



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

***“Síntesis, Caracterización y Microdureza del  
Nanocompósito FeAl Reforzado con Partículas  
Cerámicas de Nitruro de Boro”***

***TESIS***

*PARA OBTENER EL GRADO DE:*

**MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS  
DE LOS MATERIALES**

*PRESENTA:*

**ING. ADRIANA MORENO MÉNDEZ**

*ASESOR:*

***DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO***

**MORELIA, MICHOACÁN, JUNIO DEL 2012**



## ÍNDICE

RESUMEN.....	I
OBJETIVO .....	II
OBJETIVOS PARTICULARES.....	II
INTRODUCCIÓN.....	III
CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	1
I. MECANOSÍNTESIS.....	2
II. ALEADO MECÁNICO (AM).....	3
<b>II.1 Parámetros del aleado mecánico</b> .....	4
II.1.1 Tipo de molino.....	6
II.1.2 Contenedor de molienda.....	6
II.1.3 Velocidad de molienda.....	6
II.1.4 Tiempo de molienda.....	7
II.1.5 Tipo y tamaño del medio de molienda.....	7
II.1.6 Relación peso bolas-peso polvo.....	8
II.1.7 Atmósfera de molienda .....	8
II.1.8 Agente de control de proceso .....	8
II.1.9 Temperatura de molienda.....	9
III. MOLIENDA MECÁNICA .....	10
IV. INTERMETÁLICOS .....	12
<b>IV.1 Intermetálico Al-Fe</b> .....	12
IV.1.1 Estructura cristalina.....	12
IV.1.2 Diagrama de equilibrio del sistema Al-Fe.....	13
<b>IV.2 Propiedades y aplicaciones del FeAl</b> .....	15

---

<b>IV.3 Fractura frágil y baja ductilidad</b> .....	17
IV.3.1 Fragilización ambiental.....	17
IV.3.2 Debilidad en la frontera de grano en aleaciones FeAl.....	18
IV.3.3 Endurecimiento por vacancias.....	18
<b>V. NITRURO DE BORO</b> .....	19
<b>V.1 Propiedades y usos del BN</b> .....	20
<b>VI. NANOCOMPUESTOS INTERMETÁLICOS REFORZADOS CON PARTÍCULAS CERÁMICAS</b> .....	21
<b>VI.1 Compatibilidad de fases cerámicas de refuerzo potenciales con aluminuros de hierro</b> .....	26
<b>VII. COMPACTACIÓN DE POLVOS Y SINTERIZADO</b> .....	27
<b>VIII. PROPIEDADES MECÁNICAS</b> .....	28
<b>VIII.1 Dureza</b> .....	29
VIII.1.1 Dureza como resistencia a la penetración.....	30
VIII.1.2 Importancia de la medición de dureza.....	30
VIII.1.3 Ventajas de las pruebas de dureza.....	30
<b>VIII.2 Ensayo de dureza</b> .....	31
VIII.2.1 Dureza Vickers.....	31
<b>VIII.3 Ensayo de microdureza</b> .....	31
<b>IX. ESTADO ACTUAL DEL TEMA</b> .....	32
<b>CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	36
<b>II.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	37
<b>II.2 CÁLCULO Y PESADO DE POLVOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN</b> .....	38
<b>II.3 FABRICACIÓN DEL NANOCOMPÓSITO POR ALEADO MECÁNICO</b> .....	42
<b>II.4 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS</b> .....	44
<b>II.4.1 DRX</b> .....	44
<b>II.4.2 MEB</b> .....	45
<b>II.4.3 MET</b> .....	46

---

---

II.4.4 DSC y TGA.....	47
II.5 EXPERIMENTOS PREVIOS .....	48
II.5.1 Compactación de polvos .....	49
II.5.2 Sinterizado de comprimidos.....	50
II.6 COMPACTACIÓN DEL NANOCOMPOSITO .....	52
II.7 EVALUACION DE LOS NANOCOMPOSITO .....	53
II.7.1 DRX.....	53
II.7.2 MEB .....	53
I.8 ENSAYO DE MICRODUREZA.....	54
CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	56
III.1 ATRICIÓN MECÁNICA DE Fe, Al Y BN.....	57
III.1.1 DRX.....	57
III.1.2 MEB .....	66
III.1.3. MET .....	76
III.2 CARACTERIZACIÓN Y MICRODUREZA DE LOS NANOCOMPOSITOS .....	82
III.2. 1 DRX.....	83
III.2.2 MEB.....	85
III.3 MEDICIÓN DE LA MICRODUREZA DE LAS PASTILLAS.....	89
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES .....	93
CAPÍTULO V. REFERENCIAS.....	95
ANEXOS.....	98

## RESUMEN

El intermetálico Al-Fe posee: buena resistencia a la corrosión y oxidación, densidad significativamente baja en comparación a numerosos aceros inoxidable, la que se debe a su gran contenido de aluminio, cuya relación resistencia-peso es mayor y una característica muy importante es, su bajo costo debido a que este material se forma de elementos muy abundantes (hierro y aluminio) y algunos usos son: en calentadores de tostadores, estufas; en discos regeneradores de motores y turbinas entre otros.

A temperatura ambiente no hay aplicaciones debido a sus pobres propiedades mecánicas. Por otro lado, el nitruro de boro presenta propiedades tales como: baja densidad, baja porosidad, buena resistencia a la compresión y resistencia al desgaste, así como la propiedad de plasticidad en el estado nano. Esta última propiedad es la que se desea aprovechar en la mezcla entre este material cerámico y con el intermetálico FeAl para el mejoramiento en la ductilidad de un material en forma de nanocomposito.

El composito AlFe+BN fue obtenido por aleado mecánico (AM) partiendo de polvos elementales de Al, Fe y al mismo tiempo agregando el BN en forma de compuesto, para diferentes mezclas y tiempos de molienda. Posteriormente, los polvos molidos del nanocomposito y de los componentes individuales (FeAl, BN) fueron compactados uniaxialmente y sinterizados bajo condiciones controladas de presión y temperatura. La propiedad mecánica de microdureza fue evaluada tanto en el composito como en los materiales individuales. La caracterización del material fue realizada por medio de difracción de rayos-X (DRX), DSC-TGA, microscopía

electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

El análisis de DRX mostró la obtención del nanocomposito en la mezcla con 20% de refuerzo y un tiempo de molienda de 20 horas, donde predomina la estructura bcc del intermetálico que corresponde a la fase matriz.

Las observaciones a las muestras por MEB con 20 horas de molienda ilustran partículas pequeñas desde  $14\mu\text{m}$  hasta  $3\text{nm}$  en forma casi esférica, posteriormente se analizaron por MET, para corroborar los resultados anteriores y se observó una distribución homogénea en el nanocomposito, se realizó el compactado uniaxial con una presión de  $40\text{ MPa}$  por un tiempo de 2 minutos, estos parámetros se manejaron subsiguientemente en los compactos sin que se notase desintegración para posteriormente proseguir con el proceso de sinterizado. Con este fin fue utilizando un crisol de carbón para evitar la oxidación, se utilizó una temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  por 40 minutos y se enfrió a temperatura ambiente. Las mediciones de microdureza, en cada una de las muestras, arrojaron valores que van desde  $350\text{ Hv}$  hasta  $675\text{ Hv}$ .

## OBJETIVO

Obtener el nanocomposito de matriz Intermetálica FeAl, reforzado con partículas cerámicas de BN sintetizados por el proceso de aleado mecánico y consolidados mediante presión uniaxial y sinterizados. Para posibles aplicaciones en la industria automotriz.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener el nanocomposito FeAl + BN sintetizado empleando aleado mecánico.
- Determinar las condiciones más óptimas para obtener un componente consolidado mediante prensado uniaxial y sinterizado.
- Realizar la caracterización estructural de polvos y comprimidos.
- Evaluar la microdureza a temperatura ambiente de los conformados.

## INTRODUCCIÓN

Los mayores obstáculos para la aplicación comercial de los intermetálicos, es su baja ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente<sup>[1]</sup>, la combinación de estas puede dar lugar a que ocurra una fractura frágil, y en algunos casos la baja resistencia a la fluencia y a la tensión a elevadas temperaturas<sup>[2]</sup>. No obstante que se ha utilizado el macro y microaleado en algunos intermetálicos para mejorar su ductilidad a elevadas temperaturas también es necesario estudiar modificaciones estructurales para mejorar las propiedades citadas en condiciones ambientales.

En el presente proyecto se produjo mediante el proceso de Aleado Mecánico (AM) un material nanocomposito de matriz intermetálica, aluminuro de fierro (FeAl) reforzado con la fase cerámica de nitruro de boro (BN), mezcla que se sometió a distintos tiempos de molienda 10, 20 y 30 horas, partiendo de polvos elementales de aluminio, fierro y el material compuesto cerámico, este último se añadió en 5, 10, 15 y 20 % en fracción volumétrica. Estas cantidades fueron adicionadas partiendo del conocimiento que adiciones mayores afectan la resistencia a la tenacidad debido al deterioro de la ductilidad.

Una vez producidos mediante la molienda los materiales compuestos, se analizaron las fases presentes, la morfología de las partículas y la estructura mediante (DRX), (MEB) y (MET). Posteriormente, se realizó la consolidación de los polvos y el análisis de la microestructura y fases obtenidas, después de la sinterización. Finalmente, se realizaron mediciones de microdureza de los materiales compuestos para, de esta manera, contribuir al conocimiento de las propiedades mecánicas de estas aleaciones a temperatura ambiente.

# **CAPÍTULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## I. MECANOSÍNTESIS

Dado que los procesos de aleación y molienda mecánica se utilizan en este trabajo con la finalidad de obtener, a partir de polvos elementales (Fe y Al), el intermetálico FeAl que, posteriormente se mezcla mecánicamente con el compuesto BN, es importante describir algunos conceptos y los parámetros que se involucran en estos procesos.

La mecano-síntesis está considerada actualmente como una técnica muy útil para el procesamiento y producción de una diversidad de nuevos materiales metálicos y no metálicos. Es una técnica fundamentalmente basada en reacciones en estado sólido, lo cual significa que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida; por tanto, no requiere pasar por los puntos de fusión de los elementos participantes de la reacción. Las reacciones sólidas, producidas mediante esta técnica, corresponden a procesos difusivos a escala atómica inducidos por las condiciones locales de presión y temperatura que se generan en la microestructura de las partículas debido a la generación de defectos cristalinos y a la acumulación de tensión en la red cristalina producida durante el proceso de aleación mecánica.

Durante la última década, la mecano-síntesis se ha venido usando como una técnica para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, partículas compuestas metálicas (compositos), materiales nanoestructurados y materiales amorfos. A la fecha más de un centenar de clases de aleaciones binarias han sido estudiadas<sup>[3-6]</sup>. Sin embargo, poco se ha trabajado con aleaciones multicomponentes<sup>[7]</sup>.

## II. ALEADO MECÁNICO (AM)

Se menciona<sup>[8]</sup> que esta técnica fue desarrollada por John S. Benjamin y su equipo de investigación en los laboratorios de investigación Paul D. Merica de la International Nickel Company (INCO) en el año 1996, como una necesidad industrial para producir super-aleaciones base níquel-hierro con reforzamiento por dispersión de óxidos (aleaciones ODS) para aplicaciones aeroespaciales, combinando resistencia a la corrosión y resistencia a temperaturas intermedias por el precipitado y junto con la alta resistencia mecánica y estabilidad a elevadas temperaturas causada por la dispersión de óxidos. Aunque su origen se sitúa en la década de los 60, la investigación en este campo comenzó arduamente, aproximadamente hace 42 años<sup>[9]</sup>.

El aleado mecánico (AM) es un proceso de reacción en estado sólido, en el cual una mezcla de polvos es convertida en aleación por la facilidad de una serie de colisiones en una atmósfera<sup>[10]</sup>, que permite la obtención tanto de fases de equilibrio como de no equilibrio, incluyendo materiales nanoestructurados, amorfos, o la extensión de los límites de solubilidad<sup>[11-13]</sup>.

En el aleado mecánico, las partículas de polvo son repetidamente deformadas, fracturadas y soldadas en frío por los medios de molienda, donde las superficies resultantes tras la fractura facilitan la formación de nuevas partículas y la aleación entre los diferentes precursores en forma de capas con la correspondiente interdifusión, esto se muestra en la figura I.1. Esto se logra a través del uso de molinos de bolas convencionales o de alta energía, en los cuales, las partículas de polvo son simplemente mezcladas mientras el tamaño, la forma y densidad de las partículas cambia<sup>[14]</sup>.

La mayor parte del trabajo sobre los materiales nanocristalinos se ha realizado en molinos altamente energéticos y se pueden obtener después de tiempos relativamente cortos de molienda, realmente, casi todos los intermetálicos sintetizados mediante AM son de naturaleza nanoestructurada. Se ha demostrado que los tamaños de grano más pequeños, solo pueden obtenerse mediante este proceso.

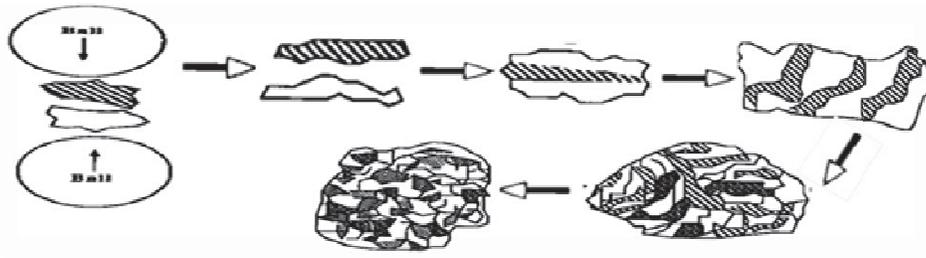


Fig. I.1 Avance de la homogenización de las partículas durante el AM.

Se considera que los materiales nanocristalinos muestran un aumento en resistencia, dureza, difusión y por lo tanto la reducción de tiempos de sinterización para la compactación del polvo. Existe una serie de artículos y publicaciones en donde se detallan más a fondo las características y usos de estos materiales nanocristalinos<sup>[15-18]</sup>.

## II.1 Parámetros del aleado mecánico

La cinética de aleación y transformación de fases inducidas durante el AM depende de la energía transferida a los polvos por las bolas durante el proceso de molienda. Como se muestra en la figura 1.2, la energía transferida es gobernada por muchos parámetros, tales como:

1. Tipo de molino
2. Contenedor de molienda
3. Velocidad de molienda
4. Tiempo de molienda
5. Tipo, tamaño, y distribución de tamaño del medio de molienda
6. Relación peso bolas-peso polvo
7. Atmósfera de molienda
8. Agente de control de proceso
9. Temperatura de molienda

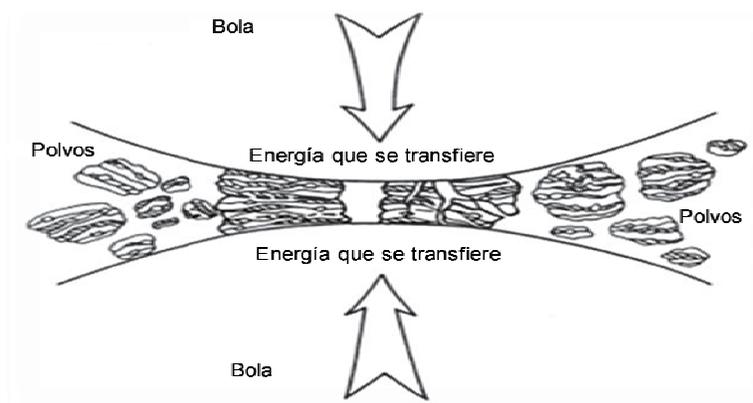


Fig. I.2 Colisión Bola-Polvo-Bola de la Mezcla de Polvos Durante el Aleado Mecánico.

Todas estas variables del proceso no son completamente independientes. Por ejemplo, el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, el tamaño del medio de molienda, temperatura de molienda, relación peso bolas-peso polvo, etc., por lo que se describen a continuación:

### **II.1.1 Tipo de molino**

Hay una variedad de molinos, se diferencian en su capacidad, velocidad de operación y su capacidad para controlar la variación de la temperatura de la molienda y en reducir al mínimo la contaminación de los polvos, de acuerdo a estos parámetros se debe elegir el más óptimo.

### **II.1.2 Contenedor de molienda**

El material utilizado en el contenedor de molienda es importante, ya que debido al impacto del medio de molienda en las paredes internas del recipiente, un poco de material se desprende y se incorpora en el polvo, si es diferente al polvo molido será contaminación. Si los dos materiales son los mismos, la alteración química es menor tomando las precauciones adecuadas para compensar la cantidad adicionada. Los tipos más comunes de materiales usados son: acero templado, acero para herramientas, acero endurecido al cromo, acero inoxidable y carburo de tungsteno (WC).

