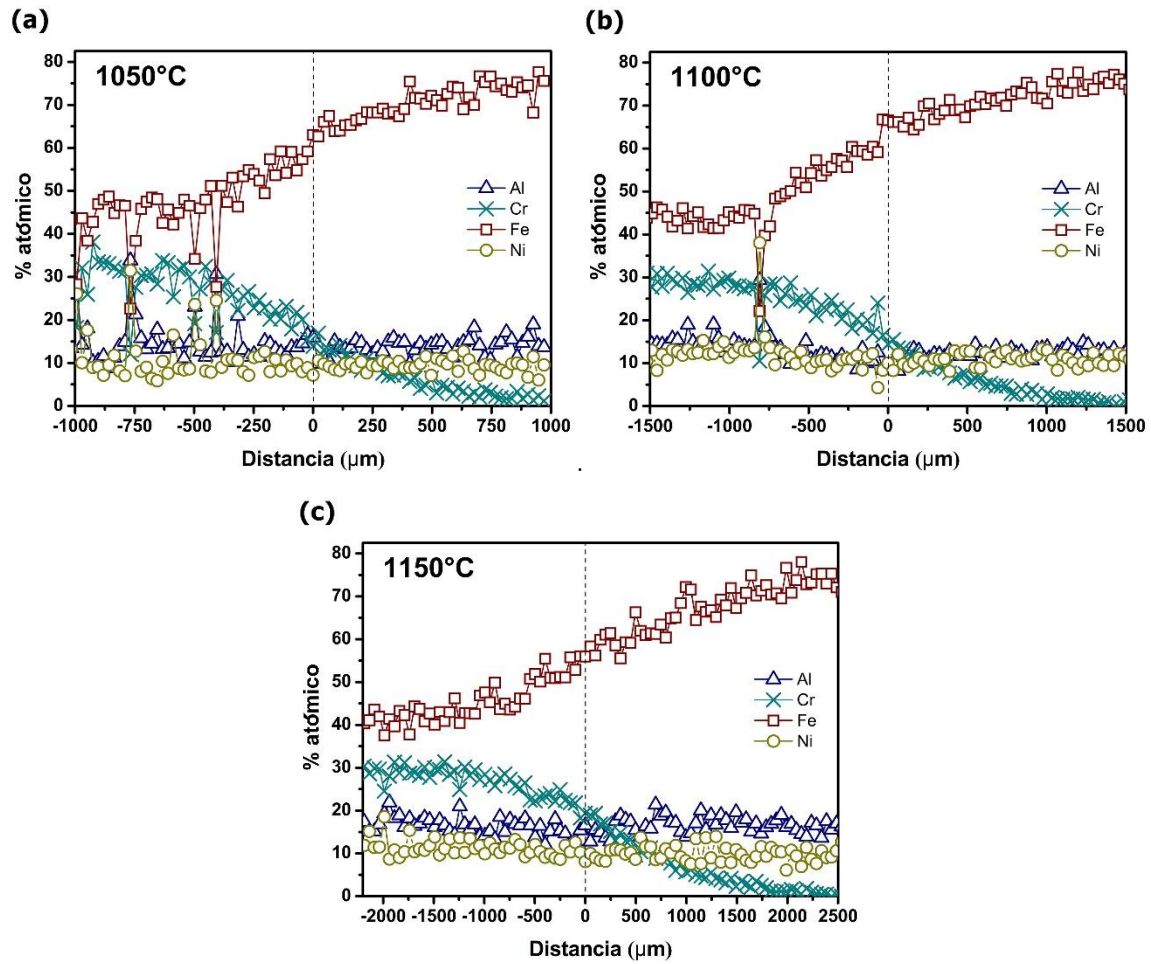


Figura 3.19 – Perfiles de composición de los pares difusores recocidos a (a) 1050°C; (b) 1100°C y (c) 1150°C.

3.2.4 Evolución microestructural a 850°C

La serie de figuras 3.20 (a-l) y 3.21 (a-l) muestran la evolución microestructural durante el envejecido a 850°C por 5, 25 y 50 h. En la parte superior se indica la distancia con respecto a la intercara del par difusor. En cada micrografía se indica el contenido de Cr de esa posición, con una desviación estándar menor a $\pm 0.3\%$, de acuerdo con las mediciones por EDS. Es evidente que durante los primeros tiempos de envejecido la morfología de los precipitados para composiciones con bajo contenido de Cr (de +1000 a +300 μm con respecto a la intercara) es predominantemente de cuboides redondeados con un claro alineamiento en las direcciones cristalográficas más suaves [30]. Conforme se incrementa el contenido de Cr, la morfología prevalente es esférica, y la relación de orientación preferencial se pierde gradualmente. Esta misma tendencia prevalece en tiempos de envejecido mayores, con la diferencia de que el engrosamiento de los precipitados se hace patente.

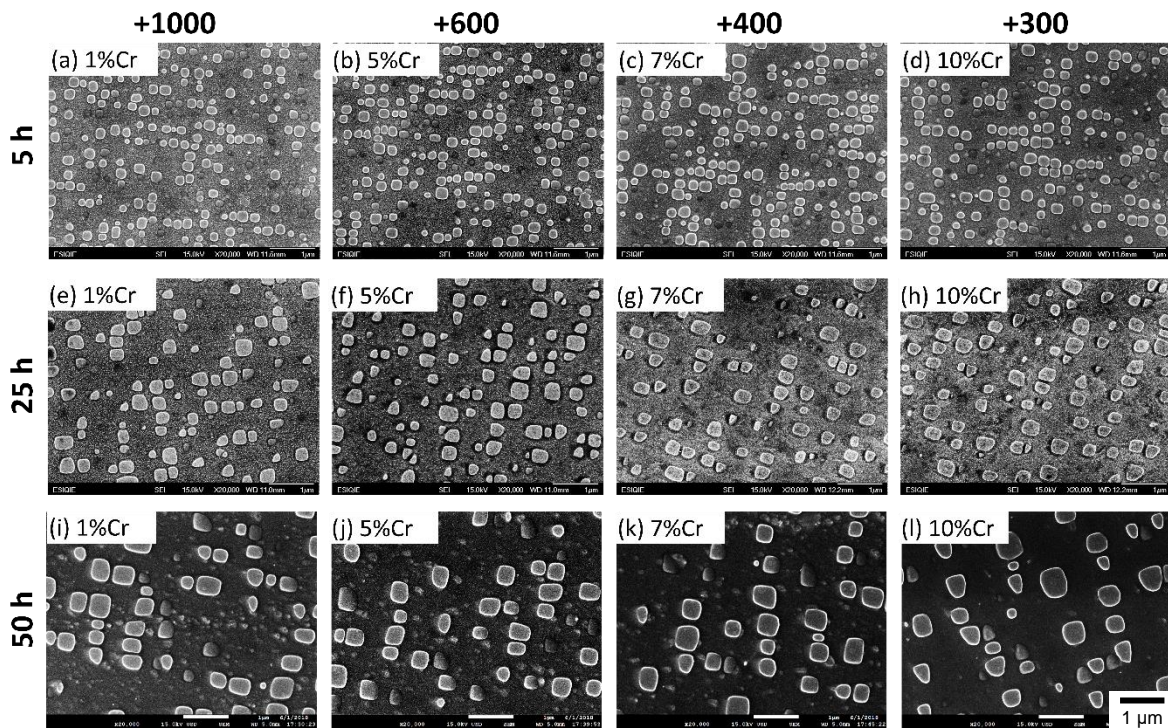


Figura 3.20 – Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 850°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 1).

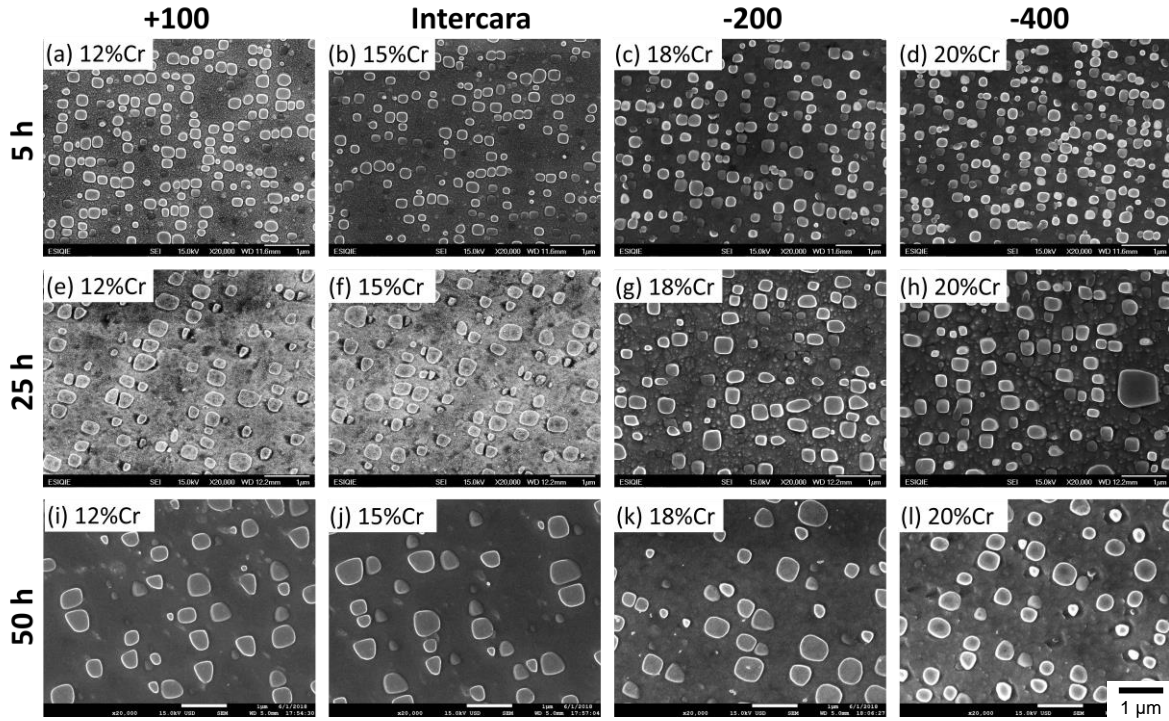


Figura 3.21 – Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 850°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 2).

3.2.5 Evolución microestructural a 900°C

Las figuras 3.22 y 3.23 muestran la evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido por 5, 10, 25 y 50 h a 900°C. En la parte superior de las figuras se muestra la distancia con respecto a la intercara. En cada micrografía se indica el contenido de Cr de esa posición, con una desviación estándar menor a $\pm 0.3\%$, de acuerdo con las mediciones por EDS. Las micrografías se encuentran ordenadas de las regiones pobres en Cr (+1000 μm) a las regiones ricas en Cr (-400 μm). Es evidente que la fracción volumétrica de los intermetálicos se incrementa gradualmente conforme se aumenta el contenido de Cr de la aleación. Morfológicamente se aprecian formas más redondeadas en las regiones ricas en Cr.