### **II.1.3 Velocidad de molienda**

Cuanto más rápido gira el molino más grande será el aporte de energía a la muestra. Se debe de considerar por ejemplo, que en un molino de bolas convencional, aumentando la velocidad máxima de rotación se aumenta la velocidad con que se mueven los medios de molienda. Por encima de la velocidad crítica, las bolas serán fijadas a las paredes interiores del vial y no caen para ejercer una fuerza de impacto, por lo que esta debe ser menor.

Otra limitación de la velocidad, es que a altas velocidades la temperatura del vial puede aumentar, esto ayuda en algunos casos donde la difusión es necesaria para la homogenización y/o aleación de polvos. En otros casos puede ser una desventaja, debido a que el aumento de temperatura acelera el proceso de transformación de algunas soluciones solidas sobresaturadas u otras fases metaestables formadas durante la molienda.

#### **II.1.4 Tiempo de molienda**

El tiempo de la molienda es el parámetro más importante, el tiempo es elegido para lograr un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frio de las partículas de polvo. Los tiempos varían dependiendo del tipo de molino, la intensidad de la molienda, la proporción de las bolas a polvo y la temperatura de molienda.

#### **II.1.5 Tipo y tamaño del medio de molienda**

Los materiales más utilizados en medios de molienda son los mismos utilizados en los contenedores. La densidad debe ser alta para que las bolas tengan suficiente fuerza de impacto en el polvo. Es conveniente que el contenedor y los medios de molienda sean del mismo material que el polvo para evitar la contaminación.

El tamaño de ml medio de molienda también influye en la eficiencia de la molienda. Se sugirió que las bolas más pequeñas producen una intensa fricción, que promueve la formación de la fase amorfa. De hecho, parece que las condiciones de molienda suaves (bolas pequeñas, bajas energía y

menor relación de peso bola peso muestra) ayudan a la amorfización o la formación de fases metaestables.

### **II.1.6 Relación peso bolas-peso polvo**

La relación peso de bolas peso muestra, a veces se denomina relación de carga. En general, la proporción de 10:1 es más comúnmente utilizada en un molino de pequeña capacidad, como un molino SPEX. Sin embargo, cuando se realiza en un molino de gran capacidad, como atriciónador, se utiliza una relación más alta de 50:1 o incluso 100:1.

En una relación de carga alta, debido a un aumento en la relación peso de las bolas, el número de colisiones por unidad de tiempo aumenta y más energía es transferida a las partículas de polvo y consecuentemente la aleación se lleva a cabo más rápido.

### **II.1.7 Atmósfera de molienda**

Se han utilizado diferentes atmosferas en la molienda para fines específicos. Atmosferas de nitrógeno o amoniaco se han utilizado para producir nitruros. Una atmosfera de hidrogeno se utiliza para producir hidruros. La presencia de aire en el vial puede producir óxidos y nitruros en polvo, especialmente si los polvos son grado reactivo.

### **II.1.8 Agente de control de proceso**

Un agente de control de proceso (ACP) se añade a la mezcla de polvo durante la molienda para reducir el efecto de la soldadura en frio. La

---

naturaleza, la cantidad del ACP utilizado y el tipo de polvo molido pueden determinar el tamaño final, la forma y la pureza de las partículas de polvo.

Los ACP de mayor importancia son los siguientes: el ácido esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ), hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{CH}_4\text{O}$ ) y etanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ). Estos materiales son agregados durante la molienda, cambia la carga de las partículas metálicas impidiendo que estas se unan y se aglomeren, esto se debe a los electrones libres que contienen estas sustancias y se atraen preferentemente con los átomos de la superficie del metal neutralizando las cargas eléctricas en la superficie impidiendo la atracción entre las partículas.

### **II.1.9 Temperatura de molienda**

Han existido algunas contradicciones sobre la formación de una fase amorfa como función de la temperatura de molienda. La amorfización durante la molienda implica la micro-difusión de los polvos constituyentes seguido por una reacción de amorfización en estado sólido. Por lo tanto, las temperaturas más altas de molienda deben mejorar la cinética de amorfización.

Después de llevar a cabo el proceso de aleado mecánico del intermetálico (FeAl) los polvos continúan con la molienda mecánica que se realiza para reducir el tamaño de partícula hasta llegar a un equilibrio, esto se explica a continuación.

### III. MOLIENDA MECÁNICA

La figura I.3 muestra el proceso de molienda, el cual se realiza para llevar a cabo la reducción del tamaño de las partículas de un elemento o compuesto, mediante fuerzas de compresión que deforman las partículas y esfuerzos cortantes que se encargan de fracturarlas, esto se repite sucesivamente llevándolas hasta tamaños nanométricos de cristal y en algunos casos, una pequeña fracción de las partículas alcanzan también el tamaño nanométrico. Esta técnica no es sofisticada ni cara<sup>[4]</sup>.

La MM es una de las técnicas que está considerada dentro de las llamadas de arriba-abajo (Top-Down), es un método atractivo para la producción de materiales avanzados, considerado como una técnica pulvimetalúrgica<sup>[19]</sup>.

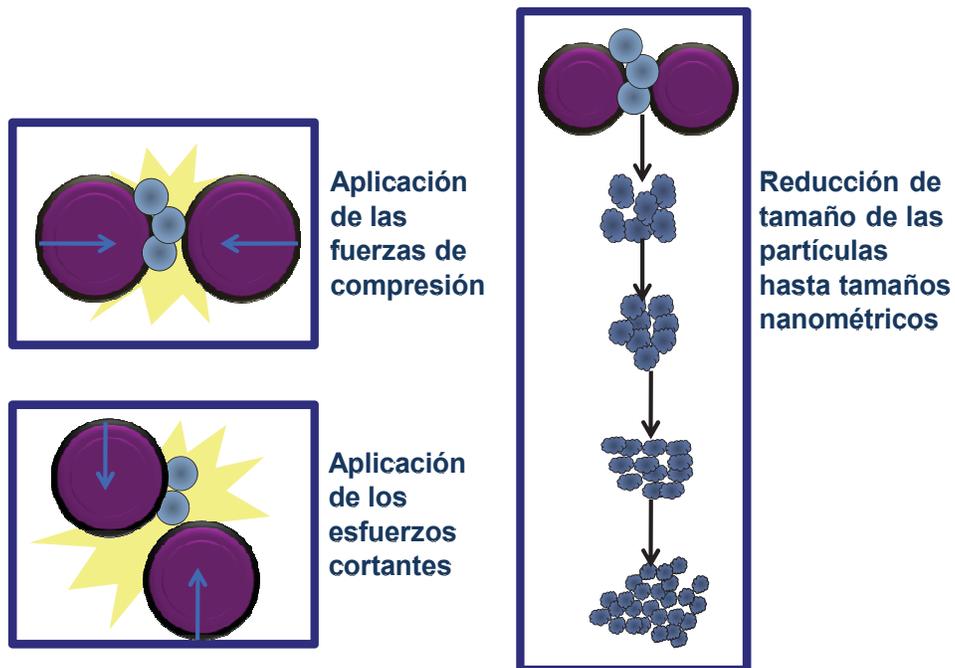


Fig. I.3 Proceso de la molienda mecánica.

La eficiencia de la reducción del tamaño de la partícula es muy baja, alrededor del 0.1 % en un molino de bolas convencional, esto debido a que gira alrededor de un eje central horizontal, el polvo y las bolas son colocados en un tambor de diámetro mayor a un metro, la velocidad de rotación debe ser menor a la velocidad crítica evitando que fije las bolas a la pared interna, así, la frecuencia de impactos es generalmente baja. Esta eficiencia puede ser mayor si el proceso es efectuado en un molino de bolas de alta energía, el cual consiste en un cilindro horizontal donde se colocan los materiales sólidos y las bolas. Cuando se activa el vial se agita varios miles de veces en un movimientos laterales donde finalmente se logra un movimiento oscilatorio en forma de 8, como resultante de esto se logran velocidades de 5m/s en las bolas y 5 rpm, sin embargo, no alcanza más del 1%. La energía remanente se pierde, en mayor forma de calor, pero una pequeña cantidad es también utilizada en la deformación elástica y plástica de las partículas.

Las partículas más pequeñas son capaces de soportar la deformación sin fracturarse y tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas de tamaño nanométrico y grandes de tamaño micrométrico a un tamaño intermedio. La distribución de tamaños de partícula, en esta etapa, es estrecha debido a que las partículas más grandes de tamaño que el promedio, son reducidas a la misma velocidad que los fragmentos más pequeños que el promedio, que crecen a través de la aglomeración de las partículas más pequeñas.

La matriz utilizada en este trabajo para la formación del nanocomposito como ya ha sido mencionado es el intermetálico FeAl y como refuerzo fue agregado el cerámico BN. A continuación se abordarán los temas relacionados con los intermetálicos, en especial del FeAl, del cerámico BN y de los nanocompuestos en general con la combinación de compuestos antes mencionados (intermetálico-cerámico).

---

## IV. INTERMETÁLICOS

Un compuesto intermetálico lo constituyen dos o más metales, en algunos casos de composición fija y generalmente ordenados en dos o más subredes cristalinas, cada una con una cantidad propia de átomos. En estos compuestos, existe una electroafinidad entre los diferentes átomos y sus enlaces son aún de naturaleza metálica, pero con un carácter iónico adicional debido a la diferencia en sus electronegatividades. Esta atracción entre los diferentes átomos obliga al cristal a tomar una estructura ordenada que adopta preferentemente este enlace, colocando a cada elemento en una posición preferida en la estructura cristalina llamada subred, designada para el conjunto de posiciones preferidas y superred al conjunto de dos o más subredes<sup>[20]</sup>.

### IV.1 Intermetálico Al-Fe.

#### IV.1.1 Estructura cristalina

El intermetálico aluminio hierro tiene una estructura cristalina ordenada cúbica del tipo B2 (figura I.4), cuyas posiciones atómicas son: Al (0, 0,0) y Fe (0.5, 0.5, 0.5), cada elemento forma una estructura simple la que se encuentra interpenetrada para formar la estructura tipo B2. De esta forma, se presentan dos subredes simples una formada por átomos de aluminio y otra por átomos de hierro, en esta estructura los átomos de hierro y/o aluminio coinciden con puntos de la red bcc (cúbica centrada en el cuerpo). La estructura tipo B2 fue primeramente encontrada en el compuesto del cloruro de cesio, por lo que se dice que la estructura del AlFe es isofípica con la de ese compuesto<sup>[21]</sup>.

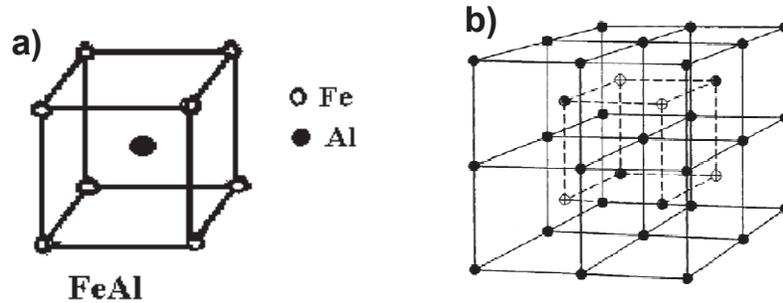


Fig. I.4 a) Celda Unitaria y b) Superred de FeAl (B2)<sup>[22]</sup>.

Debido al compromiso energético que presenta este material, lo que le confiere un carácter ordenado, mecánicamente se comporta como un compuesto cerámico, es decir es un material frágil. Es bien sabido que diferente grado de desorden a baja temperatura en estos materiales ordenados, genera un mejoramiento en sus propiedades mecánicas. La molienda o aleado mecánico es una técnica bien conocida en donde se logra el desordenamiento de fases ordenadas, específicamente intermetálicos.

En pasadas investigaciones<sup>[4, 23-24]</sup> se ha logrado obtener al FeAl utilizando molienda mecánica de alta energía, estos resultados indican la formación de una fase desordenada después de un tiempo sostenido de 6 horas de molienda. La evaluación en las propiedades mecánicas de los conformados indicó un mejoramiento con respecto a aleaciones de la misma composición intermetálica<sup>[25]</sup>.

#### IV.1.2 Diagrama de equilibrio del sistema Al-Fe.

Las relaciones de fase del sistema Fe-Al se muestran en el diagrama de equilibrio de la figura I.5. Para aplicaciones estructurales, las fases más importantes de este sistema son las cúbicas que se encuentran hacia la

mitad del diagrama, esto debido a que el sistema cubico tiene mejores planos de deslizamiento, por esto dicha aplicación. Primeramente, una solución sólida primaria de aluminio en hierro ( $\alpha$ ) es estable a concentraciones menores de 20% at. de aluminio. Para composiciones mayores de 20% at., existen dos fases ordenadas la  $DO_3$  y la B2, ambas fases poseen un campo de estabilidad amplio de composición. En el sistema FeAl, alrededor de 50% y hacia concentraciones menores de aluminio existen los siguientes campos de composición: la B2 ordenada de composición FeAl, la composición ordenada  $Fe_3Al$  con una estructura  $DO_3$  y las regiones de dos fases,  $\alpha+DO_3$  y  $\alpha+B2$ . Una nota importante para entender las variaciones en las propiedades mecánicas en aleaciones de 23-37% at de Al, es que la composición  $Fe_3Al$  puede poseer la estructura B2 arriba de la temperatura de ordenamiento B2- $DO_3$  ( $T_c$ ), y que algo de la fase B2 puede retenerse en el material a temperatura ambiente templando desde temperaturas mayores en donde la B2 es estable<sup>[26]</sup>.

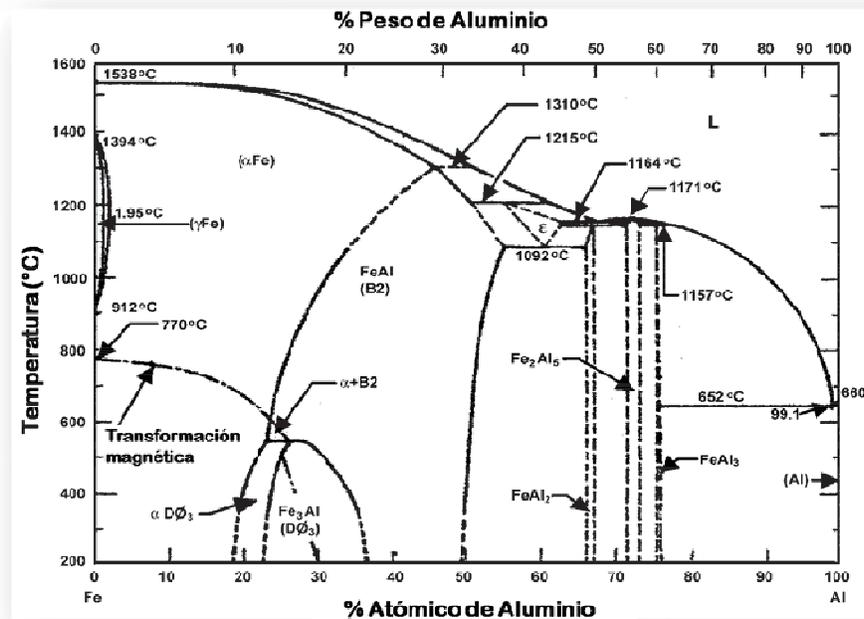


Fig. I.5 Diagrama de Fase Hierro-Aluminio<sup>[26]</sup>.

La temperatura de transición ( $T_c$ ) entre las estructuras B2 y DO<sub>3</sub> a la composición estequiométrica Fe<sub>3</sub>Al es aproximadamente 550° C. Incrementando la concentración de Al (a temperatura ambiente), la fase B2 se hace más estable, hasta que la estructura DO<sub>3</sub> deja de existir aproximadamente hasta 37 %at. de Al. La fase B2 tiene un amplio rango de solubilidad, el cual puede ser descrito como "imperfecto" a la temperatura de 550 °C a 700 °C, aumentando su estabilidad hasta la composición altamente ordenada de Fe<sub>3</sub>Al<sup>[27]</sup>.

## IV.2 Propiedades y aplicaciones del FeAl

Los aluminuros de hierro han sido de gran interés desde 1930 cuando por primera vez fue observada la excelente resistencia a la corrosión en composiciones con alrededor del 18% at. de aluminio, estas aleaciones son materiales de bajo costo, una elevada resistencia a la oxidación a altas temperaturas debido a la formación de una capa protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muy adherente y una baja densidad comparada con los aceros inoxidable.

Los tres intermetálicos de composición más importantes son; AlFe, AlFe<sub>3</sub> y Al<sub>3</sub>Fe, forman películas de óxido protectoras que proporcionan una excelente resistencia a la corrosión y oxidación. Su resistencia a la tensión es mejor que los aceros ferríticos y austeníticos y las siguientes propiedades los convierte en compuestos muy factibles de ser investigados<sup>[28-29]</sup>.

- ◆ Su densidad es significativamente más baja que la de numerosos aceros inoxidable, debido a su gran contenido de aluminio y por lo tanto, ofrecen una mejor relación resistencia-peso.
- ◆ Gran resistencia a la oxidación.

- ◆ Buena resistencia a la corrosión en diversos medios acuosos (sulfurosos)<sup>[30]</sup>.
- ◆ Incremento de la resistencia a la corrosión y otras propiedades mediante preoxidación.
- ◆ Tienen una resistividad eléctrica alta (50-100% mayor que la de los materiales usados como resistencias disponibles comercialmente) la cual incrementa con la temperatura.
- ◆ El costo del material es bajo debido a que estos materiales usan los elementos muy abundantes (hierro y aluminio).

Estas propiedades permiten considerar a los aluminuros de hierro en muchas aplicaciones listadas en la tabla I.1<sup>[31-32]</sup>.

Tabla I.1 Aplicaciones Potenciales de los Aluminuros de Hierro.

<b>Aplicaciones</b>	<b>Componentes de Sistemas</b>
◆ Calentadores	◆ Tostadores, hornos, estufas, encendedores, secadores
◆ Enrolladoras de alambre	◆ Aislantes para revestimiento de moldes para fundición
◆ Discos regeneradores	◆ Motores y turbinas
◆ Filtros para gas caliente	◆ Sistemas de gasificación de carbón
◆ Tuberías y válvulas	◆ Sistemas de gasificación de carbón y sistemas de automotores
◆ Máquinas herramientas	◆ Troqueles para la deformación de aleaciones de Titanio
◆ Automotores	◆ Convertidores catalíticos y múltiples de escape
◆ otros	◆ Componentes para altas temperaturas resistentes y corrosión

### IV.3 Fractura frágil y baja ductilidad

Estudios anteriores<sup>[33]</sup> indican que son tres las causas principales de la baja ductilidad y la fractura frágil en los aluminuros de hierro a temperatura ambiente:

- ◆ Fragilización ambiental
- ◆ Debilidad en la frontera de grano
- ◆ Endurecimiento y fragilidad por vacancias.

#### IV.3.1 Fragilización ambiental

Se han realizado estudios<sup>[34]</sup> para analizar la influencia de la atmósfera sobre los intermetálicos del sistema Fe-Al, y se ha concluido que la fragilización de estos materiales se debe al medio ambiente al que están expuestos.

La pobre ductilidad de los aluminuros de hierro es debido a la interacción del Al con el vapor de agua presente en la atmósfera, como se representa en la siguiente reacción;



Se cree que una vez liberado el hidrógeno se difunde a través de la capa porosa de alúmina recién formada hacia los sitios donde causa fragilización.

### IV.3.2 Debilidad en la frontera de grano en aleaciones FeAl

Además de la fragilización ambiental, que es el principal factor fragilizador, al incrementarse la concentración de aluminio, aumenta su debilidad intrínseca en los bordes de grano debido a que el Al se segrega en esa parte y es donde más reaccione cambiando la estructura cerca de la frontera de grano. Sin embargo, se conoce que al adicionar B, se segrega a los límites de grano del FeAl y suprime el modo de fractura intergranular e incrementa modestamente la ductilidad, de 1.2 a 4.3%. La respuesta benéfica del B en FeAl se debe principalmente a que incrementa la cohesión en los bordes de grano. Por otra parte, al realizarse ensayos de tensión al aluminio en la atmósfera de oxígeno se observó un incremento notable en la ductilidad dando un valor de 16.8% [33].

### IV.3.3 Endurecimiento por vacancias

Las vacancias son fáciles de introducir en las aleaciones FeAl que contienen más del 38% de aluminio por enfriamiento rápido a partir de tratamientos térmicos a elevadas temperaturas[35].

Yang[36] ha demostrado el efecto de fragilización de las vacancias térmicas en aleaciones de FeAl.

Un incremento en la concentración de vacancias de  $1.3 \times 10^{-2}$  a  $6.2 \times 10^{-2}$  reduce la ductilidad en tensión desde 7.4 a 2.9% a temperatura ambiente.

## V. NITRURO DE BORO

El nitruro de boro es un material compuesto binario del boro que consiste de proporciones iguales de boro y nitrógeno y es considerado como un cerámico que presenta dos formas alotrópicas o cristalinas, las cuales son similares a las del carbono ya que el boro y el nitrógeno son vecinos del carbono en la tabla periódica y los radios atómicos de estos son muy similares a los del carbón. Por lo que el nitruro de boro y el carbono presentan semejanzas en su estructura cristalina. De la misma manera como se sabe el carbono existe en forma de grafito y diamante, mientras que el BN puede ser sintetizado en forma hexagonal o cúbica. Sigl y Co.,<sup>[37]</sup>. Reportaron que el nitruro de boro hexagonal (h-BN) fue preparado por primera vez por Balmain a mitad del siglo 19.

El nitruro de boro, (BN)<sub>n</sub>, puede formarse por acción del amoníaco sobre el boro, a 1000 °C, pasando nitrógeno sobre una mezcla de trióxido de boro y carbono a una temperatura ligeramente inferior, o calentando bórax con cloruro amónico. Desde el punto de vista químico, es bastante inerte, pero se hidroliza a ácido bórico y amoníaco por acción de los ácidos en caliente.

La forma común del nitruro de boro, obtenida por calentamiento de los productos de cualquiera de las reacciones anteriores, a 1800 °C, posee una estructura en capas ordenada, muy parecida a la del grafito, pero con las capas superpuestas de tal forma que los átomos de boro y nitrógeno se hallan verticalmente uno sobre otro. El compuesto es un buen lubricante, debido a que las interacciones entre las capas son solamente de Van der Waals. El nitruro de boro se parece también al grafito en que forman compuestos de intercalación y en que existe también en

estructuras de capas parcialmente desordenadas. Cuando el nitruro de boro se calienta a 1500-2000 °C, y a 50.000 atm de presión, en presencia de trazas de nitruro de litio o de magnesio como catalizador, se transforma en una forma más densa que tiene la estructura cúbica de blenda de zinc. En esta forma, el nitruro de boro es tan duro como el diamante. El BN es más duro que el diamante y estable frente al oxígeno a 1900 °C. Se produce a 1700 °C y 70.000 atm. Una de las aplicaciones del BN, es el recubrimiento cerámico.

## **V.1 Propiedades y usos del BN**

Este material tiene enlace covalente, por ello la fuerza de unión es fuerte. Propiedades tales como las siguientes vendrán definidas por este hecho:

- Elevados puntos de fusión (generalmente subliman si se sigue calentando) y altos grados de fricción.
- Muy poco solubles en cualquier tipo de disolvente.
- Suelen ser duros.
- Suelen ser malos conductores de la electricidad.
- No volátiles y químicamente inertes.

El nitruro de boro forma nanotubos, que es una estructura similar a los nanotubos de carbón. Sin embargo, debido a su mejor estabilidad térmica con respecto a aquellos, estos han sido propuestos como sus sustitutos a altas temperaturas. Los nanotubos de carbón se valoran a una temperatura superior a los 550 °C.

Otras propiedades del BN son las siguientes:

- o Resistente a la corrosión.
- o Baja densidad (2.258 g/cm<sup>3</sup>).
- o Excelente maquinabilidad debido a su estructura similar a la del grafito.
- o Aislante e inerte.
- o Presenta buena conductividad térmica.
- o Resistente al calor y al choque térmico.

## **VI. NANOCOMPUESTOS INTERMETÁLICOS REFORZADOS CON PARTÍCULAS CERÁMICAS**

Una ventaja importante del AM es que se puede llevar a cabo al mismo tiempo, una homogeneidad en la composición y refinamiento de la estructura de un material. El AM es un buen método para producir polvos compuestos metal-cerámico. Reforzamientos en compuestos de matriz metálica incluyen carburos, nitruros, óxidos y otras fases elementales. El AM supera el problema de la aglomeración de partículas reforzadas, causada por las diferencias en tamaño, lo cual está a menudo presente en procesos de metalurgia de polvos convencionales<sup>[38-39]</sup>.

El macro y microaleado ha sido exitoso al incrementar la ductilidad en algunos intermetálicos, sin embargo, se requieren modificaciones microestructurales para la optimización de la tenacidad a temperatura ambiente, así mismo aumentar la resistencia a elevadas temperaturas y la fluencia<sup>[40]</sup>. Por esta razón, se ha reconocido por algunos años que los materiales compuestos de matriz intermetálica (IMC's) pueden ser empleados para aplicaciones estructurales.

Los IMC's son materiales compuestos de dos fases<sup>[41]</sup>, la matriz dúctil, que en este caso es el intermetálico y los compuestos de refuerzo que típicamente son compuestos cerámicos duros, generalmente la mayor parte de IMC's son fabricados con partículas de refuerzo continuas (Wiskers, filamentos, fibras continuas), debido a que se puede obtener una mejora sustancial en las propiedades mecánicas con esta arquitectura. El AM se emplea para fabricar IMC's y se limita a la producción de compuestos con fibras discontinuas, a pesar de que con este arreglo no se da lugar a una mejora significativa en las propiedades, las ventajas ofrecidas por el método de AM por su simplicidad y flexibilidad lo habilita para considerarlo como medio de procesamiento<sup>[42]</sup>.

El propósito esencial de las partículas dispersas es reforzar la matriz intermetálica al impedir el movimiento de dislocaciones, en donde el grado de reforzamiento está ligado al grado de dispersión de las partículas de refuerzo. El tamaño de las partículas reforzadoras se prefiere de tamaño pequeño (1-100 nm.) y esféricas con la finalidad de incrementar el esfuerzo de cedencia y minimizar la energía superficial de contacto entre partículas, por otro lado, partículas de tamaño mediano (0.1-1  $\mu\text{m}.$ ) inhiben el efecto de recristalización y crecimiento de grano<sup>[43]</sup>.

Las primeras aleaciones sintéticas, que consisten de óxidos dispersos en una matriz dúctil, fueron las aleaciones SAP (polvo de aluminio sinterizado) producidas por Lenel, et al<sup>[44]</sup>. Posteriormente se estudió una buena cantidad de sistemas de aleación con partículas dispersas, en las cuales, los dispersoides fueron óxidos, carburos, siliciuros, nitruros o boruros<sup>[45]</sup>.

En general no se ha realizado mucho trabajo de investigación en las síntesis de materiales compuestos de matriz de aluminuro de hierro. En la tabla I.2, se muestran estudios de estos materiales con especial énfasis en el sistema Fe-Al, en donde se emplearon tres técnicas de síntesis y

procesamiento como el aleado mecánico (AM), la metalurgia de polvos (MP) y la solidificación rápida (SR), en la cual se puede observar que todos los compuestos producidos por aleado mecánico se sintetizaron in-situ, es decir, se produjo la fase de refuerzo y la matriz de manera simultánea a partir de polvos elementales. Los composites elaborados de esta manera, en donde el refuerzo es incorporado durante una reacción de los polvos precursores elementales, además de que pueden ser estables termodinámicamente, tienen un potencial para producir buenas propiedades mecánicas debido a que la interfase entre matriz y refuerzo puede tener buena fuerza de unión debido a que se evita la contaminación causada por la oxidación y otras interacciones químicas superficiales nocivas<sup>[46-47]</sup>.

Por otra parte, mediante la metalurgia de polvos se produjo la aleación binaria FeAl reforzada con alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en donde los polvos de partida fueron Fe-40Al (%at.) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , los cuales se mezclaron en dos porciones molares de (9:1 y 8:3), para posteriormente prensarlos en caliente a 35 MPa y 1300 °C, lo cual propició que se efectuarán las reacciones de desplazamiento (2.2 y 2.3) que se muestran a continuación:



Dadas las reacciones de desplazamiento anteriores, se obtuvo la formación de manera in-situ del material compuesto de matriz intermetálica del sistema Fe-Al con las partículas de refuerzo de alúmina, observándose un incremento en la resistencia a la fluencia en compresión del material.

Tabla I.2 Investigación realizada sobre los materiales compuestos de matriz intermetálica (IMC's) con principal énfasis en matrices de aluminuro de hierro.

Composición inicial de los polvos (%at.) ó (%vol.)		Proceso	Consolidación	Tratamiento Térmico	Microestructura, tamaño de grano y/o fases obtenidas	Influencia sobre las propiedades mecánicas
Fe-40Al con 20% vol. De Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [48]		PM	Prensado en caliente 35 MPa, 1300°C		FeAl+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Se mejoro el esfuerzo en creep a compresión
40 Fe-40Al-10Nb-10C Equivalente a 18% vol. NbC [41]		AM		DSC a 700 °C	FeAl+ NbC 10 y 6nm. respectivamente	
40 Fe-40Al-10Nb-10C Equivalente a 18% vol. VC [41]		AM		DSC a 700 °C	FeAl+ V <sub>4</sub> C <sub>3</sub> 10nm.	
(Fe-28Al)-9.6 Ti-9C [49]		AM 50 hrs.	Sinterizado	1273 °K (10min.)	FeAl+ TiC	Matriz de aluminuro de hierro con partículas submicrónicas de TiC
		AM 400 hrs.	Sinterizado	873 °K (10min.)	FeAl + TiC	
33.33 Fe-33.33Al-33.33Ti en atm. De nitrógeno [50]		AM 30hrs.	Prensado en caliente a 8Gpa/950°C/ 60s.		FeAl+ TiN 19 y 15nm. respectivamente	Microdureza Vickers HV <sub>0.2</sub> 1461
43Ni-43Al-7Ti-7C [51]		AM 30hrs.			FeAl+ TiC 4 y 14nm. respectivamente	
Fe-	TiC 5%	MP	Prensado en		FeAl + TiC	Disminuyó la

40Al [52]	V.		caliente		FeAl + TiB <sub>2</sub>	ductilidad e incrementó la resistencia a la tenacidad
	TiB <sub>2</sub> 5% V.				FeAl + ZrB <sub>2</sub>	
	ZrB <sub>2</sub> 5% V.					
(Fe-35Al)-5Zr-10B <sup>[53]</sup>	SR				FeAl+ ZrB <sub>2</sub>	Un notable aumento en la dureza y en la ductilidad

MP: Metalurgia de Polvos, AM: Aleado Mecánico, SR: Solidificación Rápida.

Similarmente, mediante la metalurgia de polvos se produjo un IMC de aleación binaria FeAl reforzado con 5% Vol. de TiC, TiB<sub>2</sub> y ZrB<sub>2</sub>, consolidado, por prensado en caliente reactivo, en el que se notó una disminución en la ductilidad, pero se incrementó la resistencia a la tenacidad.

Por otra parte, en el caso de la síntesis del aluminuro reforzado con ZrB<sub>2</sub> mediante SR, se observó un incremento en la dureza y la resistencia, logrado mediante la adición de 0.3% ZrB<sub>2</sub> como refuerzo. De la misma manera, se ha efectuado trabajo para modificar el tamaño de grano o introducir partículas dispersas, mediante el uso del procesamiento por SR<sup>[54-55]</sup>. En estos estudios<sup>[56]</sup> se usó la solidificación rápida para introducir partículas de ZrB<sub>2</sub> a la aleación Fe-35Al y los resultados mostraron una considerable mejora en la resistencia a elevada temperatura. Similarmente adiciones de B y Zr<sup>[54]</sup> indujeron un incremento tanto en resistencia como en ductilidad.

## VI.1 Compatibilidad de fases cerámicas de refuerzo potenciales con aluminuros de hierro

El diseño de materiales compuestos mediante el uso de fibras y partículas cerámicas promete ser una de las técnicas idóneas para mejorar la resistencia de los aluminuros<sup>[57]</sup>. Sin embargo, para lograr esto es necesario identificar combinaciones metal/cerámico en las que exista una buena fuerza de unión entre las dos fases, evitando la formación de interacciones químicas en la interfase demasiado pronunciadas. Recientemente Misra<sup>[58-59]</sup> realizó cálculos termodinámicos para predecir cuáles cerámicos de refuerzo serían estables en el aluminuro a una temperatura dada y concluyó que un amplio rango de cerámicos como boruros, carburos, nitruros y óxidos serían compatibles con el aluminuro, en la tabla I.3, se muestra una compilación de fases que son estables a 1273 K.

Tabla I.3. Compilación de Cerámicos<sup>[60]</sup>

Carburos	Boruros	Óxidos	Nitruros
HfC	HfB <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfN
TiC	ScB <sub>2</sub>	BeO	BN
ZrC	TiB <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN
SiC	ZrB <sub>2</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Este tipo de análisis es necesario debido a que se necesita predecir durante el proceso de consolidación, que tanta interacción química ocurre entre ambas especies. J.A. Moser<sup>[61]</sup>, consolidó por prensado isostático en caliente (HIP) la combinación de compuestos analizados por

Misra, y clasificó a los materiales consolidados en tres categorías de acuerdo a la naturaleza de interacción en: sistemas altamente reactivos, no reactivos y parcialmente reactivos.