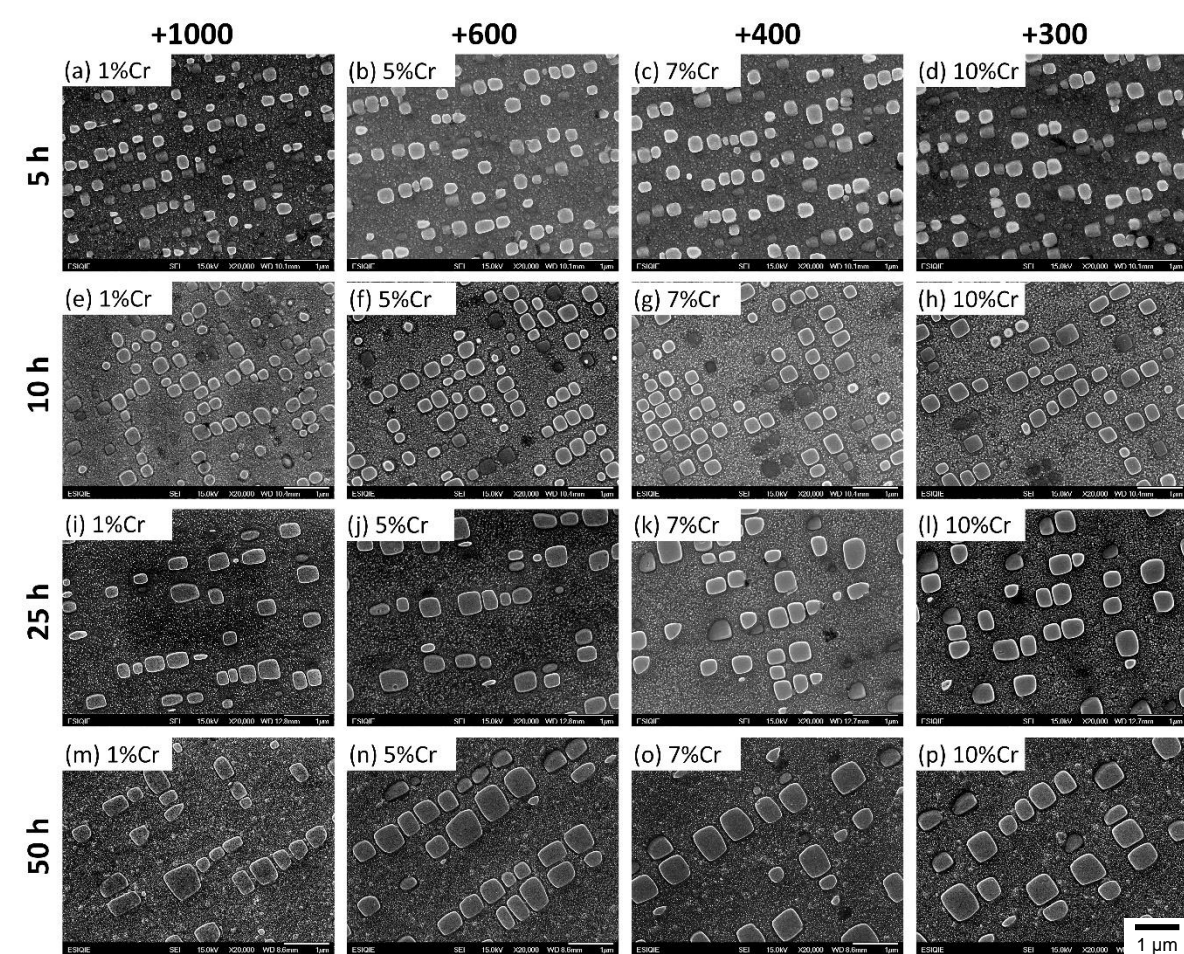


Figura 3.22 – Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 900°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 1).

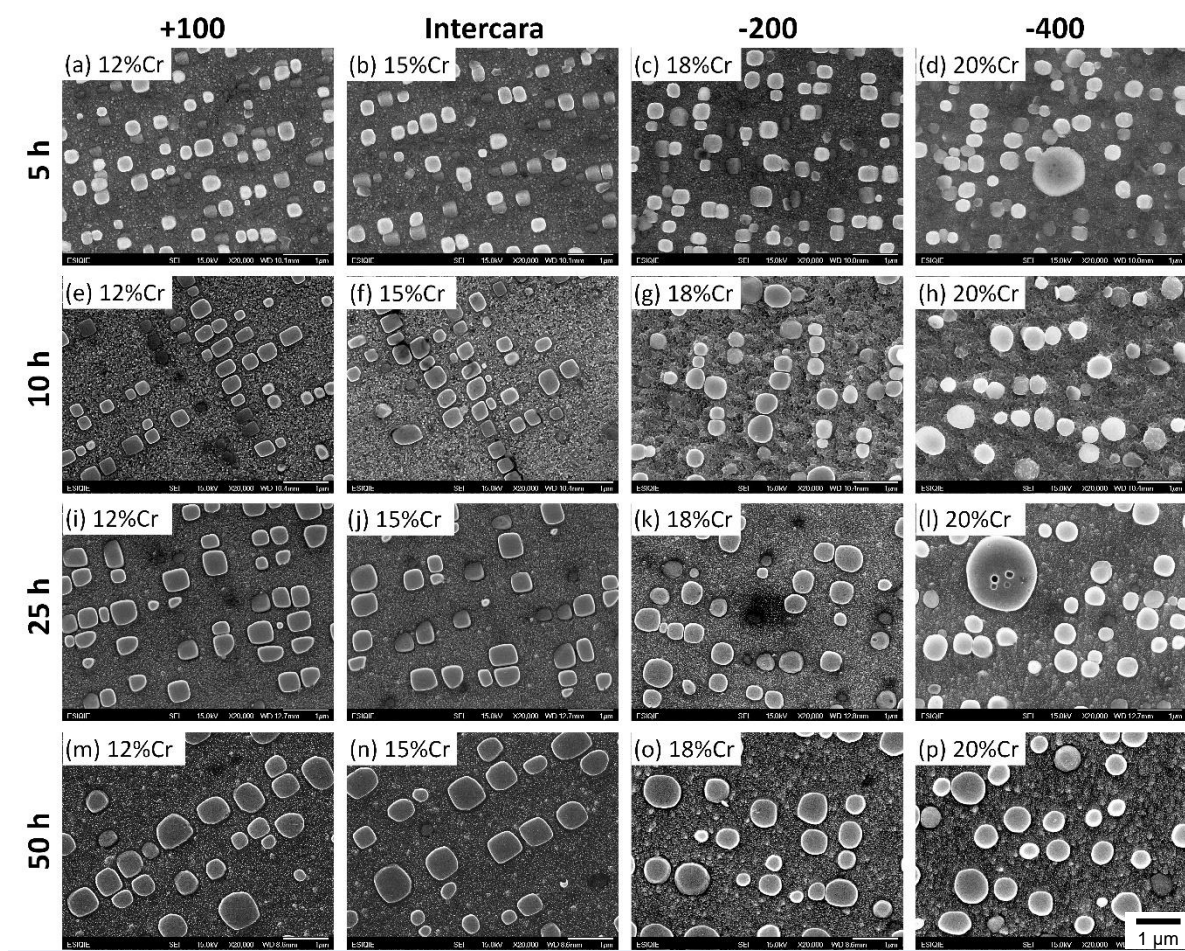


Figura 3.23 – Evolución microestructural a lo largo del gradiente composicional durante el envejecido a 900°C. Se indica la distancia respecto a la intercara del par difusor (parte 2).

3.2.6 Cinética de engrosamiento

La llamada teoría LSW, desarrollada por Lifshitz y Slyozov [18] y de manera independiente por Wagner [19] fue utilizada originalmente para describir la precipitación y engrosamiento de partículas esféricas en sistemas de fluidos con una fracción volumétrica de precipitados extremadamente baja. Varias investigaciones en sistemas sólidos [84–86], han reportado comportamientos y distribuciones de partículas que también siguen los postulados de la teoría LSW en las etapas tempranas del proceso de engrosamiento.

El análisis de las micrografías obtenidas por MEB mediante el software ImageJ permitió medir el área de los precipitados en cada condición. A partir de esta información fue posible calcular el radio equivalente promedio y la distribución de tamaño de partículas.

La figura 3.25 muestra la gráfica $\ln r - \ln t$ de seis aleaciones representativas durante el envejecido a 850°C y a 900°C. La pendiente de estas gráficas representa el exponente m de la ecuación:

$$\bar{r}(t) = K t^m \quad (2)$$

si el valor de m es cercano a $\frac{1}{3}$ puede decirse que el proceso de engrosamiento es controlado por difusión y que la teoría LSW puede describir el sistema.

Los valores de la pendiente m para ocho composiciones seleccionadas de los gradientes composicionales se muestran en la tabla 3.1. Es posible observar que la mayoría de estos se encuentran cercanos al valor de $\frac{1}{3}$ predicho por la teoría LSW. La única excepción son las aleaciones FCAN18 y FCAN20 envejecidas a 900°C donde el valor de m es cercano a $\frac{1}{5}$. Esto sugiere que hay algún otro factor afectando el proceso de engrosamiento, como puede ser la presencia de los precipitados formados a 1100°C como los mostrados en la sección 3.2.3.

Tabla 3.1 – Constante temporal del engrosamiento

	FCAN1	FCAN5	FCAN7	FCAN10	FCAN12	FCAN15	FCAN18	FCAN20
850°C	0.350	0.339	0.287	0.319	0.277	0.330	0.300	0.269
900°C	0.312	0.309	0.297	0.280	0.293	0.261	0.209	0.181

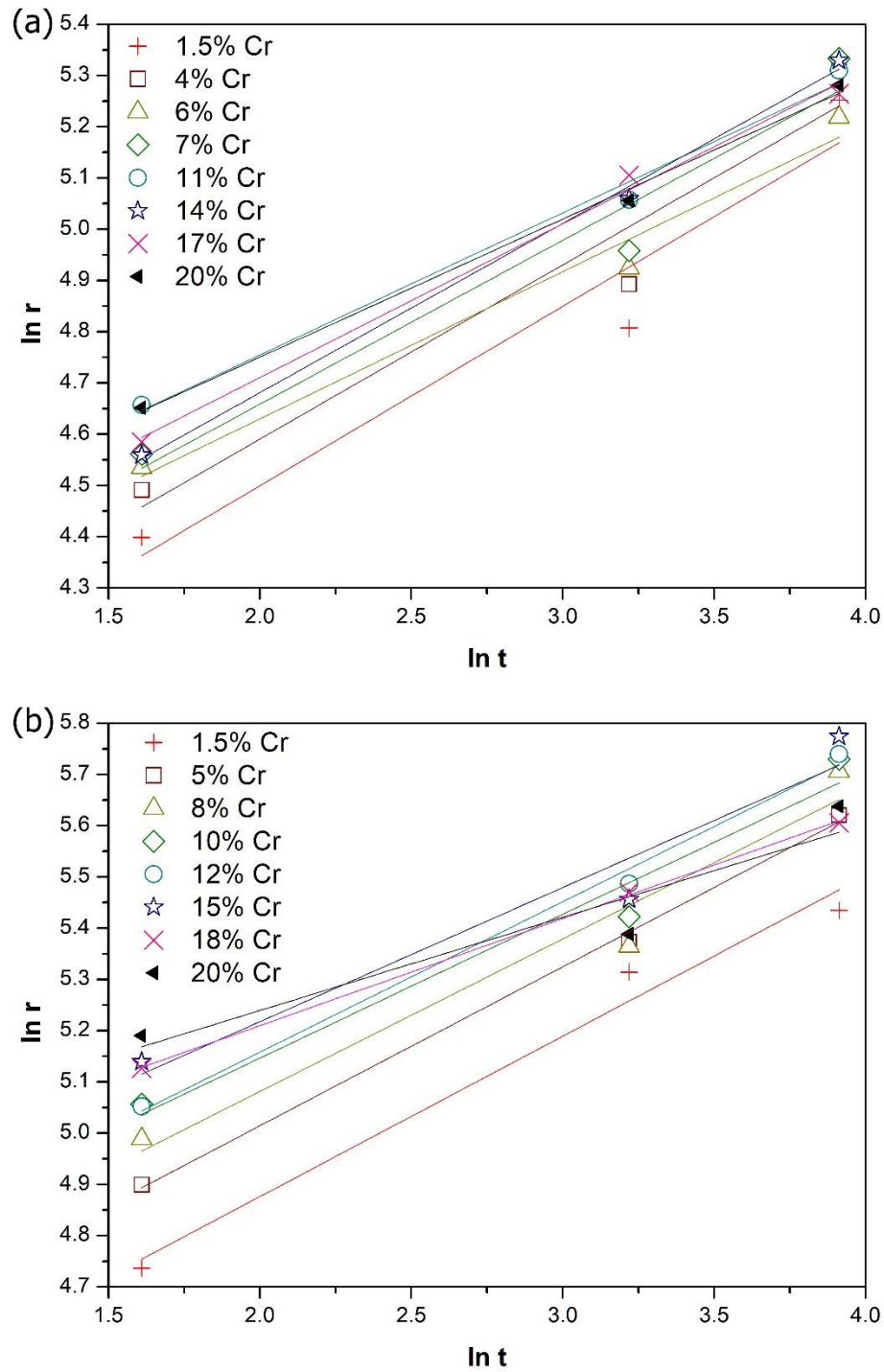


Figura 3.24 – Gráfica $\ln r - \ln t$ de aleaciones seleccionadas dentro del gradiente composicional durante el envejecido a (a) 850°C y (b) 900°C.