Sin embargo, de las tres categorías anteriores se consideró que la más importante, es la parcialmente reactiva, debido a que se observaron cambios estructurales y composicionales pero sin la obtención de terceras fases en gran escala. Por esta razón se asumió que existiría buena fuerza de unión entre el refuerzo y la matriz.

## **VII. COMPACTACIÓN DE POLVOS Y SINTERIZADO**

El completo beneficio del AM puede ser mantenido solo si el proceso subsiguiente de consolidación puede retener un tamaño de grano nanométrico<sup>[62]</sup>. De hecho, la consolidación de los polvos aleados mecánicamente para obtener compactos completamente densos restringiendo el crecimiento del grano es un gran desafío. Esto se debe a que para obtener una completa densificación, se requiere una completa exposición a elevadas temperaturas, lo cual propicia el engrosamiento de los granos.

Las técnicas de consolidación más comúnmente empleadas son el prensado isostático en caliente (HIP) y el prensado en caliente (HP), sin embargo, el HIP presenta diversas ventajas en comparación con el prensado axial debido a que se obtienen niveles de densificación mayores, se minimiza el gradiente de densidades y se pueden obtener piezas complejas en un amplio rango de tamaños. Para evitar el ensanchamiento de los granos durante el HIP se debe mantener las temperaturas tan bajas como sea posible y presiones elevadas.

Otro proceso de consolidación desarrollado es el Spark Plasma Sintering (SPS), con el cual es posible sinterizar materiales en tiempos más cortos y temperaturas más bajas, en comparación con los procesos convencionales de sinterización, a través de un Spark Plasma de elevada temperatura creado entre partículas de polvo mediante la aplicación de un pulso de corriente directa<sup>[63]</sup>.

De hecho, el SPS es similar a la sinterización autoprogramada (SHS) y la sinterización por microondas en términos del uso de la acción de autocalentamiento entre las partículas que conforman el polvo. Además, este proceso tiene muchas ventajas comparadas con el prensado, las cuales incluyen la facilidad de operación y un control preciso sobre la energía de sinterización así como elevada velocidad de sinterización, elevada reproducibilidad, seguridad y confiabilidad<sup>[63]</sup>.

## **VIII. PROPIEDADES MECÁNICAS**

Las propiedades mecánicas pueden definirse como aquellas que tienen que ver con el comportamiento de un material bajo fuerzas aplicadas, se expresan en términos de cantidades que son funciones del esfuerzo o de la deformación o ambas simultáneamente.

Las propiedades mecánicas fundamentales son la resistencia, la rigidez, la elasticidad, la plasticidad y la tenacidad. La resistencia de un material se mide por el esfuerzo según el cual desarrolla alguna condición limitativa específica. Las principales condiciones limitativas o criterios de falla son la terminación de la acción elástica y la ruptura. La dureza, usualmente indicada por la resistencia a la penetración o la abrasión en la superficie de un material, puede considerarse como un tipo o una medida particular

de la resistencia. La rigidez se relaciona con la magnitud de la deformación que ocurre bajo la carga; dentro del rango del comportamiento elástico, la rigidez se mide por el módulo de elasticidad.

La elasticidad se refiere a la capacidad de un material de deformarse no permanentemente al retirar el esfuerzo. El término plasticidad es la propiedad de algunos materiales, capaces de sufrir una deformación irreversible y permanente cuando son sometidas a una tensión que supera su rango o límite elástico; un ejemplo de medición de la plasticidad es la ductilidad de algunos metales, llamados dúctiles. La capacidad de un material para absorber energía elástica depende de la resistencia y la rigidez; por ejemplo, la capacidad energética en el rango de acción elástica se denomina resiliencia; la energía requerida para romper un material se denomina tenacidad.

### **VIII.1 Dureza**

La dureza no puede definirse en términos de alguna propiedad específica del material, aunque ésta es conocida como: característica de la deformación local, concentrada en un pequeño volumen de su superficie exterior, o simplemente como la resistencia que opone un material al tratar de ser rayado o penetrado por otro. La dureza está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas de un material, la cual es el resultado del tratamiento térmico o el trabajo efectuado sobre el mismo.

### **VIII.1.1 Dureza como resistencia a la penetración**

Es la resistencia opuesta por un material a la penetración. Se realiza aplicando una fuerza determinada mediante un penetrador de geometría conocida a la pieza de trabajo. La dureza se expresa por un número el cual es inversamente proporcional a la profundidad de la huella hecha por el penetrador.

### **VIII.1.2 Importancia de la medición de dureza**

Las pruebas de dureza se utilizan para verificar la calidad de los metales en los tratamientos térmicos, en la recepción de los materiales durante su inspección, en la evaluación de soldaduras y en el análisis de fallas. De aquí la importancia que tiene el conocimiento de los diferentes ensayos de dureza empleados, ya sea como rutina de taller, como laboratorio de inspección o como medio para realizar investigación.

### **VIII.1.3 Ventajas de las pruebas de dureza**

Los medidores de dureza tienen ventaja sobre las máquinas de pruebas de tensión, por su gran productividad, ya que las mediciones se pueden realizar al 100% de las piezas en producción, si es necesario.

Pueden realizarse con instrumentos de medición portátiles que facilitan la medición y se consideran pruebas no destructivas.

## VIII.2 Ensayo de dureza

Existe una variedad de ensayos para medir la dureza, entre los más utilizados para materiales metálicos se tiene Rockwell, Brinell y Vickers.

En esta caso se utilizó el ensayo Vickers por lo que hablaremos a continuación sobre él.

### VIII.2.1 Dureza Vickers

El método consiste en hacer una huella con un penetrador de diamante, en forma de pirámide recta de base cuadrada y medir sus diagonales una vez retirada la fuerza aplicada. La dureza Vickers se define como el cociente de la fuerza de la prueba por el área de la huella.

## VIII.3 Ensayo de microdureza

Este ensayo consiste en generar una huella muy pequeña para medir la dureza de zonas de tamaño pequeño.

Esto se hace aplicando cargas muy pequeñas. Son ensayos de precisión. Se utilizan por ejemplo en metalurgia para evaluar la dureza entre fases diferentes o para analizar la dureza de un recubrimiento (como son los galvanizados). También se utiliza para analizar materiales cerámicos, que son muy frágiles.

El principal inconveniente es que necesitan una gran preparación superficial, llegando al PULIDO metalográfico, también denominado acabado espejo.

Tenemos dos clases de ensayos de microdureza. El Vickers utiliza un indentador piramidal de base cuadrada. Las últimas normas limitan el campo de aplicación a cargas de un valor situado entre 10 y 200 gramos.

El otro ensayo es el ensayo Knoop. Utiliza como indentador una pirámide de diamante con ángulos entre aristas de  $172^{\circ}30'$  y  $130^{\circ}$ . En este ensayo se calcula la superficie a partir de la diagonal principal.

En ninguno de estos ensayos son comparables los valores a no ser que se haya realizado con la misma carga, es decir; las huellas no son geoméricamente semejantes.

## **IX. ESTADO ACTUAL DEL TEMA**

Los nanocompuestos producidos por el proceso de AM, basados en matriz de FeAl y reforzados con diferentes elementos y compuestos tales como:  $Y_2O_3$ <sup>[3]</sup>, carburos, nitruros, boruros, Li, Ce y Ni<sup>[4]</sup>, Zr<sup>[5]</sup> y Ti<sup>[64]</sup> entre otros. También se han elaborado por diferentes procesos: revestimiento de plasma<sup>[65]</sup>, prensado en caliente<sup>[66-67]</sup>, solidificación rápida<sup>[24]</sup> y aleado mecánico. Posteriormente algunos se han prensado en caliente. A continuación se mencionan algunos de estos:

M. Krasnowski y Co<sup>[68]</sup>. En su trabajo; “compuestos nanocristalinos de matriz FeAl reforzada con TiC obtenida por prensado en caliente de polvos mecánicamente aleados”. Formaron nanocompuestos de matriz FeAl reforzados con 50%, 30% y 10% de carburo de titanio (TiC), producidos por prensado en caliente de polvos de Fe (Al) y TiC aleados mecánicamente.

La compactación se realizó a 1000 °C bajo una presión de 7.7 GPa. El análisis estructural reveló que el intermetálico FeAl se había producido durante la sinterización y tanto la matriz y el refuerzo se mantuvieron nanocristalinos aproximadamente de 20 nm. Dedujeron que la aplicación de una presión alta impide el crecimiento del grano a temperatura elevada. La microdureza de los materiales producidos es relativamente alta, que oscila entre 1363 y 1608 dureza Vickers (HV), dependiendo de la cantidad de TiC.

M. Krasnowski y Co<sup>[69]</sup>. En su trabajo; “nanocompuesto FeAl-TiN producido por molienda reactiva de bolas y la consolidación de prensado en caliente”. El nanocompuesto FeAl-TiN fue producido por molienda, partiendo de una mezcla de polvos elementales de Al, Fe, Ti y nitrógeno, seguido por prensado en caliente, con una presión de 8 GPa. La dureza media de los nanocompuestos consolidados durante 3 y 6 seg. a temperaturas de 750 y 950 °C son 1424 HV0: 2 y 1461 HV0: 2, respectivamente, y la densidad es 97% del valor teórico en ambos casos y el tamaño de grano oscila entre 5 y 30 nm para las dos fases.

Ren Rong y Co<sup>[70]</sup>. En su trabajo; “síntesis y cinética del crecimiento de grano in situ de nanocompuestos de matriz FeAl (parte #1): Aleación mecánica del compuesto en polvo de FeAl-TiB”. Tres aleaciones nanocristalinas, de Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub>, Fe<sub>42.5</sub>Al<sub>42.5</sub>Ti<sub>5</sub>B<sub>10</sub> y Fe<sub>35</sub>Al<sub>13.5</sub>Ti<sub>10</sub>B<sub>20</sub> (% fracción molar), fueron sintetizados a partir de polvos elementales por molienda de bolas de alta energía. Los polvos molidos fueron caracterizados por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). También se discutió el efecto de diferentes adiciones de TiB, y se

observó que la difusión de átomos de TiB en FeAl, se produce durante la molienda, que conduce a la formación de una fase bcc identificada como Fe (Al) o solución sólida sobresaturada de (Al, Ti, B basado en Fe) se observó una estructura nanocristalina presente como la única fase en todas las composiciones de aleación después de la molienda. Además, el contenido de TiB afectó la forma de los productos de aleación mecánica, produciendo cambios en el parámetro de red, así como en el tamaño de grano.

Esparza y Col<sup>[4]</sup>., en su trabajo. “Efectos de la adición de elementos menores en la aleación nanocristalina intermetálica FeAl obtenido por aleación mecánica”. Partió de polvos elementales de Fe y Al con una pureza de 99.99%, realizando sus experimentos, bajo una atmosfera controlada de argón, a temperatura ambiente y utilizando como agente desaglomerante 0.05 ml/g de etanol. En ese trabajo fueron utilizados 6 gramos de polvo en el contenedor, y tiempos de molienda desde 0 hasta 6 horas.

Las observaciones de los polvos obtenidos fueron realizadas mediante DRX y MET. Los estudios de DRX mostraron que a 6 horas de molienda se logra el intermetálico FeAl, encuentran picos, con una intensidad baja, lo que indica una reducción en el tamaño de cristal donde obtienen tamaños entre 20 y 40 nm aproximadamente a 6 horas de molienda, las imágenes de alta resolución mostraron grupos de cristales menores a 5 nm con estructuras bien definidas.

W. Maziarz, y Col<sup>[67]</sup>., en su trabajo “Procesamiento del intermetálico nanocristalino FeAlX (X = Ni, Mn) mediante una aleación mecánica y la técnica de prensado en caliente”. Ellos elaboraron dos compuestos

intermetálicos Fe-40Al-40Ni-20 y Fe-40Al-40Mn-20 (todos en% at.), estos fueron preparados mediante aleado mecánico durante 40 horas y seguido por prensado en caliente a 650 °C bajo una presión de 450 MPa durante 1 hr., los resultado de DRX, arrojaron que se formó el compuesto Fe-40Al-40Ni-20 donde prevaleció la estructura ordenada del intermetálico, mientras que en el caso del compuesto Fe-40Al-40Mn-20 se observó que el Fe desordena al Al formando una solución sólida. Mediante la MEB se identificó que después de la molienda de 40 hr., las partículas eran redondas con un tamaño de 5 micras aproximadamente. Estudios mediante MET de los polvos revelaron una nanoestructura en ambas aleaciones con tamaño de grano de aproximadamente 20 nm.

El proceso de prensado en caliente permitió obtener compactos con la densidad de alrededor de 87 y el 89% de la teórica para el Fe-40Al-40Mn-20 y Fe-40Al-40Ni-20 respectivamente. Se realizó la medición de microdureza y con la adición de Ni posee la dureza de aproximadamente 1200 Hv, mientras que con la adición de Mn es de 1100 Hv, obteniendo mediante MET un tamaño de grano inferior a 50 nm, donde prevalece la estructura B2 del intermetálico en ambos compuestos.

## **CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## II.1 DIAGRAMA DE FLUJO DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se explicará paso a paso cada una de las actividades realizadas durante la experimentación del presente trabajo, los cuales son mostrados en el diagrama de flujo de la figura II.1.

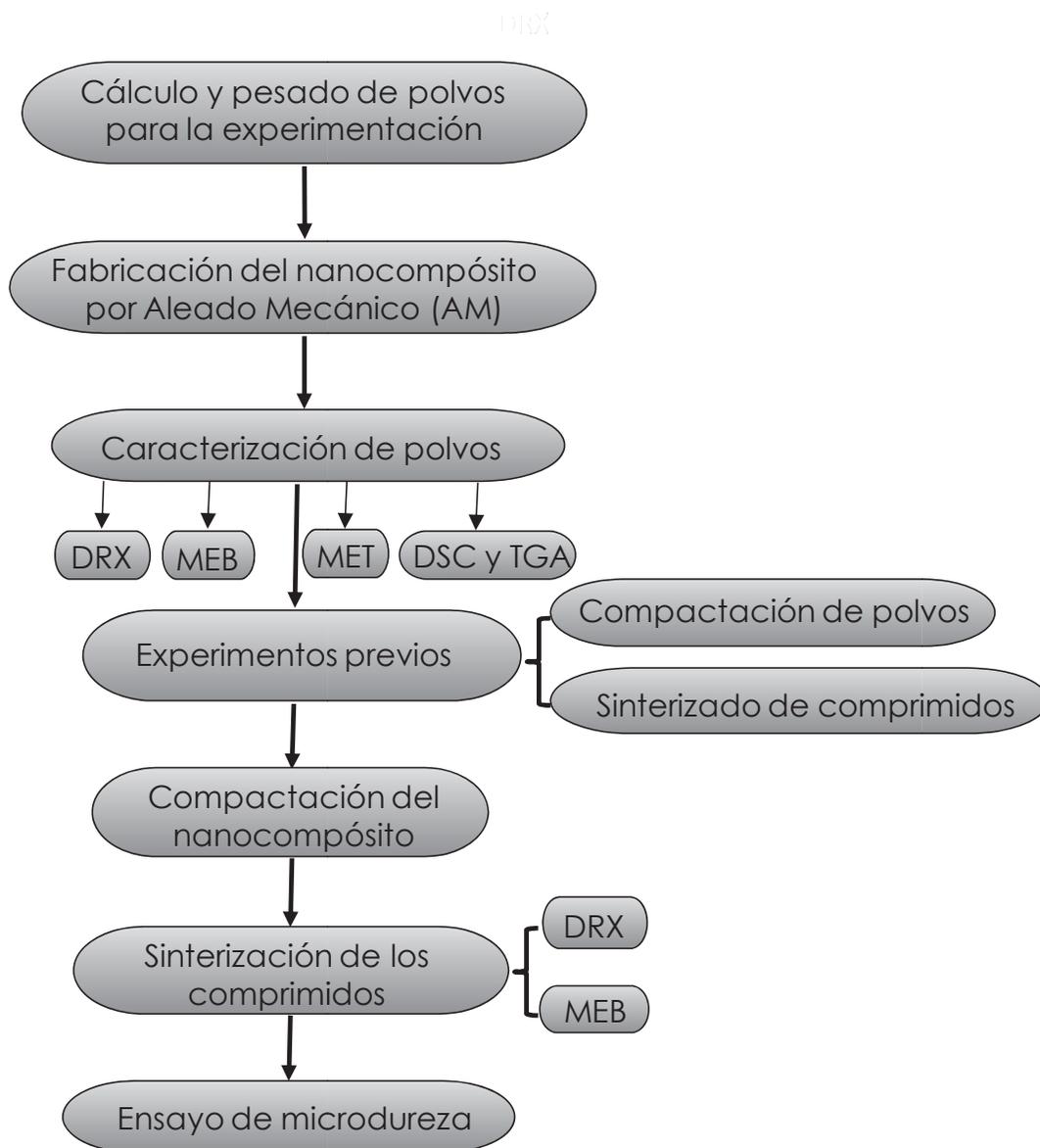


Figura II.1. Diagrama de flujo de la experimentación.