La figura 3.25 muestra la gráfica de la evolución del volumen promedio de los precipitados con respecto al tiempo de las mismas aleaciones durante el envejecido a 850 y 900°C. La pendiente de cada una de las rectas representa la constante cinética K de cada aleación. Valores más bajos de la constante K indican una mayor resistencia al engrosamiento. Los datos calculados de la constante cinética para la serie de aleaciones se encuentran resumidos en la tabla 3.2.

Durante el envejecido a 850°C es posible distinguir una tendencia de valores mayores de la constante cinética con un mayor contenido de Cr. Durante el envejecido a 900°C es evidente que se mantiene esta tendencia en las composiciones entre 1 y 15% Cr. De manera particular, puede observarse que la constante de engrosamiento de la composición FCAN15 es el 270% de la constante de la composición FCAN1. Las aleaciones FCAN18 y FCAN20 presentan constantes cinéticas que se encuentran fuera de la tendencia. Esto es atribuible a que no siguen el patrón de $m = 1/3$ que se observa en el resto de las aleaciones, por lo que el proceso de engrosamiento se encuentra afectado por otros factores como la presencia de los precipitados esféricos formados a 1100°C. La presencia de estos precipitados de gran estabilidad interfiere con el proceso de engrosamiento de los precipitados más pequeños al empobrecer la matriz de soluto durante su formación a 1100°C y al recibir parte del soluto producto de la disolución de precipitados durante la el proceso de maduración de Ostwald.

Tabla 3.2 – Constante cinética del engrosamiento a 850 y 900°C

	FCAN1	FCAN5	FCAN7	FCAN10	FCAN12	FCAN15	FCAN18	FCAN20
850°C K ($\times 10^5 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$)	0.65	0.83	0.89	1.00	1.36	1.52	1.77	1.36
900°C K ($\times 10^5 \text{ nm}^3 \text{ h}^{-1}$)	2.31	4.15	5.40	5.68	5.86	6.39	3.38	3.68

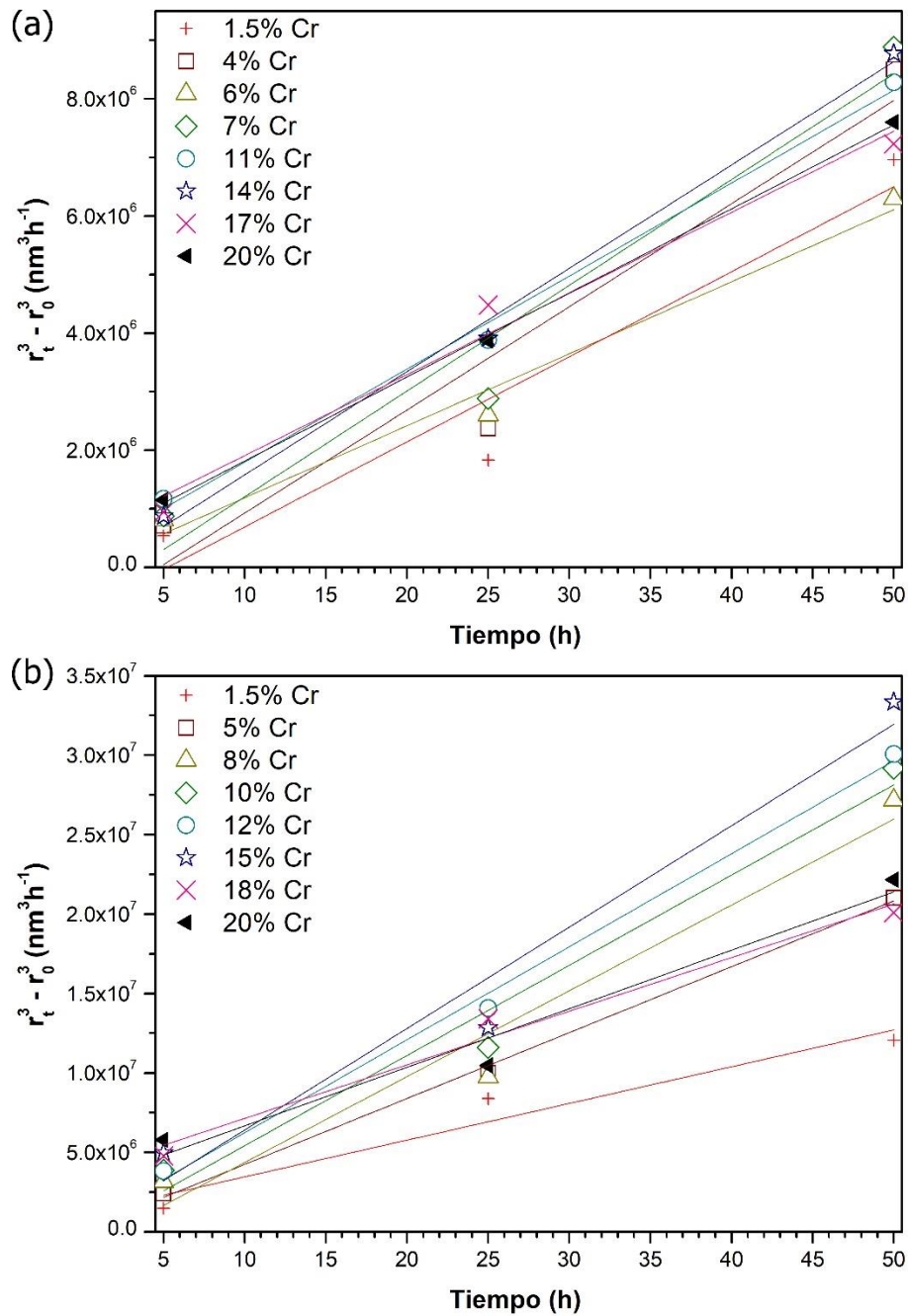


Figura 3.25 – Gráfica $r^3 - t$ de aleaciones seleccionadas durante el envejecido a (a) 850°C y (b) 900°C.

La Figura 3.26 muestra las distribuciones de tamaño de partícula de cuatro composiciones seleccionadas durante el envejecido a 850°C durante 5, 25 y 50 h, mientras que la Figura 3.27 muestra las correspondientes de las aleaciones envejecidas a 900°C durante 5, 25 y 50 h. Las distribuciones estimadas experimentalmente se encuentran comparadas con la función de distribución teórica predicha por la teoría LSW [18,19] a manera de determinar

el grado de ajuste entre ambas. En estas gráficas el eje de las abscisas corresponde a la densidad de probabilidad ($\rho^2 f(\rho)$), donde ρ representa el tamaño de partícula normalizado como lo define la teoría LSW. La densidad de probabilidad puede calcularse de manera empírica a partir de los radios equivalentes mediante la siguiente ecuación [87]:

$$\rho^2 f(\rho) = (N_{(r,r+\Delta r)} / \Sigma N_{(r,r+\Delta r)}) (\bar{r} / \Delta r) \quad (4)$$

donde $N_{(r,r+\Delta r)}$ es el número de partículas en un intervalo dado, \bar{r} es el radio medio y Δr es el tamaño de la clase. Por otra parte, la distribución de tamaño de partícula propuesta por la teoría de engrosamiento de LSW fue calculada a partir de la siguiente ecuación [88]:

$$h(\rho) = \frac{81}{2^{\frac{5}{3}}} \frac{\rho^2}{\left(\frac{3}{2} - \rho\right)^{\frac{7}{3}}} \exp\left(-\frac{\rho}{\frac{3}{2} - \rho}\right) \quad (5)$$

donde ρ es la relación r/\bar{r} .

Las distribuciones de tamaño observadas son asimétricas, y es posible observar que no ajustan completamente con la teoría. Durante los primeros tiempos de envejecido la distribución es más cercana a la propuesta por la teoría LSW. Conforme transcurre el envejecido, el pico de densidad de las distribuciones se desplaza hacia valores menores del radio normalizado, alejándose aún más de la distribución teórica.

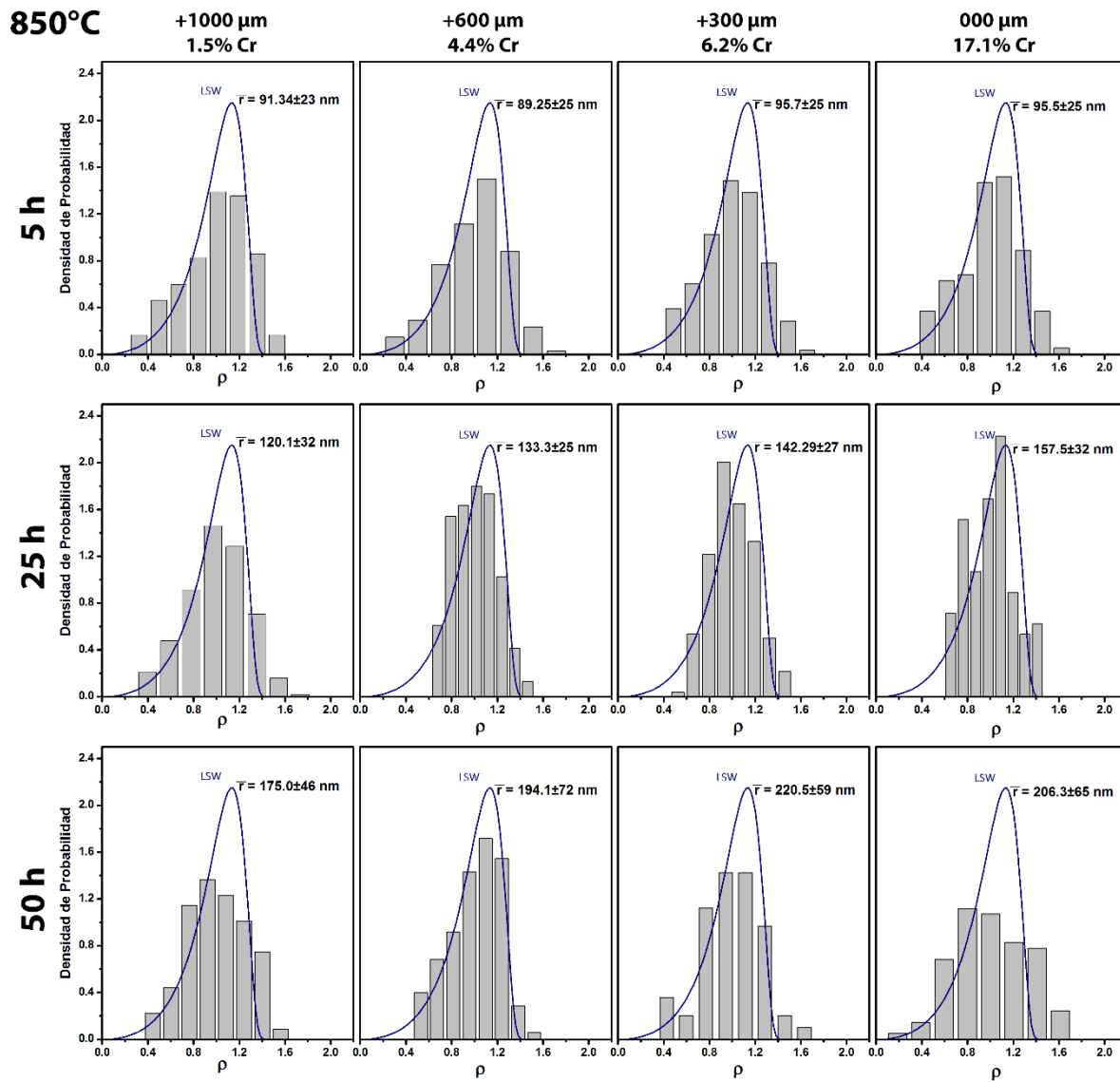


Figura 3.26 – Distribución de tamaño de partículas para composiciones seleccionadas durante el envejecido a 850°C.