## II.2 CÁLCULO Y PESADO DE POLVOS PARA LA EXPERIMENTACIÓN

Se adquirieron los polvos elementales de hierro, aluminio y BN. En la figura II.2 se muestran los reactivos utilizados en este trabajo, los cuales fueron marca Aldrich y Golden Bell, cuyas purezas son de; Al 99.6 %, BN 99 % y el Fe 97%, respectivamente.



Fig. II.2. Polvos de BN, Fe y Al.

Se eligió el mecanismo mostrado en la ecuación II.1, para formar el intermetálico FeAl a través de una reacción de síntesis mecanoquímica, esto debido a que se pretende llevar a cabo la reacción en un solo paso, donde se mezclan el Fe, el Al y el BN:



La composición nominal del intermetálico fue Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>, preparada a partir de la siguiente relación: 0.243 gr de Fe y 0.756 gr de Al.

En porcentaje peso la relación para la formación del intermetálico es:

75.6 % peso Fe y 24.3 % peso Al.

Esta relación no estequiométrica se tomó para lograr dentro de la estructura, un desorden en el intermetálico y facilitar la formación del nanocompuesto. La relación se hizo en base a 3g que es la cantidad de polvos que se colocó en el contenedor para realizar el AM.

La siguiente ecuación (II.2) se utilizó para obtener el % peso de Fe y Al a partir de la relación atómica mencionada:

$$\%peso_x = \frac{\%atomico_x \times PA_x}{PTcompuesto} \quad (II.2)$$

Donde:

PA: peso atómico

PT: peso total del compuesto

Previamente es necesario conocer el peso total del compuesto y la siguiente ecuación (II.3) ayuda a obtenerlo relacionando el % atómico y el peso atómico de cada elemento.

$$PT = \%atomico_x \times PA_x + \%atomico_y \times PA_y \quad (II.3)$$

$$PT = \%atomico_{Al} \times PA_{Al} + \%atomico_{Fe} \times PA_{Fe}$$

$$PT = 40 \times 26.981 + 60 \times 55.845 = 4429.94$$

Teniendo el peso total se calculan los gramos necesarios de Fe y Al para obtener la relación estequiométrica deseada, relacionando nuevamente el % atómico y el peso atómico de los elementos con el peso total del compuesto a obtener (ecuación II.4).

$$\%peso_{Fe} = \frac{\%atomico_{Fe} \times PA_{Fe}}{PTcompuesto} \times 100 \quad \%peso_{Fe} = \frac{60 \times 55.845}{4429.94} \times 100 = 75.6 \quad (II.4)$$

$$\%peso_{Al} = \frac{\%atomico_{Al} \times PA_{Al}}{PTcompuesto} \times 100 \quad \%peso_{Al} = \frac{40 \times 26.981}{4429.94} \times 100 = 24.36$$

Estos cálculos se hicieron en base a 100 g, para obtener los gramos necesarios de cada elemento para una masa total de 3 g se utilizó la ecuación II.5, que son los que se colocaron en el vial para realizar el AM.

$$\begin{array}{ll} 100g \rightarrow 75.6g_{Fe} & 100g \rightarrow 24.36g_{Al} \\ 3g \rightarrow 2.269g_{Fe} & 3g \rightarrow 0.7308g_{Al} \end{array} \quad (II.5)$$

Estos cálculos son sólo para formar el intermetálico y para agregar el refuerzo (BN) se realizó primeramente una tabla (tabla II.1) con dos variables de las muestras a preparar, la primera el porcentaje de refuerzo (BN) y la segunda el tiempo de molienda.

Para cada una de las moliendas se hicieron los cálculos para cada compuesto por separado. En el caso del FeAl, ya se mostraron los cálculos respectivos y para las moliendas con el BN se hicieron los cálculos con ayuda de las densidades de cada compuesto de acuerdo a la tabla II.2.

Tabla II.1 Variables utilizadas para cada molienda que realizada.

MOLIENDA	Fe60Al40 (% volumen)	BN (% volumen)	TIEMPO DE MOLIENDA (Hrs.)
1	100	0	8
2	0	100	10 y 20
3	95	5	10, 20 y 30
4	90	10	10, 20 y 30
5	85	15	10, 20 y 30
6	80	20	10, 20 y 30

Tabla II.2 Densidades de los compuestos utilizados.

compuesto	Densidad (g)
FeAl	5.666 g/cm <sup>3</sup>
BN	2.258 g/cm <sup>3</sup>

A continuación, se muestra con ayuda de la ecuación II.6, un ejemplo de los cálculos realizados para cada una de las moliendas con los diferentes porcentajes de refuerzos para este caso se utilizó un 5 % de BN como refuerzo.

$$g_x = \rho_x \times \% \text{volumen} \quad (\text{II.6})$$

$$g_{FeAl_{95\%}} = 5.666 \text{ g/cm}^3 \times 95 = 538 \text{ g}$$

$$g_{BN_{5\%}} = 2.258 \text{ g/cm}^3 \times 5 = 11.29 \text{ g}$$

$$g_{FeAl+BN_{100\%}} = 549.29 \text{ g}$$

$$\% \text{ peso}_{FeAl} = \frac{538}{549.3} \times 100 = 97.94\%_{FeAl} \quad \begin{array}{l} 100\% \rightarrow 3 \text{ g} \\ 97.94\% \rightarrow 2.938 \text{ g}_{FeAl} \end{array}$$

$$\% \text{ peso}_{BN} = \frac{11.29}{549.3} \times 100 = 2.055\%_{BN} \quad \begin{array}{l} 100\% \rightarrow 3 \text{ g} \\ 2.055\%_{BN} \rightarrow 0.0616 \text{ g}_{BN} \end{array}$$

Contando con las cantidades adecuadas del FeAl, mediante la ecuación II.7 se obtendrán los gramos de Fe y por diferencia los gramos de Al necesarios para obtener la relación estequiométrica Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ g}_{FeAl} \rightarrow 0.7564 \text{ g}_{Fe} \\ 2.98 \text{ g}_{FeAl} \rightarrow 2.938 \text{ g}_{Fe} \end{array} \quad \begin{array}{l} 0.7157 \text{ g}_{Al} \\ \end{array} \quad (\text{II.7})$$

A continuación, la tabla II.3 muestra las cantidades de polvo obtenidas para cada molienda del material compuesto.

Tabla II.3 Cantidades de polvos para cada molienda

Molienda	FeAl (% volumen)	FeAl (gramos)	Fe (gramos)	Al (gramos)	BN (% volumen)	BN (gramos)
1	100	3	<b>2.269</b>	<b>0.7308</b>	0	<b>0</b>
2	0	0	<b>0</b>	<b>0</b>	100	<b>3</b>
3	95	2.938	<b>2.222</b>	<b>0.7151</b>	5	<b>0.062</b>
4	90	2.873	<b>2.1731</b>	<b>0.6999</b>	10	<b>0.127</b>
5	85	2.803	<b>2.1202</b>	<b>0.6828</b>	15	<b>0.197</b>
6	80	2.72	<b>2.0574</b>	<b>0.6626</b>	20	<b>0.272</b>

Después de obtener los gramos de cada elemento se procedió a pesar los polvos para cada experimento en el momento de llevarse a cabo.

## II.3 FABRICACIÓN DEL NANOCOMPÓSITO POR ALEADO MECÁNICO

Para llevar a cabo el AM se eligió un vial de acero endurecido tipo D2, (de herramienta) y medios de molienda (2) de acero recubiertos de cromo (II.3ª) y b)), este vial se eligió debido a los compuestos que se van a moler (Fe, Al) y para elegir una contaminación preferente, la cual es generada al nanocompuesto, por el vial y los medios de molienda, en este caso se obtuvo una contaminación positiva que solo generó un incremento controlado (desde 0.06 a 0.1 gr) en la cantidad de hierro.

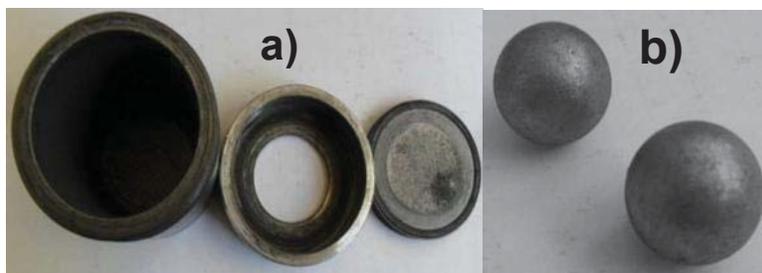


Fig. II.3 a) Contenedor y b) medios de molienda

Posteriormente, se pesaron los polvos y se colocaron en el vial junto con los medios de molienda y también se agregó como agente desaglomerante, alcohol etílico; este se utiliza para evitar la aglomeración de los polvos y obtener un tamaño de partículas nanométrico. La cantidad de agente desaglomerante utilizado fue 0.075 ml por un gramo de muestra, para los 3 g de muestra que se cargan se agregaron 0.225 ml.

La molienda se realizó utilizando una relación de peso bolas a peso muestra como se muestra en la ecuación II.8:

$$\frac{\text{peso bolas}}{\text{peso muestra}} = \frac{16.80\text{g}}{3\text{g}} = 5.6\text{g} \quad (\text{II.8})$$

Para llevar a cabo el AM el contenedor es cerrado y colocado en el molino de alta energía marca SPEX 8000 (figura II.4), en este molino de tipo vibratorio, el vial se coloca en un brazo que se mueve en forma de ocho, lo cual hace más eficiente la homogenización durante la molienda. Los tiempos utilizados en el proceso de molienda fueron 10, 20 y 30 horas, en cada uno de los diferentes porcentajes de BN (5, 10, 15 y 20 %) usados como refuerzo. El proceso de molienda fue interrumpido cada hora y media para prevenir un calentamiento excesivo.



Fig. II.4 Molino SPEX 8000M

## II.4 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS

Después de llevar a cabo el AM los polvos obtenidos de cada molienda se analizaron por diferentes técnicas para comprobar y corroborar las fases y aspectos microestructurales para cada una de las mezclas estudiadas. Se emplearon la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de barrido y de transmisión, cada una de las técnicas son mencionadas a continuación:

### II.4.1 DRX

Los polvos de partida FeAl, BN y las mezclas de FeAl+BN preparadas de acuerdo a la tabla II.3, se analizaron por medio de difracción de rayos-X para determinar las fases que se encuentran presentes y comprobar si son las deseadas y observar que no haya una formación de nuevas fases en el nanocompósito. La figura II.5 ilustra una imagen del difractómetro SIEMENS D5000, que trabaja con una radiación  $K\alpha$  de Cu ( $1.5406 \text{ \AA}$ ), colocando los polvos en un portamuestras de aluminio. Para una mejor colección de los rayos X difractados y dado que los tamaños de cristal que se derivan del proceso de molienda mecánica son nanométricos, fue utilizado un tiempo

por paso de 10 seg por cada 0.02°. Las muestras fueron corridas en un rango angular que va desde 10° hasta 120°.



Fig. II.5 Difractometro de rayos-X SIEMENS D5000

## II.4.2 MEB

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó para poder observar el tamaño y la morfología de las partículas de cada uno de los polvos obtenidos de cada molienda y ver la influencia del tiempo de molienda en cada una de las muestras, así como un análisis químico para observar qué elementos están presentes.

La figura II.6 muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido marca JEOL 6400, cuyo filamento es de emisión termoiónica que se mantuvo bajo una operación de 15 KeV. Este equipo tiene instalado un detector de EDS para análisis químico cuya sensibilidad es alrededor de 1000 ppm.



Fig. II.6 Microscopio electrónico de barrido JEOL 6400

### II.4.3 MET

El análisis por microscopía electrónica de transmisión se realizó para observar la estructura que se encuentra presente y así corroborar los resultados obtenidos por medio de DRX, la deformación de los planos que se encuentran presentes ya que es parte del objetivo del trabajo y saber si corresponden a los compuestos esperados, así como conocer el tamaño de cristal.

Se prepararon las muestras de los polvos a analizar colocándolos en alcohol, se sometieron a una agitación ultrasónica durante 1 min para homogenizar la solución y con ayuda de un tubo capilar se colocó una gota de la solución en una rejilla de cobre, solo se espera a que el alcohol se evapore y queda lista la muestra para ser analizada.

La figura II.7 ilustra una imagen del microscopio electrónico de transmisión que opera a un voltaje de 200 KeV cuya marca es Phillips

Tecnai F20, provisto de un filamento de emisión de campo cuya resolución nominal es de 0.21 nm.



Fig. II.7 Microscopio electrónico de transmisión Phillips Tecnai F20

#### II.4.4 DSC y TGA

El análisis por DSC y TGA se hace para conocer la temperatura a la cual el compuesto sufre un cambio de calor que implica en caso de ser exotérmico, una transformación de fase, es decir a la temperatura a la cual el compuesto cambia de una estructura a otra, o pasa a la fase líquida. Conocer esta última temperatura, es importante para elegir las condiciones de sinterización de los comprimidos a realizar y asegurar que ésta sea óptima. El Equipo trabaja a una velocidad de calentamiento de 10 °C por min y desde temperatura ambiente hasta 1250 °C. La figura II.8 muestra una fotografía del equipo DSC-TGA cuya marca es TA instruments modelo Q600.



Fig. II.8 DSC-TGA marca TA instruments Q600

## II.5 EXPERIMENTOS PREVIOS

Se realizaron previamente diferentes experimentos en las etapas de compactación y sinterización, con un material intermetálico cuya composición es  $\text{FeAl}_2$  que se encuentra cerca del  $\text{FeAl}$  en el diagrama de equilibrio. El uso de este último se debe a la mayor cantidad de material con el cual se contaba, previamente se había realizado una colada de 1 kg de  $\text{FeAl}_2$  que posteriormente se pulverizó por efectos de fragilización ambiental, de lo contrario el trabajo de molienda tendría que multiplicarse ya que el intermetálico de trabajo no sufre fragilización ambiental de la misma forma que el  $\text{FeAl}_2$ . Estos experimentos previos se realizaron con el fin de obtener los parámetros más óptimos de compactación y de sinterización para ser utilizados con los polvos del nanocompuesto.

### II.5.1 Compactación de polvos

En la tabla II.4 se muestran las variables utilizadas en este proceso, los gramos necesarios para formar los comprimidos, la presión de compactación de los polvos con ayuda de una Prensa Japonesa modelo NT-5H y un dado fabricado con esta intención mostrados en la figura (II.9), así como el tiempo de compactación.

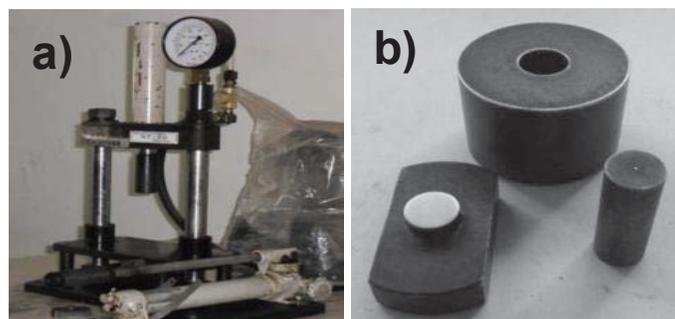


Fig. II.9 a) prensa japonesa y b) dado utilizado

Tabla II.4 Parámetros utilizados en los experimentos previos

N° de Muestra	Polvo (gramos)	Presión (MPa)	Tiempo (min)
1	2	30	1.5
2	2	35	1.5
3	2	40	1.5
4	2	40	2
5	2	40	2
6	2	40	2

Estos experimentos se realizaron con polvos prealeados. En la muestra 1, 2, 3, y 4 son sin moler y los polvos de la muestra 5 fueron molidos durante 2 horas y de la muestra 6 molidos durante 4 horas.

Con los resultados observados de los experimentos previos de compactación, se eligieron los parámetros óptimos para compactar los polvos del nanocompuesto.

### II.5.2 Sinterizado de comprimidos

Después de tener los parámetros para realizar la compactación del nanocompuesto, se realizaron otros experimentos para llevar a cabo la sinterización de los comprimidos y la optimización de las variables de sinterizado. Para este fin se utilizaron temperaturas relativamente cercanas a la temperatura de fusión, se varió el tiempo de sinterización, y se utilizaron diferentes arreglos para llevar a cabo este proceso, tales como el uso de un crisol de carbón (figura II.10a), un crisol de hierro (figura II.10b) y un soporte en el fondo del crisol de composición de hierro endurecido (figura II.13c). Para estos propósitos también se utilizó un horno Inductotherm 46100 mostrado en la figura II.11. La tabla II.5 muestra las condiciones de los experimentos realizados.