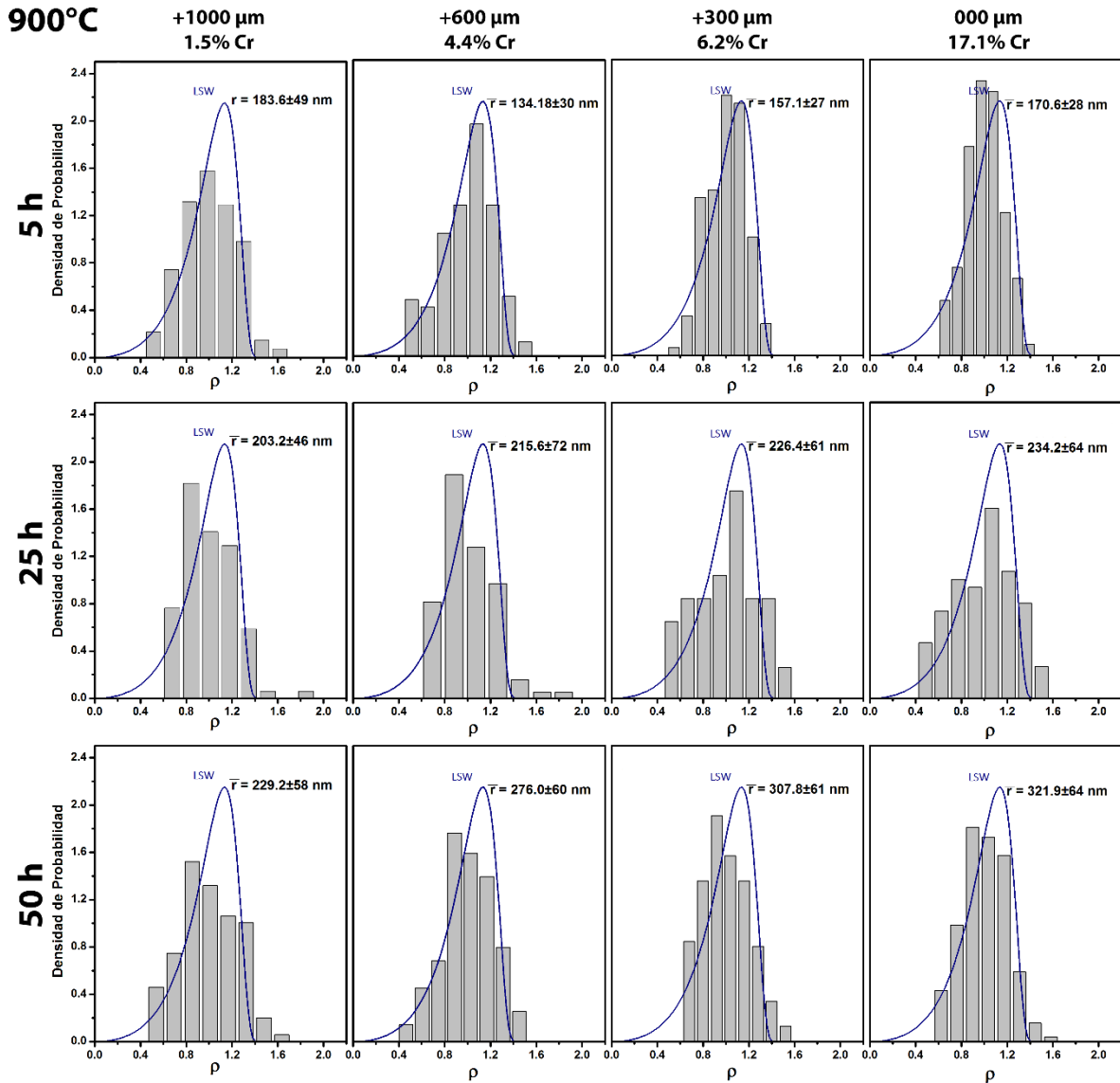


Figura 3.27 – Distribución de tamaño de partículas para composiciones seleccionadas durante el envejecido a 900°C.

3.2.7 Evaluación de propiedades mecánicas en el gradiente composicional

La figura 3.28 muestra una comparativa de los perfiles de dureza a lo largo del gradiente composicional tras diferentes periodos de envejecido a 900°C. La desviación estándar de cada punto es menor a ± 9.2 . La mayor dureza en todas las composiciones se observa en la condición de homogeneizado. Esto se debe a la formación de precipitados nanométricos durante el enfriamiento de la muestra, como se presentó previamente en la sección 3.2.3. Debido a que la fase β' es estable a 900°C, el proceso de engrosamiento ocurre a esta temperatura. Tras 5 horas de envejecido, la dureza alcanza un valor mínimo debido a la formación de los precipitados estables a 900°C en detrimento de los precipitados nanométricos de la condición homogeneizada.

Después de 10 horas de envejecido, se obtiene un incremento relativo de la dureza, lo cual es atribuible a la formación de grupos de precipitados, como se observó en la sección 3.2.5 del presente trabajo. La presencia de estos grupos ocasiona que la dureza en todas las composiciones evaluadas sea semejante. Los envejecidos subsecuentes promueven un incremento gradual de la dureza, aunque la marcada diferencia de dureza entre las composiciones que se observaba en las primeras condiciones ahora se encuentra apenas dentro del rango de error experimental.

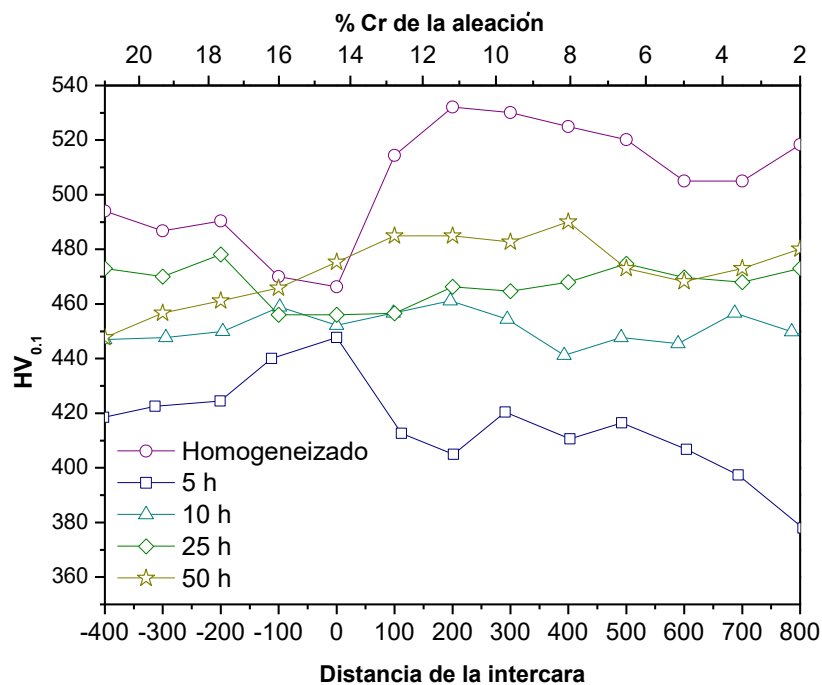


Figura 3.28 – Evolución de la dureza en el gradiente composicional durante el envejecido a 900°C

La figura 3.29 muestra la evolución de los perfiles de dureza con respecto al tiempo de envejecido a 850°C. La desviación estándar de cada punto es menor a ± 8.9 . Al igual que en el tratamiento a 900°C se muestra la condición de homogeneizado, la cual presenta la mayor dureza, atribuible a la presencia de precipitados nanométricos de la fase β' formados durante el proceso de enfriamiento. Posteriormente, se da una disminución gradual de la dureza tras 5 y 25 horas de envejecido. No es posible distinguir una tendencia clara sobre el efecto del Cr en esta condición, puesto que la diferencia entra una composición y otra se encuentra dentro del margen de error experimental. La dureza continúa disminuyendo de manera general tras 50 horas de envejecido.

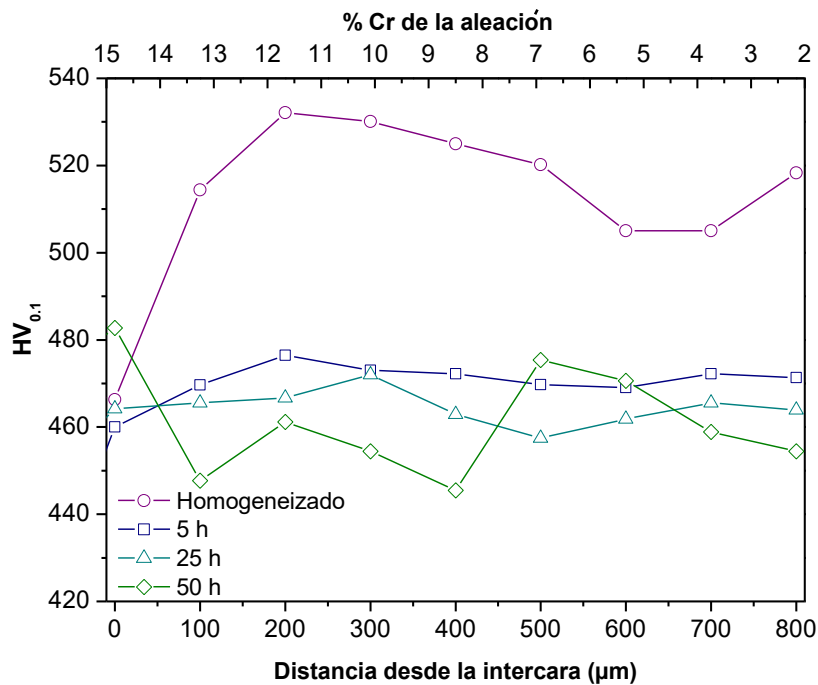


Figura 3.29 – Evolución de los perfiles de dureza durante el envejecido a 850°C.

3.2.8 Estudio de la intercara precipitado-matriz

La Figura 3.30 (a,b) muestra el análisis por MET de las características microestructurales de la aleación FCAN15 recocida a 1100°C por 30 h y envejecida a 900°C por 50 h en la condición de campo claro (Fig. 3.30 (a)) y campo oscuro (Fig. 3.30 (b)). Ambas imágenes fueron tomadas cerca del eje [001], en condición de dos haces con la reflexión 200 de la matriz, lo cual permitió usar la reflexión 100 y obtener un contraste claro de los precipitados. Es evidente la morfología cuboidal de los precipitados con intercaras alineadas preferencialmente.