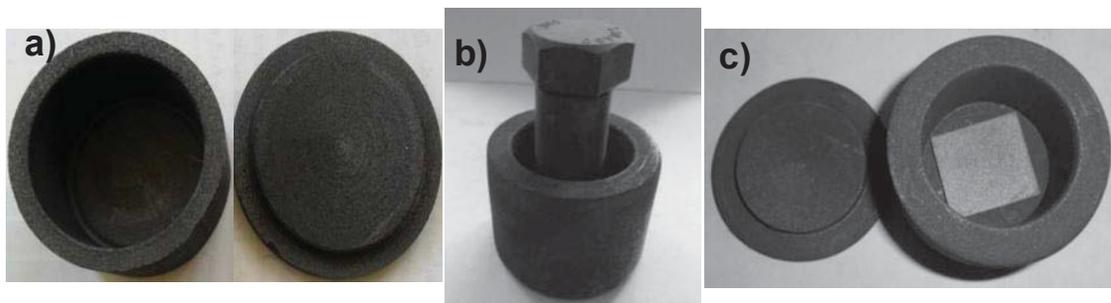


Fig. II.10 a) Crisol de carbón, b) crisol con tornillo y c) crisol con placa



Fig. II.11 Horno Inductotherm 46100 de sinterización y con la muestra

Tabla II.5 Condiciones de los experimentos realizados

N° de Muestra	Temperatura de sinterización (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Medios utilizados en la sinterización
1	900	15	Crisol
2	900	30	Crisol
3	800	20	Crisol
4	800	40	Crisol
5	900	40	Crisol y tornillo
6	900	40	Crisol y placa

Después de realizar la sinterización de las pastillas bajo estudio, se realizó un pulido de la superficie para observarlas mediante MEB si estas quedaron sinterizadas adecuadamente, aspectos como porosidad y continuidad en la superficie fueron observados en cada una de estas.

Los comprimidos 1, 2, 3 y 4 no quedaron bien sinterizados y debido a esto no fue posible desbastarlos de manera óptima ya que al desbastarlas se desintegraron. Los comprimidos 5 y 6 (figura II.12) tuvieron un mejor proceso de sinterización y un buen desbaste.

Obteniendo así los parámetros más óptimos para realizar la sinterización.



Fig. II.12 Pulido de los experimentos previos de los comprimidos.

## II.6 COMPACTACIÓN DEL NANOCOMPOSITO

Después de la realización de los experimentos previos, y conociendo los parámetros óptimos se prosiguió a compactar el nanocompósito obtenido en polvo bajo los siguientes parámetros: 2 gramos de polvo, una presión de 40 MPa aplicada por un tiempo de 2 min

La figura II.13 a-c, muestra la preparación de los polvos en el dado (a), la prensa hidráulica para el compactado marca Prensa Japonesa modelo NT-5H la cual cuenta con una carga de hasta 5 ton que equivalen a 70 MPa (b) y finalmente, la forma de la pastilla después del proceso de compactación (c).

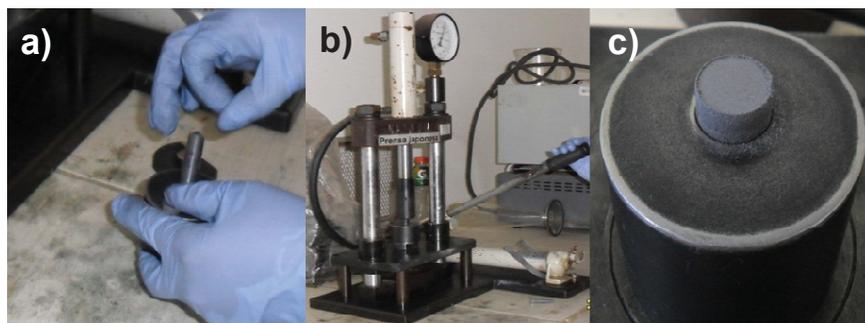


Fig. II.13 a) preparación de los polvos en el dado, b) Prensa Japonesa modelo NT-5H y pastilla después del proceso de Compactado

## II.7 EVALUACION DE LOS NANOCOMPOSITO

Teniendo los comprimidos se prosiguió a realizar la sinterización con los parámetros de los experimentos previos en los que se observó una mejor obtención de las pastillas ya sinterizadas, los cuales son: una temperatura de sinterización de 900 °C durante 40 min, utilizando un crisol y una placa como medios en la sinterización.

### II.7.1 DRX

Se analizaron por medio de DRX los comprimidos sinterizados del nanocomposito para determinar nuevamente las fases que se encuentran presentes y corroborar si son las deseadas y ver que no haya formación de nuevas fases, y de manera indirecta mediante los picos ver si el tamaño de cristal aumento.

### II.7.2 MEB

Cada uno de los comprimidos fue observado mediante MEB después de llevar a cabo la sinterización, esto con el fin de observar la superficie después del proceso, la cual, se espera sea uniforme, sin porosidades para determinar el grado de sinterización. El equipo utilizado fue el mismo descrito en la sección II.4.

## I.8 ENSAYO DE MICRODUREZA

Para llevar a cabo la microdureza primeramente se pulieron las pastillas sinterizadas (Figura II.14) con lijas de carburo de silicio comenzando con la número 80 y aumentando el número sucesivamente concluyendo en la número 2000.

Posteriormente se procedió a realizar el análisis de microdureza, el cual se llevo a cabo en un microdurometro Mitutoyo Video Line Micrometer VL-101 instalado en el Instituto Tecnológico de Morelia (Fig. II.15) con una carga de 50 g y realizando 8 indentaciones en cada una de las pastillas tal y como se muestra en la fig. II.16.

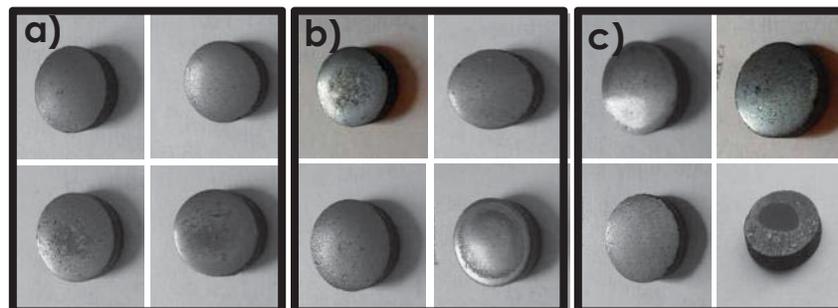


Fig. II.14 Comprimidos pulidos, molidos durante a) 10, b) 20 y c) 30 hrs.



Fig. II.15 Microdurometro



Fig. II.16 Indentaciones realizadas en cada pastilla.

# **CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### III.1 ATRICIÓN MECÁNICA DE Fe, Al Y BN

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de los polvos obtenidos durante la molienda mecánica de los compuestos intermetálico FeAl y cerámico BN, para la formación del nanocomposito. Se estudia la estructura obtenida mediante difracción de rayos X, la forma, tamaño, morfología y contaminación de los polvos mediante la microscopia electrónica de barrido y la comprobación y distribución de la estructura a nivel atómico mediante imágenes de alta resolución.

#### III.1.1 DRX

La figura III.1 presenta los patrones de difracción de rayos-X (DRX). En la parte superior se muestra el patrón de la mezcla de los elementos puros Fe y Al junto con los polvos que pertenecen al compuesto de BN, en la que aparecen los picos cuyos índices de Miller son (110), (200) y (211) de la estructura bcc del Fe ( $a=2.867 \text{ \AA}$ ), también se observan las reflexiones (111), (200), (220), (311) y (222) de la estructura fcc del Al ( $a=0.408 \text{ nm}$ ) y finalmente los planos (002) y (102) de la estructura hexagonal del BN. Este patrón se realizó para tomarlo como referencia con respecto a las muestras molidas. En esta figura también se muestran los patrones de DRX del BN molido durante 10 y 30 hrs., en donde se puede notar en primer lugar, la presencia de la estructura hexagonal del BN cuyos picos se ensanchan como consecuencia de la reducción del tamaño de cristal, habiendo una reducción proporcional al tiempo del proceso, en segundo lugar, se nota que una fracción del BN se transforma parcialmente a una fase de B tetragonal cuyos parámetros de red son  $a=0.879 \text{ nm}$  y  $c=0.508 \text{ nm}$ . A pesar de que esta transformación es evidente con la molienda, se consideró que durante la molienda con los elementos puros el sistema de

molienda puede cambiar ocupándose la energía del proceso en la formación del intermetálico. En todo caso la cantidad de fase transformada es menor comparada con la fase tetragonal y su influencia se considera puede ser menor. El último de estos patrones corresponde al intermetálico FeAl obtenido después de la molienda mecánica durante 8 hrs., cabe mencionar que el tiempo de molienda aquí empleado es superior al utilizado por previos autores obteniendo el mismo intermetálico FeAl de estructura bcc (110)<sup>[4, 68-69]</sup> en este patrón se aprecia la ausencia de las super reflexiones principalmente la (100) lo que sugiere la obtención de un intermetálico altamente desordenado.

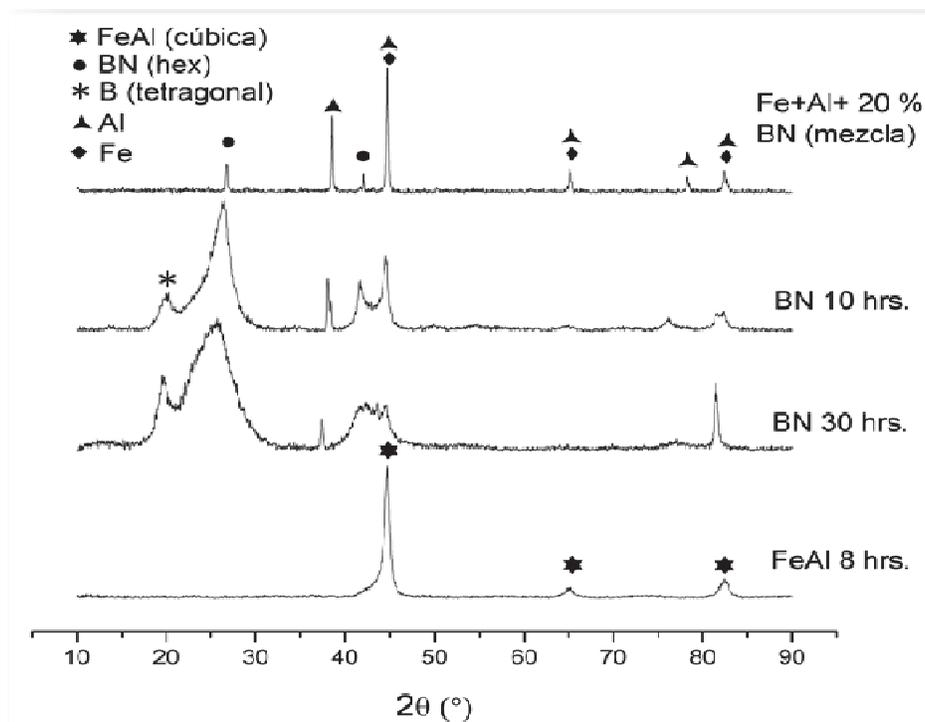


Fig. III.1 Patrón de DRX de los materiales de partida BN y FeAl con diferentes tiempos de molienda.

Estos resultados son comparados con los obtenidos por Esparza y Co<sup>[4]</sup>., donde ellos a 6 hrs. de molienda obtienen el intermetálico FeAl y a su vez obtienen una reducción del tamaño de cristal entre 20 y 40 nm, el cual se observa que disminuye al mismo tiempo que la intensidad del pico principal disminuye.

Comparando los actuales resultados con los obtenidos por Esparza se encuentra que el intermetálico FeAl fue obtenido a 8 hrs., de molienda. Se observa que el tamaño de cristal fue menor (12 nm) en comparación a aquellos resultados, esto se atribuye a la diferencia en los parámetros de molienda empleados en cada uno de estos trabajos.

En la figura III.2, se ilustran los difractogramas obtenidos para las diferentes condiciones de molienda a) 10, b) 20, c) 30 horas, cada uno de estos tiempos con la adición de 5, 10, 15 y 20 % de BN. Independientemente del tiempo de molienda se observa en esos patrones, primordialmente la formación del intermetálico FeAl, que constituye la fase matriz de interés en el material nanocompuesto. Se debe recordar que la estructura del intermetálico formado es de tipo bcc.

Una característica importante que se debe señalar de todos los patrones de difracción es la clara ausencia de la reflexión (100) la cual debe presentar una intensidad similar a la reflexión (200). Este resultado sugiere que el compuesto intermetálico se obtiene con un alto grado de desorden, tal y como pasa cuando es sintetizado sin adiciones del material de refuerzo, lo cual indica que la presencia del material cerámico no modifica apreciablemente las condiciones de molienda de ese material.

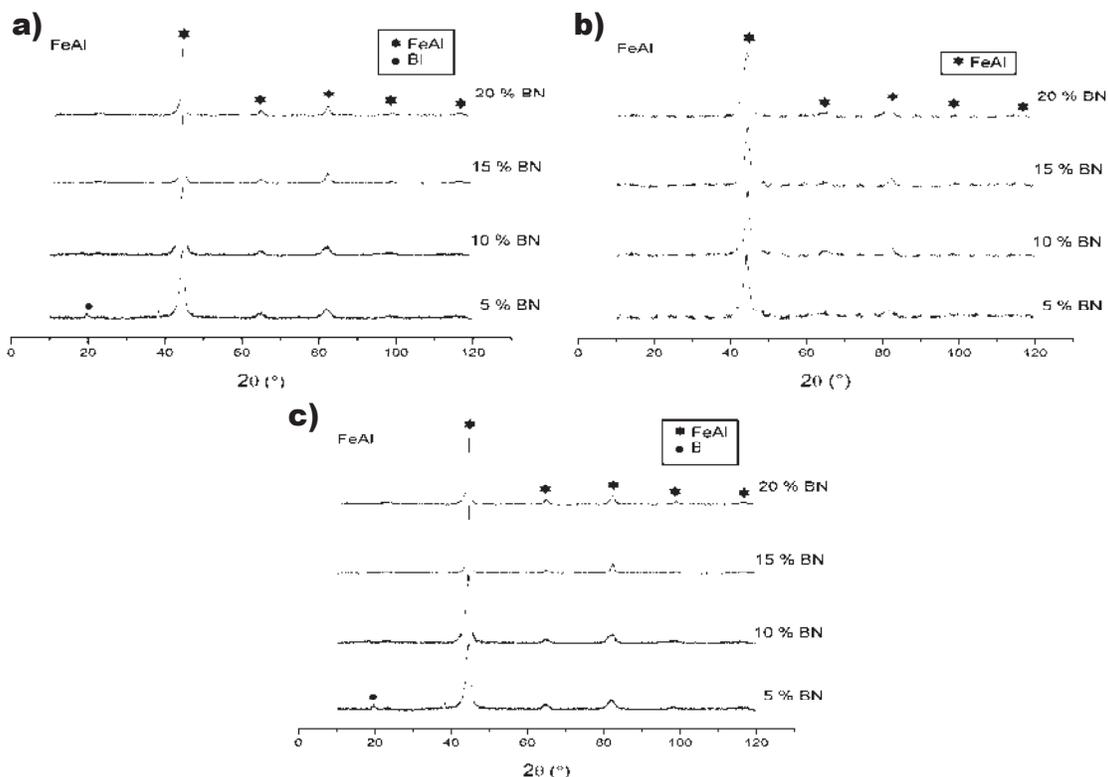


Fig. III.2 Nanocompósito molidos durante a) 10, b) 20 y c) 30 hrs con diferentes porcentajes de refuerzo

Por otro lado, con excepción de las muestras con 5 % de BN los picos del material de refuerzo no se presentan para cada tiempo de molienda, lo que sugiere una reducción del tamaño de cristal posiblemente al nivel nanométrico esto por el ancho que presentan los picos.

En esta figura también se aprecia que, en la medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo e independientemente del tiempo de molienda, el semi ancho observado de los picos de difracción (principalmente para la reflexión (110) se incrementa sugiriendo una disminución en el tamaño de cristal y un incremento en los esfuerzos internos de la red.