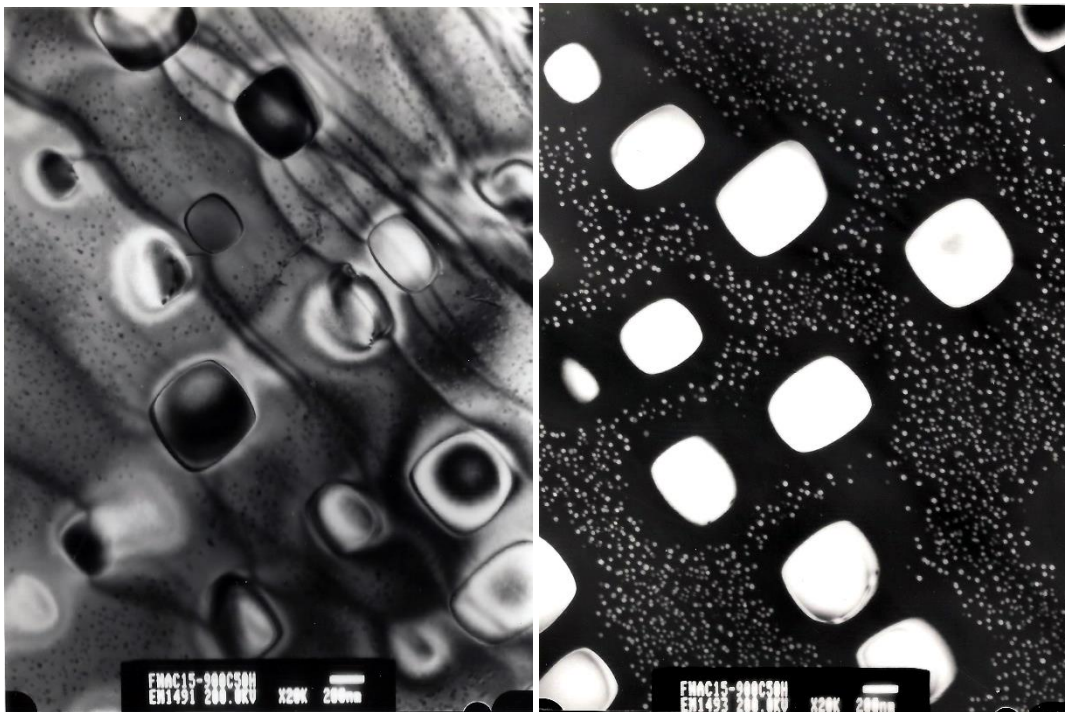


Figura 3.30 – Microestructura de la aleación FCAN15 en (a) Campo claro y (b) Campo oscuro.

La figura 3.31 (a,b) muestra los patrones de difracción de electrones obtenidos por área selecta de la matriz y de un precipitado β' engrosado a 900°C, respectivamente. La indexación de los patrones de difracción mostró que corresponden al eje de zona [001]. En la figura 3.31 (a) es posible distinguir con intensidad débil las reflexiones de los precipitados nanométricos del intermetálico β' que fueron inducidos durante el enfriamiento. Estas reflexiones son más notorias en la figura 3.31 (b) debido a que el patrón fue obtenido de un precipitado β' engrosado a 900°C.

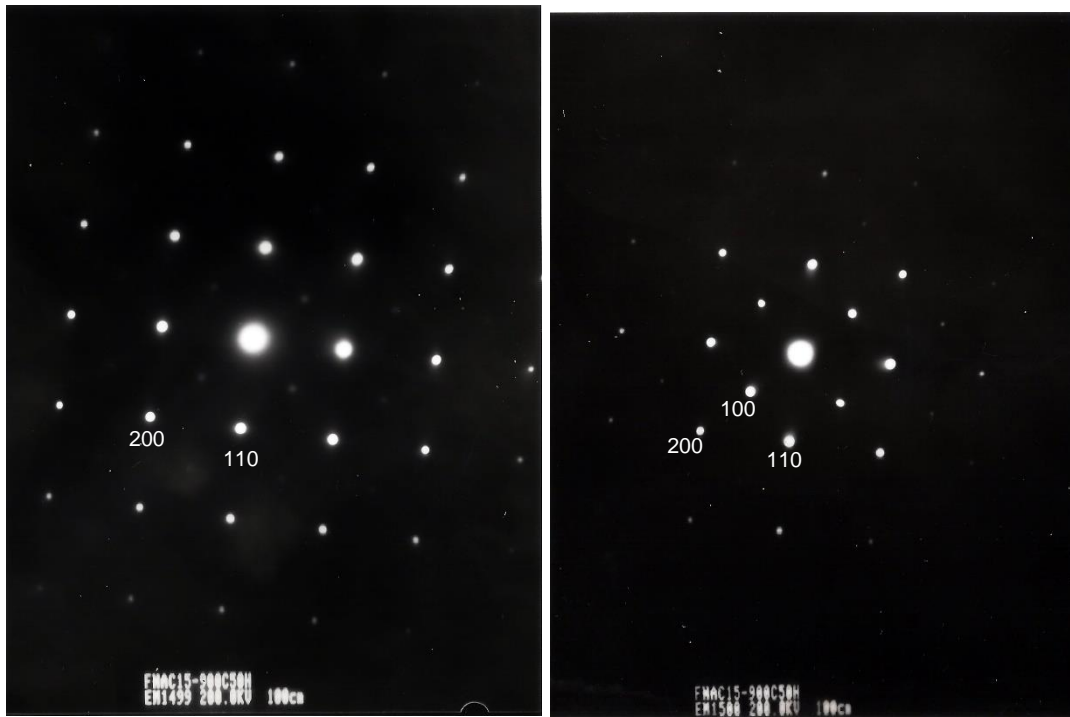


Figura 3.31 – Patrón de difracción de (a) matriz y (b) precipitado β' en la aleación FCAN15.

La Figura 3.32 (a,b) muestra las características microestructurales de un precipitado β' de la aleación FCAN22 recocida a 1100°C por 30 horas y envejecida a 900°C por 50 h en condición de campo claro (Fig. 3.32(a)) y campo oscuro (Fig. 3.32(b)) sobre el eje de zona [001]. Debido al recocido a 1100°C, el precipitado β' posee un tamaño considerablemente mayor ($r \approx 1.5 \mu m$). Además, el tratamiento de envejecido promovió la formación de precipitados de la fase α al interior del precipitado β' .

Es posible distinguir en ambas micrografías la presencia de dislocaciones alrededor del precipitado de la fase β' engrosada durante el tratamiento a alta temperatura. Un fenómeno similar ha sido reportado por Taillard en aleaciones ferríticas reforzadas con NiAl [89] y también se ha reportado en superaleaciones base Ni [90,91]. Lasalmonie [90] lo atribuye a las contracciones severas que sufre la aleación durante el proceso de temple. Sin embargo, este fenómeno no se observa en la aleación FCAN15, por lo que se estima que puede estar relacionado con el cambio en los parámetros reticulares de precipitado y matriz ocasionados por la adición de Cr en la aleación.

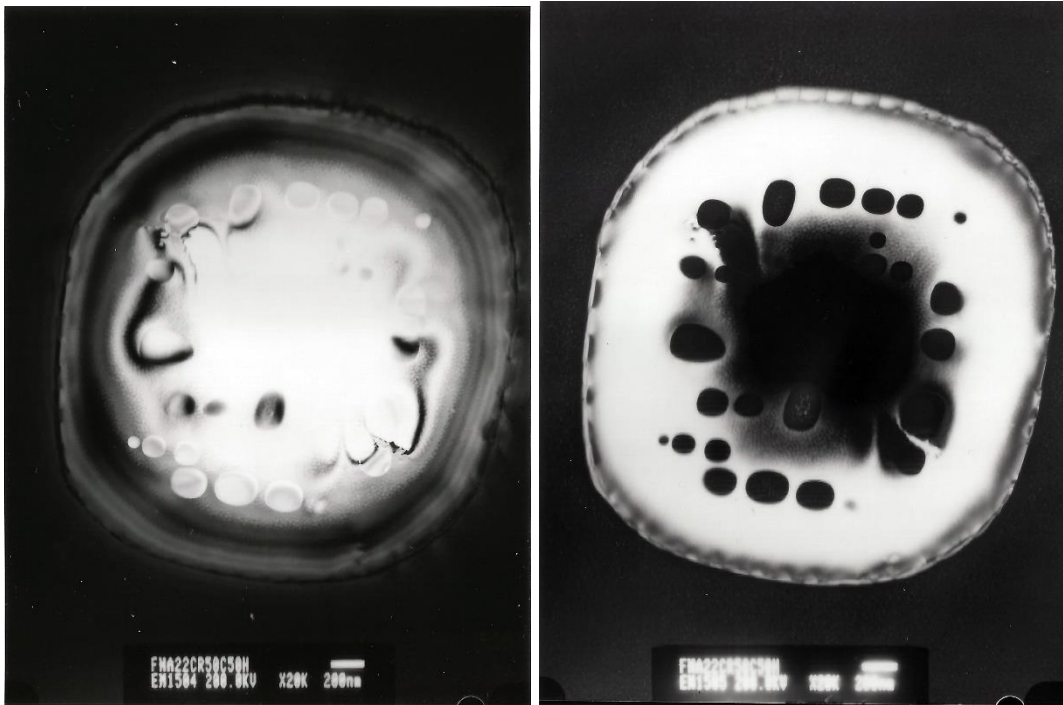


Figura 3.32 – Microestructura de la aleación FCAN22 en (a) Campo claro y (b) Campo oscuro.

La Figura 3.33 muestra el patrón de difracción de un precipitado β' de la aleación FCAN22 envejecida a 900°C por 50 h. Es posible distinguir con claridad las superreflexiones correspondientes a la familia de planos $\{100\}$ lo que indica que estos precipitados tienen una estructura del tipo B2.

El análisis de los patrones de difracción de electrones hace posible calcular la distancia interplanar de los planos difractados a través de la siguiente fórmula [92]:

$$d = \frac{\lambda L}{r}$$

Donde λ es la longitud de onda del electrón en el voltaje de aceleración aplicado, L es la longitud de la cámara del microscopio y r el radio de la circunferencia desde el haz transmitido y el punto del plano difractado. Con base en la figura 3.35, que muestra un patrón de difracción de una estructura BCC sobre el eje de zona $[001]$, es posible determinar qué puntos corresponden a cada plano.

Tomando esto en consideración, se calculó la distancia interplanar de los precipitados β' de las aleaciones FCAN15 y FCAN22 tratadas a 1100°C por 30 horas y envejecidas a 900°C por 50 horas. Los valores calculados de la distancia interplanar se resumen en la tabla 3.3. Al analizar los planos {100} es razonable asumir que el parámetro reticular es semejante a la distancia interplanar, por lo que en la aleación FCAN22 el parámetro de red de la fase β' es considerablemente mayor al de los precipitados de la aleación FCAN15.

Tabla 3.3 – Cambio de la distancia interplanar con la composición

Aleación	Distancia interplanar {100} de β'
FCAN15	2.836 Å
FCAN22	2.935 Å

En los cálculos mostrados en la sección 3.2.1 se observa que al incrementar el contenido de Cr en las aleaciones FCAN, este se segrega de manera preferencial a la matriz. Esto a su vez provoca que la solubilidad del Fe dentro del intermetálico β' disminuya, afectando el parámetro reticular. Se ha reportado que dentro del intermetálico NiAl, el Fe disuelto toma de manera preferencial los sitios del Al [93,94]. Al disminuir la solubilidad del Fe, el contenido de Al se incrementa. Este último tiene un radio metálico considerablemente mayor al del Fe (143 contra 126 pm) [95]. Finalmente, esto ocasiona un incremento en el parámetro reticular de la fase β' .

La presencia de dislocaciones alrededor de los precipitados β' es aún más notorio en la aleación FCAN30. La figura 3.35 muestra un precipitado β' de la aleación FCAN30 tras un tratamiento homogeneizado a 1350°C y envejecido a 900°C por (a) 50 y (b) 250 h. Este tipo de tratamiento térmico evita la formación de los grandes precipitados mostrados en la figura 3.32. La figura 3.35 (a) muestra la presencia de algunas dislocaciones (indicadas con una flecha). Después de 250 h de envejecido, la formación de una red de dislocaciones alrededor del precipitado es evidente, como se muestra en la figura 3.35 (b). Al tomar en cuenta las direcciones cristalográficas que se pueden deducir del patrón de difracción, es posible observar que las líneas de la red de dislocaciones coinciden con las direcciones cristalográficas [200], [020] y [110].