En los patrones anteriores predominan los picos del intermetálico debido a que es la fase matriz y que se encuentra en mayor cantidad, esto es corroborado con trabajos que presentan la misma tendencia como en el de M. Krasnowski\*, T. Kulik<sup>[68]</sup>, en donde ellos utilizan una compactación en caliente para formar el nanocomposito. Obtienen el intermetálico después de realizan una molienda de 35 horas, y muestran los patrones obtenidos observándose los picos del intermetálico más intensos al igual que los patrones de difracción obtenidos en este trabajo, y obtienen una solución solida del intermetálico y el cerámico, del cual utilizan 50, 30 y 10 % como refuerzo, realizan la compresión en caliente (1000°C) para formar el nanocomposito y es apreciable el cambio en la anchura de los picos, los cuales después del compactado son más estrechos, siendo más estrechos que los aquí presentados, esto indica un aumento en el tamaño de cristal obteniendo un promedio final de 20 nm a diferencia del obtenido en este trabajo en donde el tamaño de cristal después del sinterizado pasa de un promedio aproximado de 10 nm a uno por encima de los 100 nm.

Los mismos autores obtienen un nanocompuesto de FeAl-TiN<sup>[69]</sup> a un tiempo de 30 horas de molienda mecánica mostrando la misma tendencia, en la que predominan los picos del intermetálico de acuerdo al trabajo aquí presentado y de acuerdo al trabajo anteriormente mencionado donde es comprobable que los picos de la fase matriz son los predominantes en los nanocompuestos. Realizaron compactación en caliente con dos temperaturas diferentes de 750 y 950°C y nuevamente se logró observar que los picos fueron más angostos, esto después de proceso de compactación y debido al aumento del tamaño de cristal, en este caso cuyos valores fueron entre 5 y 30 nm.

La figura III.3 muestra las gráficas de análisis calorimétrico diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) efectuados; a los polvos de Fe y Al sin moler cuya grafica corresponde al inciso a) en la parte inferior y a los polvos de FeAl molido mecánicamente durante 8 horas (gráfica presentada en la parte superior). La gráfica inferior muestra un pico de carácter endotérmico que aparece aproximadamente a 650 °C y que se asocia con el calor latente a la típica temperatura de fusión del Al, posteriormente se encuentra un pico de transición exotérmica a la temperatura aproximada de 1300 °C que sugiere una de las transición alotrópicas del Fe. Estos resultados en ninguna forma son sorprendidos únicamente fueron realizados para propósitos de comparación con la muestra molida por 8 horas, en la que ningún pico de transición es observado, indicando la ausencia de los materiales elementales y únicamente la aleación mecánica formada como consecuencia de la molienda mecánica de alta energía. Por tal, estos resultados confirman los obtenidos por DRX.

El inciso III.3b, corresponde a los polvos de BN molidos para diferentes tiempos de molienda (10 y 30 hrs.) y su comparación con el material de partida (gráfica inferior). Independientemente de las condiciones en las que fuera realizado el análisis ningún cambio calorimétrico o termogravimétrico se observa, empero, la pendiente correspondiente a la sinterización de los polvos se modifica desplazándose hacia la izquierda como función del tiempo de molienda. Esto indica que con el tiempo del proceso y consecuentemente la reducción en el tamaño de cristal, tanto la temperatura de sinterización como el punto de fusión disminuyen en el material. El análisis de estas gráficas permite utilizarlas como referencia, con la mezcla de materiales molida mecánicamente para obtener el nano-compuesto.

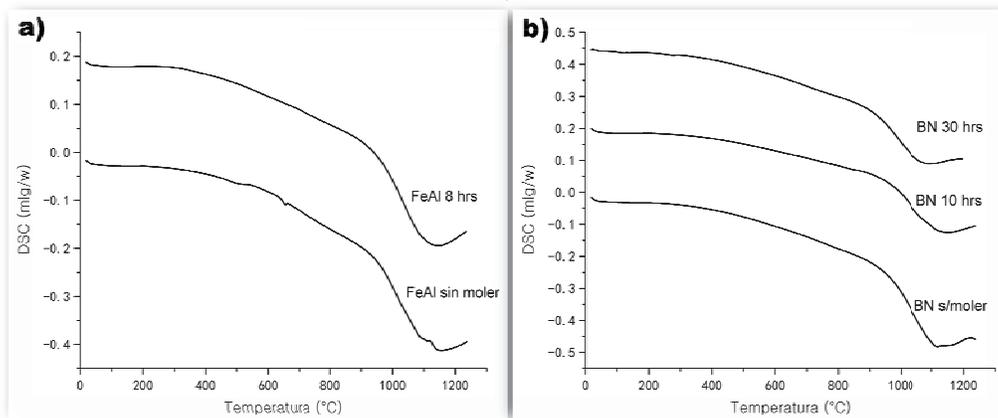


Fig. III.3 Gráficas del análisis DSC-TGA de los materiales de partida a) FeAl y b) BN, molidos y sin moler.

Los análisis de DSC-TGA efectuados a las diferentes mezclas de polvos, para la formación del material nano-compuesto, son ilustrados en la figura III.4, en donde, se presentan las gráficas para las diferentes adiciones de BN, que corresponden a dos tiempos de molienda 10 y 20 horas presentados en los incisos; a) y b) respectivamente.

En general el comportamiento térmico de los polvos mixtos molidos es muy similar, excepto para la muestra con una adición de 15 % de BN y 10 hrs., en donde un pico exotérmico se observa y que puede ser atribuido a la humedad adsorbida por los polvos durante su cuidado. También puede ser notado con el incremento en el porcentaje de BN, un ligero desplazamiento de las curvas hacia la derecha observado en su punto de inflexión, este comportamiento se atribuye a la reducción en el tamaño de cristal y al efecto de la molienda en cada uno de los sistemas empleados.

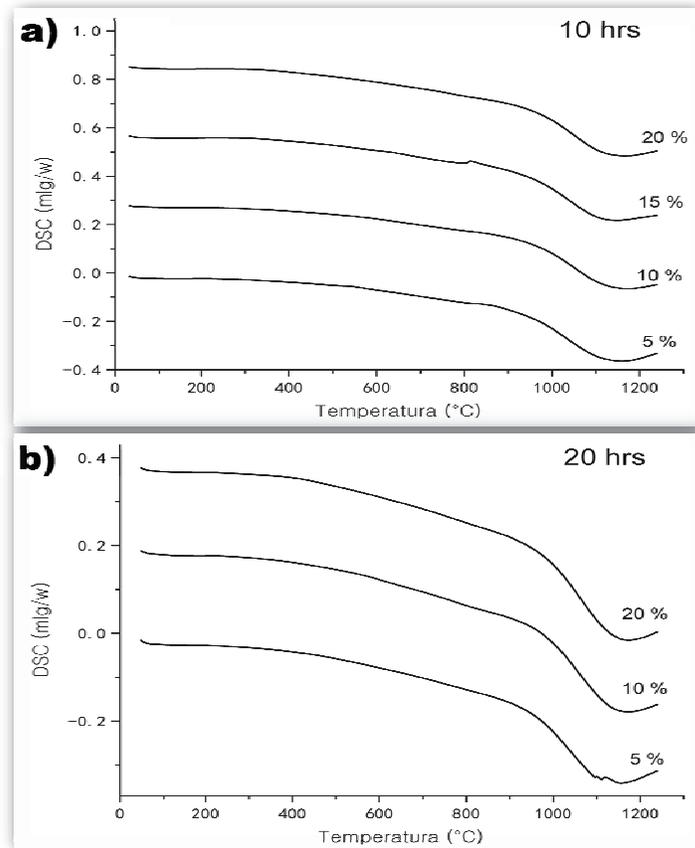


Fig. III.4 Gráficas del análisis DSC-TGA de los nanocompuestos con 5, 10, 15 y 20 % de BN molidos durante 10 y 20 hrs.

La figura III.5 muestra la curva del tamaño de cristal de los polvos con respecto al porcentaje adicionado del BN al Intermetálico. En los extremos de la gráfica se ubican los tamaños de cristal para los compuestos por separado. Estas mediciones fueron realizadas a través de la técnica de Debye-Scherrer, colectando los datos a la altura media del pico (FWHM), de acuerdo a la ecuación:

$$TC = \frac{0.9 \times \lambda}{FMHW \times \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

En donde,  $\theta$ , corresponde al ángulo de difracción para ese pico en radianes, FWHM es el semi-ancho del mismo y  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada, en este caso la de Cu 1.5406 Å.

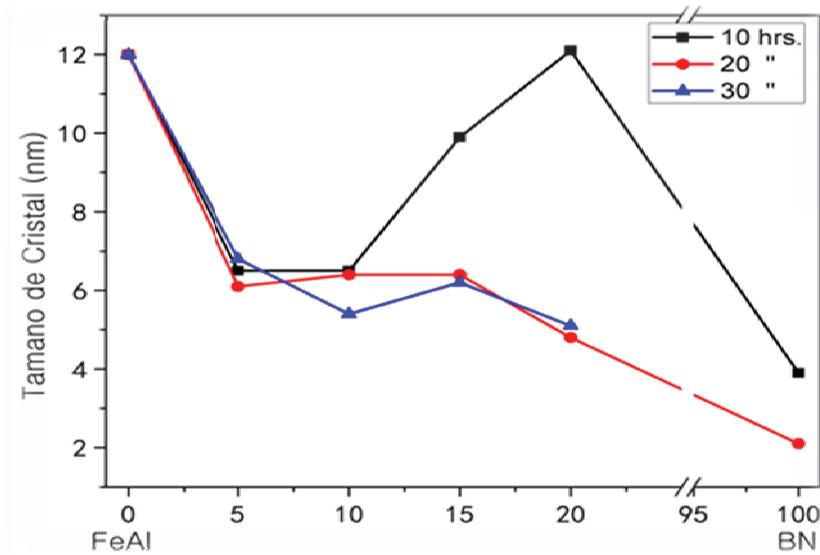


Fig. III.5 Tamaño de cristal de las muestras con diferentes porcentajes de BN molidos durante 10, 20 y 30 hrs.

Puede notarse que el tamaño de cristal para FeAl 8 hr (12 nm) alcanza estrictamente el tamaño nanométrico, siendo este ligeramente mayor que para el BN molido por 10 hr (4 nm), lo que es un dato razonable considerando la diferencia en el enlace de ambos materiales, en donde el covalente es más frágil que el enlace metálico que permite gastar la energía suministrada en deformación del material. Está bien documentado que la molienda mecánica es una técnica específica para disminuir el tamaño de cristal, de esta forma una de las ventajas del material aquí fabricado, por esta técnica de metalurgia de polvos, es la posibilidad de contar con tamaños de cristal en dicha escala. En cuanto a los materiales

nanocompositos formados, se aprecia que el tamaño de cristal en el intermetálico disminuye con la presencia del BN y con el incremento en el porcentaje de refuerzo, excepto para 10 hrs. de molienda, alcanzando valores de aproximadamente 50 nm, un poco por encima del tamaño que obtuvo ESPARZA y Co.<sup>[4]</sup> con tamaños aproximadamente entre 20 y 40 nm del intermetálico sin adiciones. Estos resultados sugieren que la energía suministrada al sistema para cualquier concentración del material de refuerzo agregada, se emplea en la reducción del tamaño de cristal de FeAl, sin embargo, en la medida que el % de BN se incrementa, el tamaño de cristal de FeAl tiende a disminuir. Así la presencia del BN en el sistema de molienda modifica las condiciones estructurales del nanocompuesto, influyendo en la reducción del tamaño de cristal.

### III.1.2 MEB

La figura III.6 ilustra las micrografías obtenidas por MEB de; a) Fe+Al sin moler, b) Intermetálico FeAl molido 8 h, c) BN molido 10 h, y d) BN molido 30h. La diferencia entre la morfología de los polvos antes y después de la molienda es muy clara solo con observar los tamaños de las partículas, con promedios aproximados de a) 14, b) 6.6, c) 7.8 y d) 4.2  $\mu\text{m}$ , lo que sugiere la formación del intermetálico el cual siendo un material frágil, predomina la fractura de los polvos, tal es así, que el material cerámico (frágil) independientemente del tiempo de molienda presenta tamaños de partícula aun menores.

Estos resultados, obtenidos entre el intermetálico FeAl y el BN, coinciden en alguna forma con los obtenidos acerca del tamaño de cristal obtenidos mediante DRX, en donde se menciona que los polvos correspondientes al cerámico tuvieron una mayor reducción del mismo, explicándose esto con una mayor reducción efectiva del tamaño de partícula, lo que permite reducir de igual forma el tamaño de cristal, asimismo, se observa que una mayor reducción en el tamaño de partícula puede provenir, de las características estructurales de ambos materiales siendo en principio el BN un material cerámico, también se presupone que este sea más frágil que el intermetálico generando la molienda, una reducción mayor en el tamaño de la partícula.

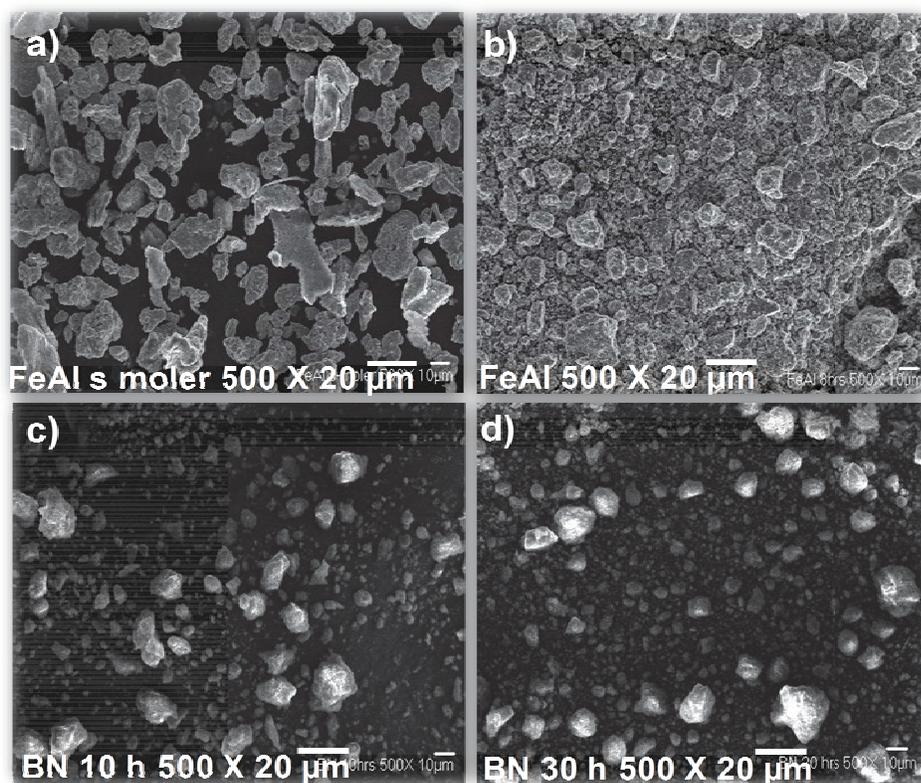


Fig. III.6 Micrografías de MEB a) Intermetálico FeAl sin moler, b) Intermetálico FeAl molido 8 h, c) BN molido 10 h, y d) BN molido 30h.

Cuando se compara la morfología de los polvos entre FeAl y FeAl + BN (figura III.7), se encuentra que existe una pequeña reducción en el tamaño de partícula en la última composición, la cual es ligeramente perceptible. Este comportamiento es obvio, desde el punto de vista de la teoría de la molienda mecánica, ya que el intermetálico siendo un material frágil disminuye de por sí su tamaño de partícula y cuando se le dispersan partículas cerámicas aún más frágiles, debe haber una mayor reducción en el tamaño de las partículas intermetálicas. Las partículas más duras tenderán a incrustarse en las partículas menos duras, lo que incrementa la dureza del material dúctil con el trabajado en frío conllevando a una mayor reducción del tamaño del cristal.

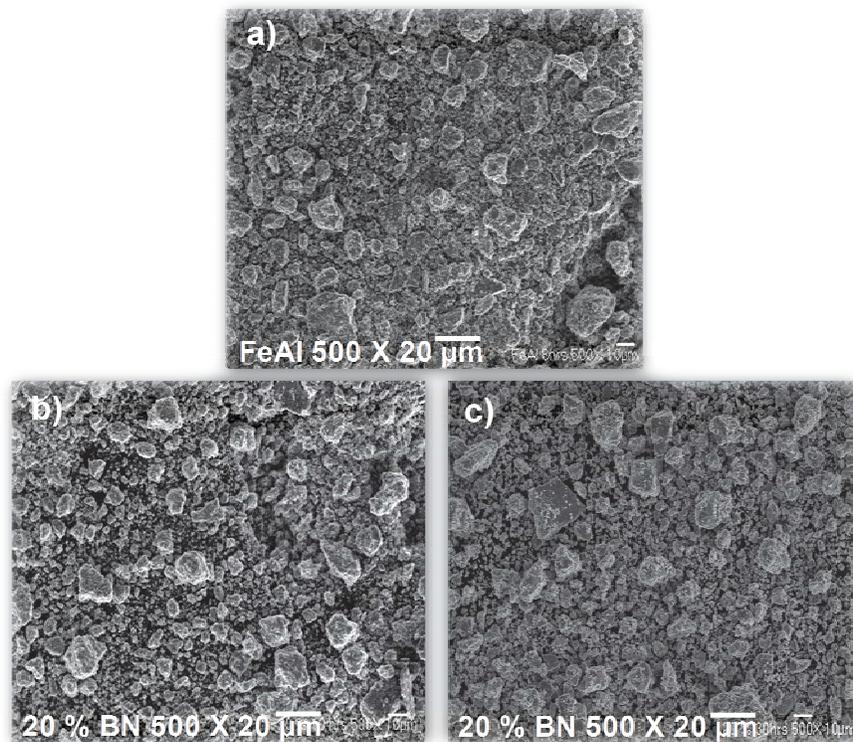


Fig. III.7 Micrografías de MEB a) FeAl molido por 8 h, b) 20 % de BN molido por 10 h, c) 20 % de BN molido por 30 h.