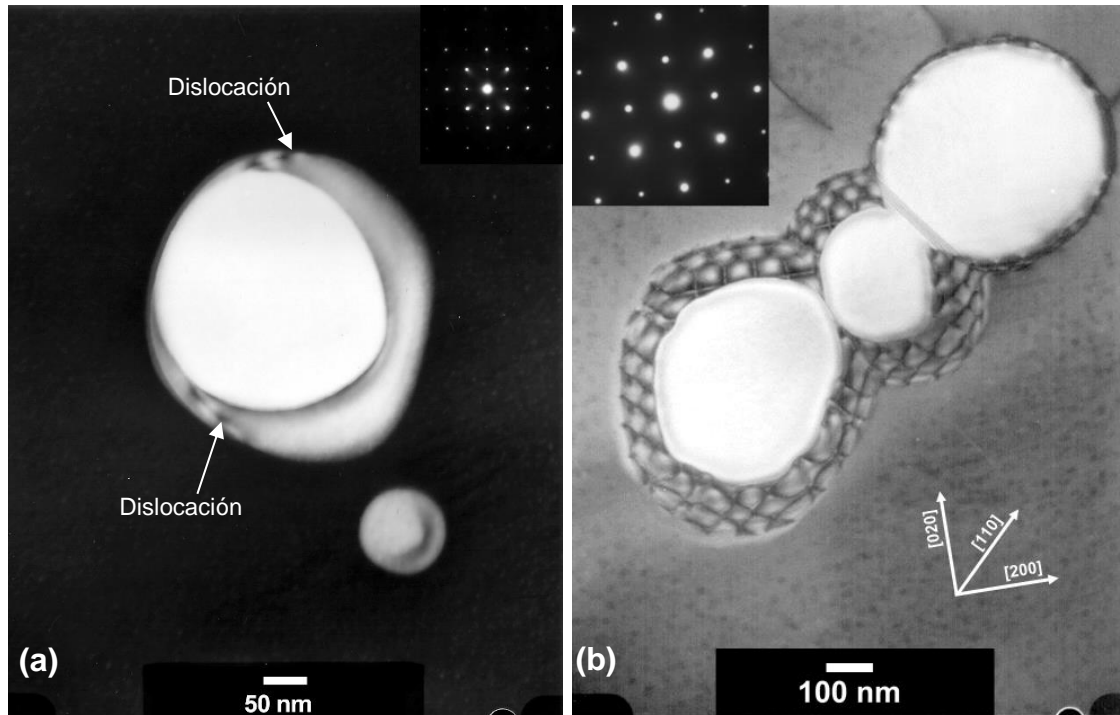


Figura 3.35 – (a) Campo oscuro de la aleación FCAN30 envejecida 50 h a 900°C y (b) campo claro de la aleación FCAN30 envejecida 250 h a 900°C.

Para el análisis de la relación entre la orientación cristalográfica y la orientación de los planos de las dislocaciones es útil recurrir a la microscopía de transmisión en condición de dos haces, la cual permite incrementar el contraste en una dirección cristalográfica en particular.

De acuerdo con la ley de Bragg, la difracción ocurre cuando la esfera de Ewald (que es la construcción geométrica de una esfera de radio $1/\lambda$) toca un punto en la red recíproca. En condiciones normales, la difracción ocurre para todos los puntos de la red recíproca de acuerdo con la ley de zonas de Weiss, cuando se encuentran muy cerca (mas no dentro) de la esfera de Ewald. Sin embargo, la intensidad de esos puntos no es tanta como la del haz central [000] puesto que estos puntos no se encuentran exactamente dentro de la esfera de Ewald. Para la condición de dos haces, es necesario inclinar la red recíproca en los ejes X y Y, de manera que un plano en particular que satisfaga la ley de zonas de Weiss se encuentre exactamente dentro de la esfera de Ewald. Esto hace que ese punto de difracción en particular sea tan intenso como el haz central. Se le llama condición de dos haces ya que sólo el haz central [000] y el haz del plano (hkl) elegido se encuentran en la esfera de Ewald. Como resultado de la inclinación dada a la red recíproca, las otras direcciones que satisfacen la ley de zonas de Weiss se alejan de la esfera de Ewald, resultando en un decremento importante de sus intensidades.

Al iluminar un precipitado en campo claro en condición de dos haces, es posible relacionar los planos cristalográficos con los planos de las dislocaciones que rodean a los precipitados β' , tal como se muestra en la serie de figuras 3.36 (a-f)). Es posible que la aparición de esta red de dislocaciones esté correlacionada con una pérdida parcial de coherencia en la intercara precipitado-matriz debido al incremento en el desajuste en la intercara entre ambas fases, como se ha mencionado anteriormente en esta sección.

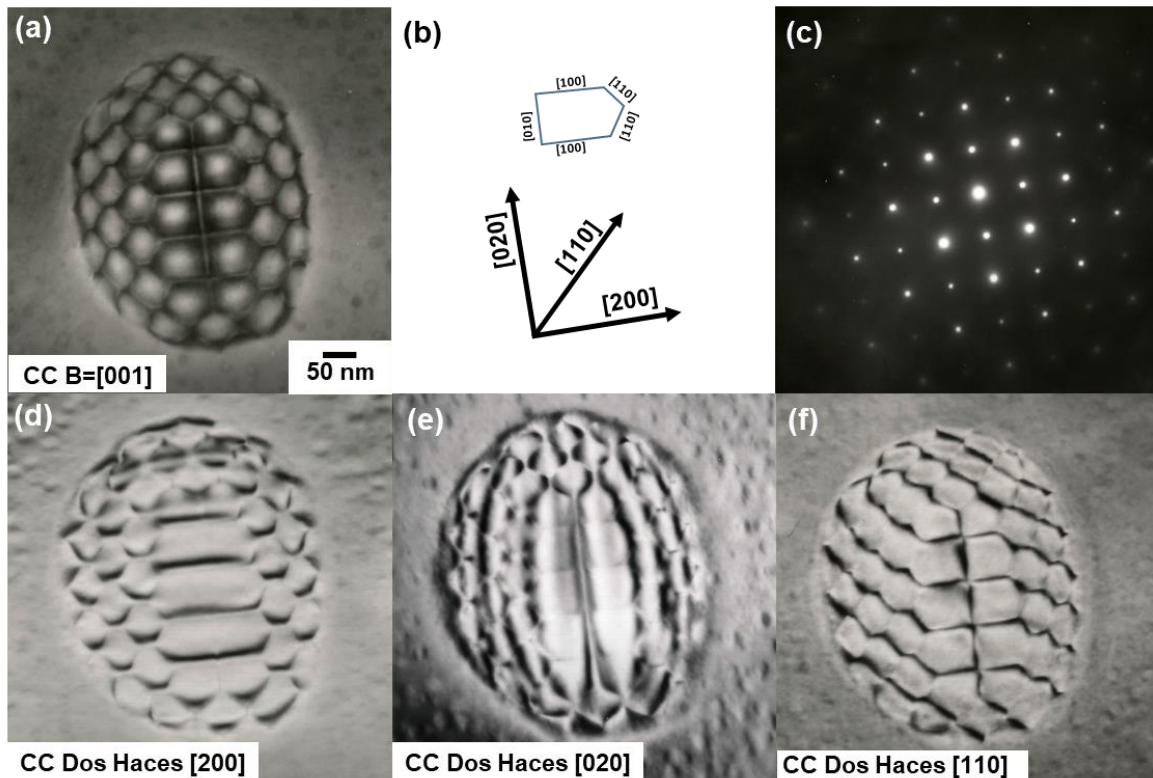
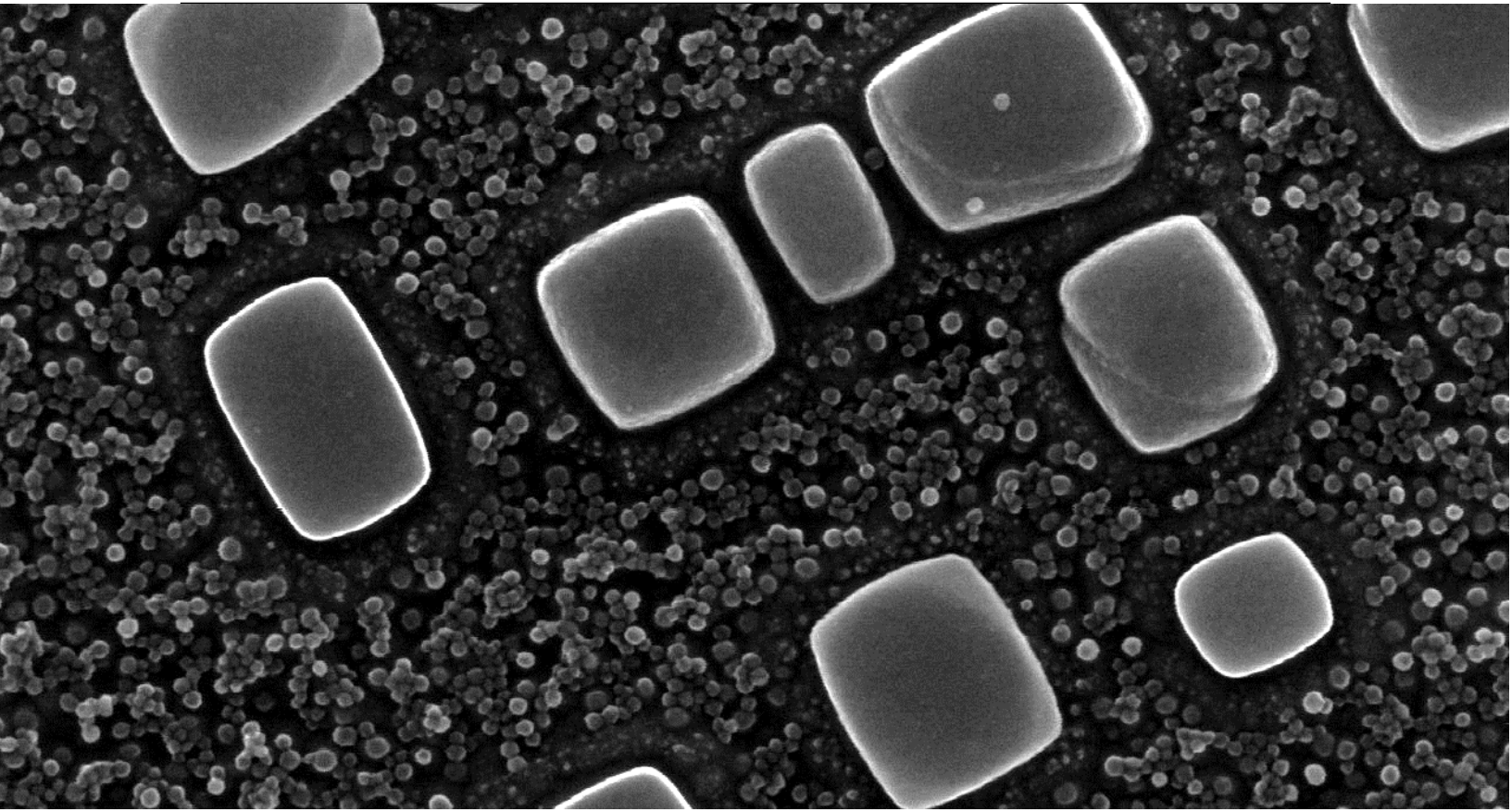


Figura 3.36 – Precipitado β' de la aleación FCAN30 envejecida 250 h a 900°C iluminado en diferentes condiciones de campo claro (convencional y condición de dos haces).



IV. CONCLUSIONES

A partir de la información obtenida del análisis experimental y los cálculos termodinámicos fue posible llegar a las conclusiones que se detallan más adelante.

Respecto al sistema Fe-Ni-Al:

- Es posible generar un gradiente composicional macroscópico debido a la interdifusión en aleaciones FeNiAl mediante un recocido a alta temperatura de muestras prensadas.
- Las micrografías obtenidas del par $\text{Fe}_{0.50}\text{Ni}_{0.23}\text{Al}_{0.27}$ | $\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.08}\text{Al}_{0.12}$ envejecido 5 h a 900°C muestran que en composiciones con contenido de Fe mayor al 60%, la fase β' precipita de la solución sólida sobresaturada α' en concordancia con lo reportado en la bibliografía.
- Aleaciones Fe-Ni-Al con contenido de Fe menor al 60% y una fracción de β' superior al 0.4 presentan separación de fases mediante descomposición espinodal, lo que da lugar a una microestructura irregular, semejante a un laberinto.
- Una fracción más elevada de la fase β' incrementa la dureza y el módulo de Young de las aleaciones.
- Es posible medir propiedades mecánicas como la dureza y módulo de Young sobre regiones delimitadas dentro de un gradiente composicional.

En el caso del sistema Fe-Ni-Al-Cr, fue posible llegar a las siguientes conclusiones:

- El Cr se segrega preferencialmente a la matriz (α), lo que provoca una disminución de la solubilidad del Ni y Al en α . Al incrementar el contenido de Cr, las aleaciones se alejan más de la línea de solvus promoviendo una mayor fracción de la fase β' y desplazando la temperatura de solubilizado a valores mayores a las presentes en aleaciones sin Cr. Esto quiere decir que la estabilidad de la fase β' se extiende a temperaturas mayores.
- Un mayor contenido de Cr desplaza el punto de Curie a temperaturas más bajas, debido a una disminución en el ordenamiento ferromagnético como se ha reportado en otros trabajos [79].
- Aleaciones Fe-10%Ni-15%Al con adiciones de Cr superiores al 22% presentan una microestructura con una distribución bimodal de precipitados tras un tratamiento de recocido a 1100°C y envejecimiento a 900°C.
- Durante el envejecido a 850 y 900°C un mayor contenido de Cr promueve una mayor cinética de engrosamiento.
- Un mayor contenido de Cr promueve una menor solubilidad de Fe dentro del intermetálico NiAl. Los sitios del Fe son ocupados por Al que tienen un radio metálico mayor, lo que expande la red del intermetálico y aumenta el desajuste entre precipitado y matriz.
- El mayor desajuste entre precipitado y matriz en aleaciones con alto contenido de Cr, provoca pérdida parcial de coherencia en la intercara precipitado-matriz, lo cual se manifiesta con la presencia de dislocaciones alrededor de los precipitados β' .

TRABAJO A FUTURO

- Evaluar el engrosamiento a una tercera temperatura (750 o 950°C) para calcular energías de activación.
- Homogeneizar los pares difusores FAN-FCAN30 a 1250°C y analizar las aleaciones con contenido de Cr >20% con una distribución unimodal de precipitados.
- Análisis de propiedades mecánicas en gradientes composicionales empleando la técnica de compresión de micropilares (micro-pillar compression).

REFERENCIAS

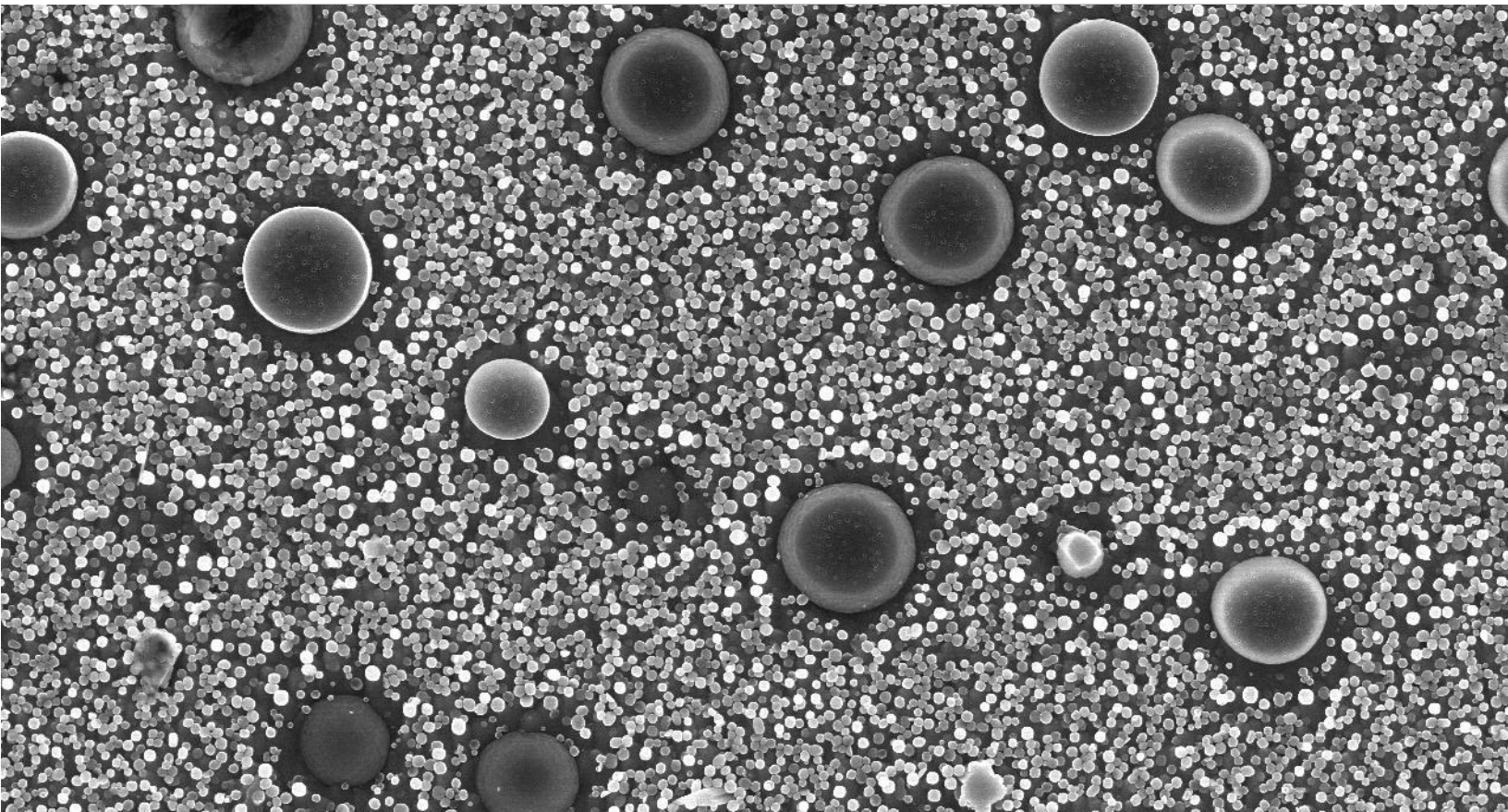
- [1] M. Doi, *Prog. Mater. Sci.* 40 (1996) 79–180.
- [2] R. Viswanathan, K. Coleman, U. Rao, *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 83 (2006) 778–783.
- [3] R. Viswanathan, J.F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis, R. Purgert, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 2904–2915.
- [4] R. Viswanathan, J. Sarver, J.M. Tanzosh, *J. Mater. Eng. Perform.* 15 (2006) 255–274.
- [5] D. Ardell, *Next Generation Engineered Materials For Ultra Supercritical Steam Turbines*, 2006.
- [6] M. Keller, *GE Reports* (2016).
- [7] London Metal Exchange, *Consult.* El 12 Enero 2019 (n.d.).
- [8] R.D. Noebe, R.R. Bowman, M. V. Nathal, *Int. Mater. Rev.* 38 (1993) 193–232.
- [9] D.B. Miracle, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 649–684.
- [10] L. Eleno, K. Frisk, A. Schneider, *Intermetallics* 14 (2006) 1276–1290.
- [11] E.A. Marquis, D.C. Dunand, *Scr. Mater.* 47 (2002) 503–508.
- [12] M.E. Krug, D.C. Dunand, *Acta Mater.* 59 (2011) 5125–5134.
- [13] D.N. Seidman, E.A. Marquis, D.C. Dunand, *Acta Mater.* 50 (2002) 4021–4035.
- [14] D.A. Grose, G.S. Ansell, *Metall. Trans. A* 12 (1981) 1631–1645.
- [15] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [16] M. McGuire, in: *Stainl. Steels Des. Eng.*, ASM, 2016, p. 6417.
- [17] D. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, Thomson/Brooks-Cole, 2003.
- [18] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35–50.
- [19] C. Wagner, *Z. Elektrochemie* 65 (1961) 581–594.
- [20] L.C. Brown, *Acta Mater.* 40 (1992) 1293–1303.
- [21] J.J. Hoyt, *Acta Mater.* 39 (1991) 2091–2098.

-
- [22] M. Schwind, J. Agren, *Acta Mater.* 49 (2001) 3821–3828.
- [23] P.W. Voorhees, M.E. Glicksman, *Acta Metall.* 32 (1984) 2001–2011.
- [24] A.J. Ardell, *Acta Metall.* 20 (1972) 61–71.
- [25] J. Lippold, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, 2005.
- [26] R. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, Cambridge, 2006.
- [27] P. Villars, *Pearson's Handbook: Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, 1998.
- [28] MSIT, *Landolt-Bornstein: Ternary Alloy Systems, Subvolume A*, 2008.
- [29] K. SOENO, M. TUCHIYA, *Tetsu-to-Hagane* 60 (1974) 1363–1372.
- [30] N. Cayetano-Castro, H.J. Dorantes-Rosales, V.M. López-Hirata, J.J. Cruz-Rivera, J. Moreno-Palmerin, J.L. González-Velázquez, *Rev. Metal.* 44 (2008) 162–169.
- [31] H.J. Dorantes-Rosales, *Engrosamiento de Precipitados Coherentes En Aleaciones a Base de Hierro*, Tesis de M, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, 1996.
- [32] M. KANAO, T. ARAKI, H. NUMATA, T. AOKI, *Tetsu-to-Hagane* 54 (1968) 967–977.
- [33] N. Cayetano-Castro, M.L. Saucedo-Muñoz, H.J. Dorantes-Rosales, J.L. Gonzalez-Velazquez, J.D. Villegas-Cardenas, V.M. Lopez-Hirata, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015) 1–7.
- [34] C. Stallybrass, G. Sauthoff, *Mater. Sci. Eng. A* 387–389 (2004) 985–990.
- [35] C. Stallybrass, A. Schneider, G. Sauthoff, *Intermetallics* 13 (2005) 1263–1268.
- [36] S.M. Zhu, S.C. Tjong, J.K.L. Lai, *Acta Mater.* 46 (1998) 2969–2976.
- [37] H. Calderon, M.E. Fine, *Mater. Sci. Eng.* 63 (1984) 197–208.
- [38] H.A. Calderon, M.E. Fine, J.R. Weertman, *Metall. Trans. A* 19 (1988) 1135–1146.
- [39] S. Huang, Y. Gao, K. An, L. Zheng, W. Wu, Z. Teng, P.K. Liaw, *Acta Mater.* 83 (2015) 137–148.
- [40] N.Q. Vo, C.H. Liebscher, M.J.S. Rawlings, M. Asta, D.C. Dunand, *Acta Mater.* 71 (2014) 89–99.
- [41] H.J. Rosales-Dorantes, N. Cayetano-Castro, V.M. Lopez-Hirata, M.L. Saucedo-Muñoz, D. Villegas-Cardenas, F. Hernández-Santiago, *Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 1492–1498.

-
- [42] Z.B. Jiao, J.H. Luan, M.K. Miller, C.Y. Yu, C.T. Liu, *Acta Mater.* 84 (2015) 283–291.
- [43] J. Jung, G. Ghosh, G.B. Olson, *Acta Mater.* 51 (2003) 6341–6357.
- [44] J. Jung, G. Ghosh, D. Isheim, G.B. Olson, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 34 A (2003) 1221–1235.
- [45] M. Enomoto, T. Kumeta, *Intermetallics* 5 (1997) 103–109.
- [46] G. Song, Z. Sun, L. Li, X. Xu, M. Rawlings, C.H. Liebscher, B. Clausen, J. Poplawsky, D.N. Leonard, S. Huang, Z. Teng, C.T. Liu, M.D. Asta, Y. Gao, D.C. Dunand, G. Ghosh, M. Chen, M.E. Fine, P.K. Liaw, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–14.
- [47] C.H. Liebscher, V.R. Radmilović, U. Dahmen, N.Q. Vo, D.C. Dunand, M. Asta, G. Ghosh, *Acta Mater.* 92 (2015) 220–232.
- [48] M.J.S. Rawlings, C.H. Liebscher, M. Asta, D.C. Dunand, *Acta Mater.* 128 (2017) 103–112.
- [49] C.H. Liebscher, V. Radmilovic, U. Dahmen, M. Asta, G. Ghosh, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 2067–2075.
- [50] C.H. Liebscher, V. Radmilovic, U. Dahmen, M. Asta, G. Gosh, *Microsc. Microanal.* 18 (2012) 1472–1473.
- [51] T. Miyazaki, T. Koyama, S. Kobayashi, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 27 (1996) 945–949.
- [52] T. Miyazaki, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1010–1060.
- [53] T. Miyazaki, S. Kobayashi, T. Koyama, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 30 (1999) 2783–2789.
- [54] T. Miyazaki, T. Kozakai, C.G. Schoen, *Mater. Sci. Forum* 502 (2005) 139–144.
- [55] T. Miyazaki, *Solid State Phenom.* 138 (2008) 43–56.
- [56] F.I. López-Monrroy, *Estudio Del Endurecimiento Por Precipitación Del Sistema Fe-Ni-Al Mediante Pares Difusores*, Tesis de m, Instituto Politécnico Nacional, 2013.
- [57] E. Contreras-Piedras, H.J. Dorantes-Rosales, V.M. López-Hirata, F. Hernández Santiago, J.L. González-Velázquez, F.I. López-Monrroy, *Mater. Sci. Eng. A* 558 (2012) 366–370.
- [58] J.L. Hay, G.M. Pharr, in: H. Kuhn, D. Medlin (Eds.), *ASM Handb. Vol. 8*, 1990, p. 232.
- [59] J. Menčík, D. Munz, E. Quandt, E.R. Weppelmann, M. V. Swain, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2475–2484.
- [60] W.C. Oliver, C.J. McHargue, *Thin Solid Films* 161 (1988) 117–122.

-
- [61] R. Saha, W.D. Nix, *Acta Mater.* 50 (2002) 23–38.
- [62] H. Rhee, J.P. Lucas, K.N. Subramanian, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 13 (2002) 477.
- [63] X. Deng, M. Koopman, N. Chawla, K. Chawla, *Mater. Sci. Eng. A* 364 (2004) 240–243.
- [64] R.R. Chromik, R.P. Vinci, S.L. Allen, M.R. Notis, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2251–2261.
- [65] D.R. Frear, *Mechanics of Solder Alloy Interconnects*, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1994.
- [66] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20.
- [67] N. Saunders, P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, 1998.
- [68] Thermo-Calc Software AB, TCNI8 TCS Ni -Based Superalloys Database (n.d.).
- [69] A.J. Bradley, *J. Iron Steel Inst.* 163 (1949) 19.
- [70] P. Caron, C. Ramusat, F. Diologent, in: *Superalloys 2008*, TMS, 2008, pp. 159–167.
- [71] J.A. Hanna, I. Baker, M.W. Wittmann, P.R. Munroe, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 791–795.
- [72] I. Baker, R.K. Zheng, D.W. Saxey, S. Kuwano, M.W. Wittmann, J.A. Loudis, K.S. Prasad, Z. Liu, R. Marceau, P.R. Munroe, S.P. Ringer, *Intermetallics* 17 (2009) 886–893.
- [73] X. Wu, I. Baker, M.K. Miller, K.L. More, H. Bei, H. Wu, *Intermetallics* 32 (2013) 413–422.
- [74] E.O. Avila-Dávila, S. Lezama-Álvarez, M.L. Saucedo-Muñoz, V.M. López-Hirata, J.L. González-Velázquez, M. Pérez-Labra, *Rev. Metal.* 48 (2012) 223–236.
- [75] R. Seymour, A. Hemeryck, K.I. Nomura, W. Wang, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014).
- [76] H.E. Cleaves, J.M. Hiegel, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 28 (1942) 643.
- [77] Z. Sun, C.H. Liebscher, S. Huang, Z. Teng, G. Song, G. Wang, M. Asta, M. Rawlings, M.E. Fine, P.K. Liaw, *Scr. Mater.* 68 (2013) 384–388.
- [78] Thermo-Calc Software AB, (n.d.) 1.
- [79] M.Y. Lavrentiev, K. Mergia, M. Gjoka, D. Nguyen-Manh, G. Apostolopoulos, S.L. Dudarev, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012).
- [80] R. Rahimi, P. Pekker, H. Biermann, O. Volkova, B.C. De Cooman, J. Mola, *Mater. Des.* 111 (2016) 640–645.
- [81] F. Seitz, *Acta Metall.* 1 (1953) 355–369.

-
- [82] A. Chyrkin, A. Epishin, R. Pillai, T. Link, G. Nolze, W.J. Quadakkers, J. Phase Equilibria Diffus. 37 (2016) 201–211.
- [83] J.A. Nesbitt, R.W. Heckel, Metall. Trans. A 18 (1987) 2061–2073.
- [84] R.A. MacKay, M.V. Nathal, Acta Metall. Mater. 38 (1990) 993–1005.
- [85] H. Li, L. Zuo, X. Song, Y. Wang, G. Chen, Rare Met. 28 (2009) 197–201.
- [86] V. Vaithyanathan, L.Q. Chen, Acta Mater. 50 (2002) 4061–4073.
- [87] A.J. Ardell, R.B. Nicholson, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1793–1794.
- [88] L. Ratke, P.W. Voorhees, Growth and Coarsening, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [89] R. Taillard, A. Pineau, B.J. Thomas, Mater. Sci. Eng. 54 (1982) 209–219.
- [90] A. Lasalmonie, J.L. Strudel, Philos. Mag. 32 (1975) 937–949.
- [91] A.K. Singh, N. Louat, K. Sadananda, Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci. 19 A (1988) 2965–2973.
- [92] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Springer US, Boston, MA, 2009.
- [93] G.H. Bozzolo, G.H. Bozzolo, R.D. Noebe, C. Amador, Intermetallics 10 (2002) 149–159.
- [94] G. Bozzolo, R.D. Noebe, F. Honey, Intermetallics 8 (2000) 7–18.
- [95] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Elsevier, 1997.



ANEXOS

ANEXO I - Productos de investigación

A1.1 Productos derivados del presente trabajo

I. Artículos en revistas indizadas

- C. Ferreira-Palma, E. Contreras-Piedras, N. Cayetano-Castro, M. L. Saucedo-Muñoz, V. M. Lopez-Hirata, J. L. González-Velázquez, H.J. Dorantes-Rosales. *Effect of Temperature and Composition on NiAl Precipitation and Morphology in Fe-Ni-Al Alloys*, Metall. Mat. Trans. A (2017).
DOI: 10.1007/s11661-017-4309-1

II. Publicación en memorias de congreso

- C. Ferreira-Palma, N. Cayetano-Castro, V. M. López-Hirata, J. L. González-Velázquez, H. J. Dorantes-Rosales. *Effect of Cr on the precipitation and coarsening of NiAl precipitates in ferritic alloys*. Proceedings of the XIV Interamerican Congress of Microscopy, 2017, Cuba. Publicado en Acta Microscopica, Vol. 26, Supp. A, 2017.
- C. Ferreira-Palma, C. D. Hernández-Jiménez, H. J. Dorantes-Rosales, N. Cayetano-Castro, J. L. González Velázquez. *Estudio del engrosamiento de precipitados en aleaciones del sistema Fe-Ni-Al*. Memorias del Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 2016, México. ISSN: 2007-9540.
- N. Cayetano Castro, H. Dorantes Rosales, R. Borja Urby, F. Hernández Santiago, H. Martínez Gutiérrez, C. Ferreira Palma, J.L. González Velázquez. *Estudio del proceso de engrosamiento en aleaciones base-Fe durante envejecidos isotérmicos*. Memorias del Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 2015, México. ISSN: 2007-9540.

III. Participación en congresos internacionales

- **Congreso Interamericano de Microscopía (CIASEM) 2017. Varadero, Cuba.**
C. Ferreira-Palma, N. Cayetano-Castro, V. M. López-Hirata, J. L. González-Velázquez, H. J. Dorantes-Rosales. *Effect of Cr on the precipitation and coarsening of NiAl precipitates in ferritic alloys*.
- **XXVI International Materials Research Congress 2017. Cancún, México.**
C. Ferreira Palma, N.V. de León Murguía, C.D. Hernández Jiménez, H.J. Dorantes Rosales, N. Cayetano-Castro, V.M. López Hirata, J.L. González Velázquez. *Ferritic alloys reinforced with NiAl precipitates with a bimodal size distribution*.

-
- **Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 2017. Saltillo, México.**
C. Ferreira-Palma, H. J. Dorantes-Rosales, K. I. Morales-Bolaños, N. Cayetano-Castro, J. L. González-Velázquez, D. I. Rivas-López. *Evaluación de las propiedades mecánicas de aleaciones Fe-Ni-Al mediante nanoindentación en gradientes composicionales.*
 - **Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 2016. Saltillo, México.**
C. Ferreira-Palma, C. D. Hernández-Jiménez, H. J. Dorantes-Rosales, N. Cayetano-Castro, J. L. González Velázquez. *Estudio del engrosamiento de precipitados en aleaciones del sistema Fe-Ni-Al.*
 - **Simposio Internacional de Ingeniería Química de la ESQIE 2016. Ciudad de México, México.**
A. Díaz-Salazar, C. Ferreira-Palma, C.D. Hernández-Jiménez, S. Cerecedo-Gallegos, H.J. Dorantes-Rosales, J.L. González-Velázquez. *Estudio de la precipitación de la fase α en superaleaciones NiAl mediante pares difusores.*
 - **Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales 2015. Saltillo, México.**
N. Cayetano Castro, H. Dorantes Rosales, R. Borja Urby, F. Hernández Santiago, H. Martínez Gutiérrez, C. Ferreira Palma y J.L. González Velázquez. *Estudio del proceso de engrosamiento en aleaciones base-Fe durante envejecidos isotérmicos.*
 - **XXIV International Materials Research Congress 2015. Cancún, México.**
A. Díaz-Salazar, C. Ferreira-Palma, S. Cerecedo-Gallegos, H.J. Dorantes-Rosales, D.I. Rivas-López, J.L. González-Velázquez. *Study of precipitation hardening in Fe-Fe_{0.34}Ni_{0.33}Al_{0.33}-Ni diffusion couples during aging treatments.*

A1.2 Otros productos de investigación obtenidos en el periodo

I. Artículos indizados

- N. V. De León-Murguía, V.M. López-Hirata, C. Ferreira-Palma, D.I. Rivas-López, F. Hernández-Santiago, H.J. Dorantes-Rosales. *Study of phase decomposition during spark plasma sintering of Al-5% Ni₃Al composites*, Rev. Metal. 55 (2) e145 (2019). DOI : 10.3989/revmetalm.145

II. Divulgación de la ciencia

- Capítulo de libro:
C. Ferreira Palma. *El conflicto de la dualidad: la fotografía en el arte y la ciencia* (2016). Sólo ensayo: Antología de jóvenes escritores (Xicotencatl Martínez, Coord.). Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de Mexico. ISBN: 978-607-414-527-4.

III. Congresos internacionales

- **XXVII International Materials Research Congress 2018. Cancún, México.** C.D. Hernandez Jimenez, C. Ferreira Palma, V.M. López Hirata, N. Cayetano Castro, H. Martínez Gutiérrez, J.L. González Velázquez, H.J. Dorantes Rosales. *Effect of Cu on the β' (NiAl) precipitates in a compositional gradient of ferritic Fe-Ni-Al alloys.*