La figura III.8 muestra los resultados obtenidos mediante espectroscopía de energía dispersa (por sus siglas en inglés EDS), para las muestras: a) sin adiciones, b) 10 hrs, c) 20 hrs, y d) 30 hrs de molienda para un contenido de 20 % de BN en FeAl.

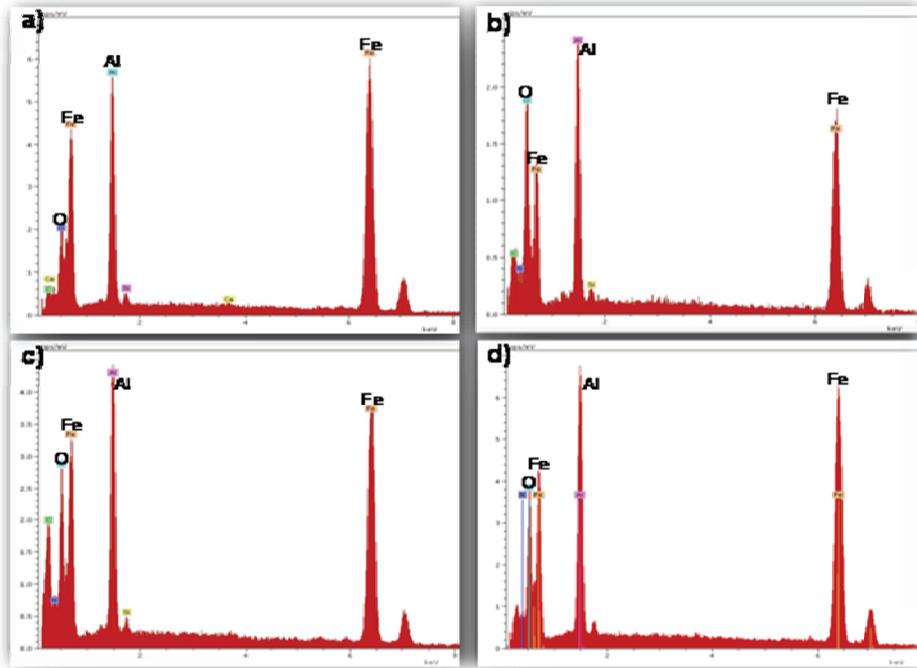


Fig. III.8 Análisis químico por EDS a) sin adiciones, b) 10 hrs, c) 20 hrs, y d) 30 hrs de molienda para un contenido de 20 % de BN en FeAl.

En los espectrogramas se observan picos principalmente correspondientes a los elementos de partida (Fe y Al), también se observan picos de O, Si y C. Los picos del elemento O aunque aparecen no están relacionados al tiempo de proceso, de esta forma, no se puede indicar que hay una contaminación gradual con el tiempo. Los picos de C corresponden a la cinta del mismo material utilizada tanto para asegurar la conductividad de los polvos como para la disposición de los mismos en la cámara de observación. El pico relacionado a la presencia de Si,

sorprende a este autor, ya que la pureza de los polvos elementales de partida, está por arriba del 99.6 % (Al 99.6 % y Fe 99.9%) el contenedor y medios de molienda utilizados siendo de acero endurecido no tienen la posibilidad de generar contaminación de este elemento.

Se observa en el análisis químico un ligero incremento en la intensidad del pico de hierro gradualmente con el incremento del tiempo de molienda. Esto solo puede ser debido a una contaminación preferente de este elemento, muy posiblemente debida a los medios de molienda. Es importante considerar que fracciones de Fe contaminantes son factibles de disolverse en la estructura del FeAl, esto de acuerdo al diagrama de fase de este sistema de aleación, además de que la propia molienda de bolas incrementa la solubilidad de los elementos bajo estudio. Debido a que los patrones de DRX no muestran picos que sugieran la transición de fase intermetálica, se afirma, la solubilidad del Fe en la estructura de FeAl. Esta sería la razón por la cual la contaminación de hierro se vuelve preferente.

La figura III.9 corresponde a imágenes obtenidas por MEB para las siguientes muestras: a) Intermetálico FeAl molido por 8 hrs., b) FeAl + 5% BN, c) FeAl + 10% BN, d) FeAl + 15% BN e) FeAl + 20 %, todas estas muestras molidas durante 20 hrs. Como se puede apreciar claramente en la medida que aumenta la cantidad de partículas de refuerzo se obtiene una reducción aproximadamente de entre 14 $\mu$ m y 3nm. De la misma manera se puede notar, que la distribución de partícula se vuelve más estrecha y el tamaño del aglomerado disminuye. Estos resultados coinciden muy aproximadamente con la reducción del tamaño de cristal obtenido mediante DRX. Desde el punto de vista de las teorías de la molienda mecánica de materiales, se puede expresar que estos resultados coinciden fácilmente con esas teorías<sup>[7]</sup>, ya que a medida que se muele un material

frágil, se obtiene una reducción efectiva en el tamaño de partícula llegando hasta 3nm aproximadamente en la muestra con 20% de refuerzo.

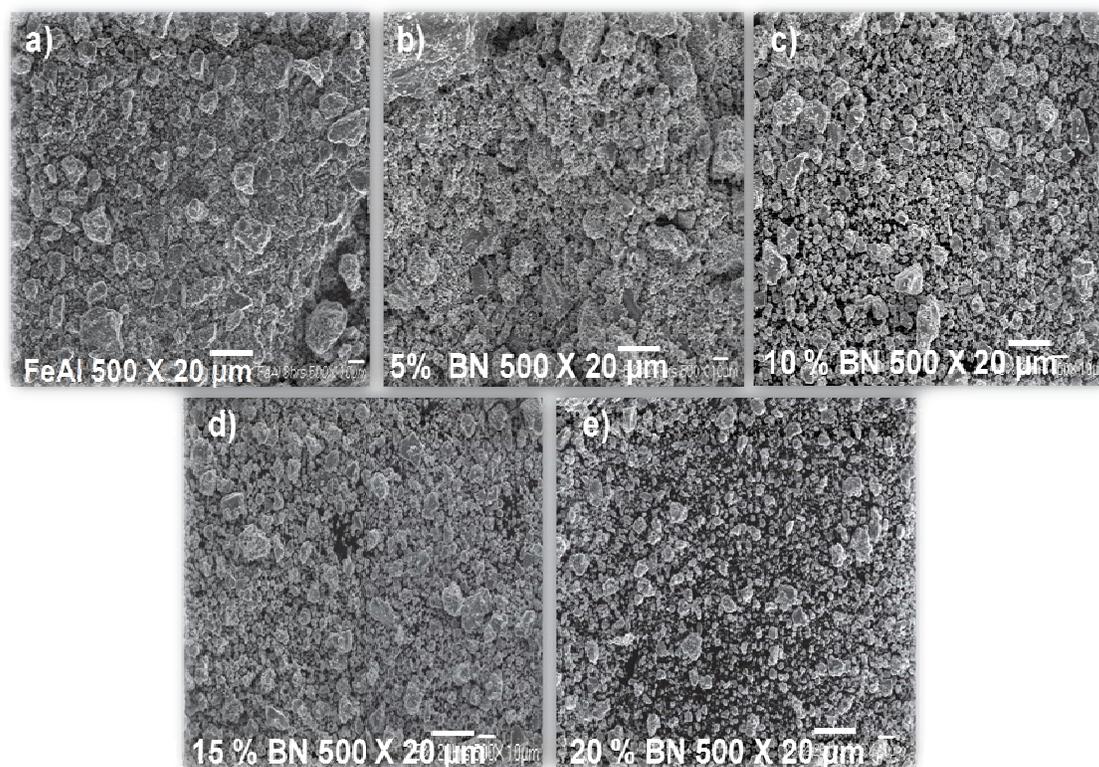


Fig. III.9 Micrografías de a) Intermetálico FeAl molido 8 hrs., el nanocompuesto con diferentes porcentajes de refuerzo b)5, c) 10, d) 15 y e)20 % de BN molidos durante 20 hrs.

Estos resultados también podrían afectar la densificación del material, en principio, para las condiciones experimentales del último de estos incisos se podría esperar una mejor compactación del material y mejoramiento en las propiedades del mismo, debido a que los tamaños de partícula son más pequeños y no son tan homogéneos, situación que será comentada en el análisis de los compactos.

Con respecto a la variación del tamaño de partícula como función del tiempo de molienda y para cada uno de los porcentajes de refuerzo agregados, las figuras III.10, III.11, III.12 y III.13, muestran las micrografías registradas mediante MEB.

En la primera de estas (Figura III.10) se observa que cuando se adicionó un 5 % de BN no se presenta una variación apreciable en los tamaños de partícula con el tiempo de molienda. Los polvos presentan los tamaños más grandes en comparación a las demás muestras, teniendo un tamaño de aglomerado mayor a  $20\ \mu\text{m}$ , esto es una clara señal, que domina la unión entre las partículas, tal vez controlada por la cantidad del intermetálico que aunque es un material frágil, es el menos frágil en comparación al BN.

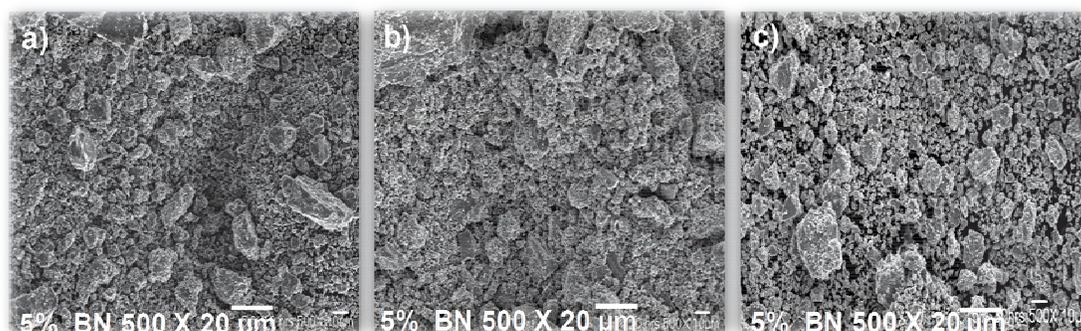


Fig. III.10 Micrografías de FeAl + 5 % BN molidos por a) 10, b) 20 y c) 30 hrs.

Para 10 % de BN adicionado (Figura III.11), se observa que los polvos presentan una evidente tendencia a la disminución de tamaño, aunque comparando 20 y 30 hrs, se encuentra que para este último tiempo se observan partículas ligeramente más grandes y con un número escasamente superior de aglomerados. Esta circunstancia puede ser debida a que, según las teorías de la molienda mecánica, para tamaños tan pequeños de partículas, como las que se observan de la muestra a 30

horas y aunque las partículas sean frágiles, comienzan a comportarse como si fueran dúctiles, y consecuentemente se unen.

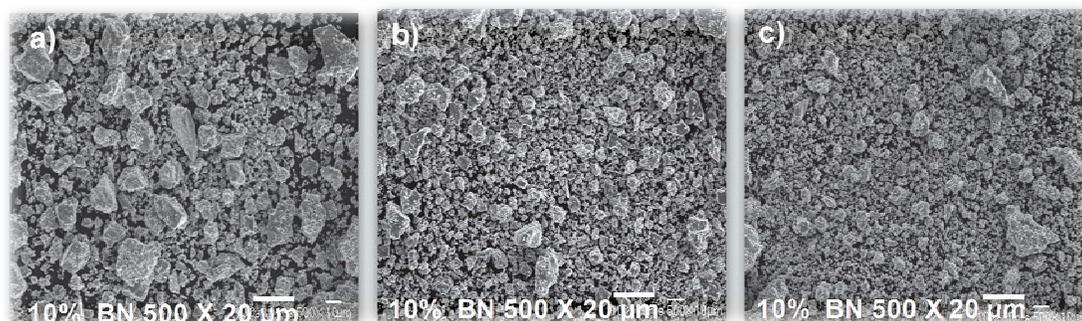


Fig. III.11 Micrografías de FeAl + 10 % BN molidos por a) 10, b) 20 y c) 30 hrs.

Este mismo comportamiento de las partículas puede ser confirmado mediante la observación de las figuras III.12 y III.13, las que corresponden a 15 y 20 % de BN, respectivamente y en donde se aprecia en general que las partículas reducen su tamaño con el tiempo de molienda, empero, cuando alcanzan 30 horas, comienzan a re-unirse formando aglomerados un poco más grandes que a 20 horas y en mayor cantidad.

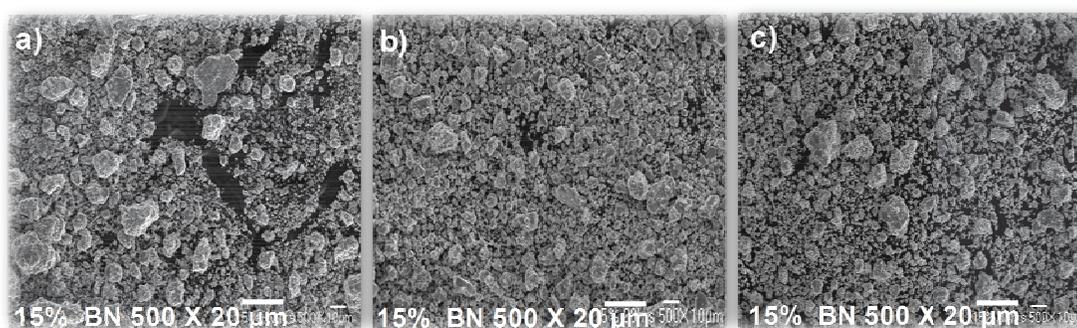


Fig. III.12 Micrografías de FeAl + 15 % BN molidos por a) 10, b) 20 y c) 30 hrs

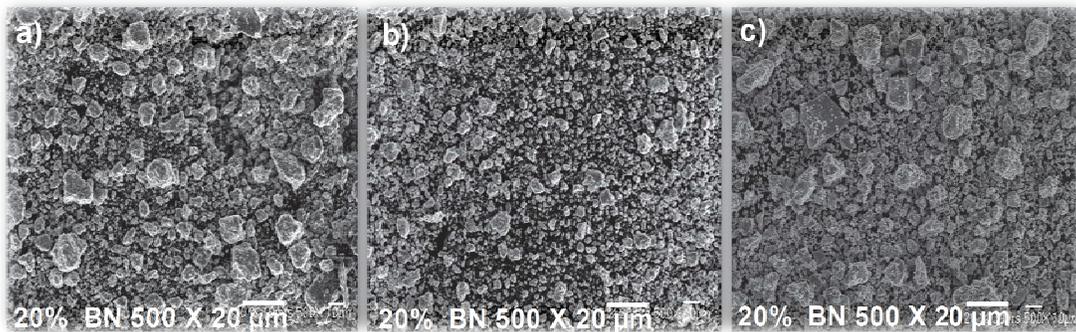


Fig. III.13 Micrografías de FeAl + 20 % BN molidos por a) 10, b) 20 y c) 30 hrs.

Como resultado de estos estudios se puede señalar que para esta mezcla de materiales conformados en forma de nanocomposito, las mejores condiciones de molienda de bolas para su posterior compactación son a 20 horas de proceso, justo en donde las partículas son más pequeñas y la cantidad de aglomerados es menor entre todas las condiciones de esta variable.

En referencia a los análisis químicos efectuados a los polvos por EDS, la figura III.14, ilustra el espectrograma obtenido para la muestra del intermetálico FeAl molido 8 hrs. (a), la cual es utilizada como referencia, y el nanocompuesto con diferentes porcentajes de refuerzo de acuerdo a lo siguiente; el inciso b) corresponde a 5% BN, c)10% BN, d)15% BN y finalmente el inciso e) al 20 % de BN todas las muestras molidas para 30 hrs, que representa el tiempo más grande utilizado en el presente trabajo.

Como se puede observar en todas estas muestras aparecen los picos de los elementos principales como el Fe y el Al, aunque también se observan, picos de O y pequeños picos de Si.

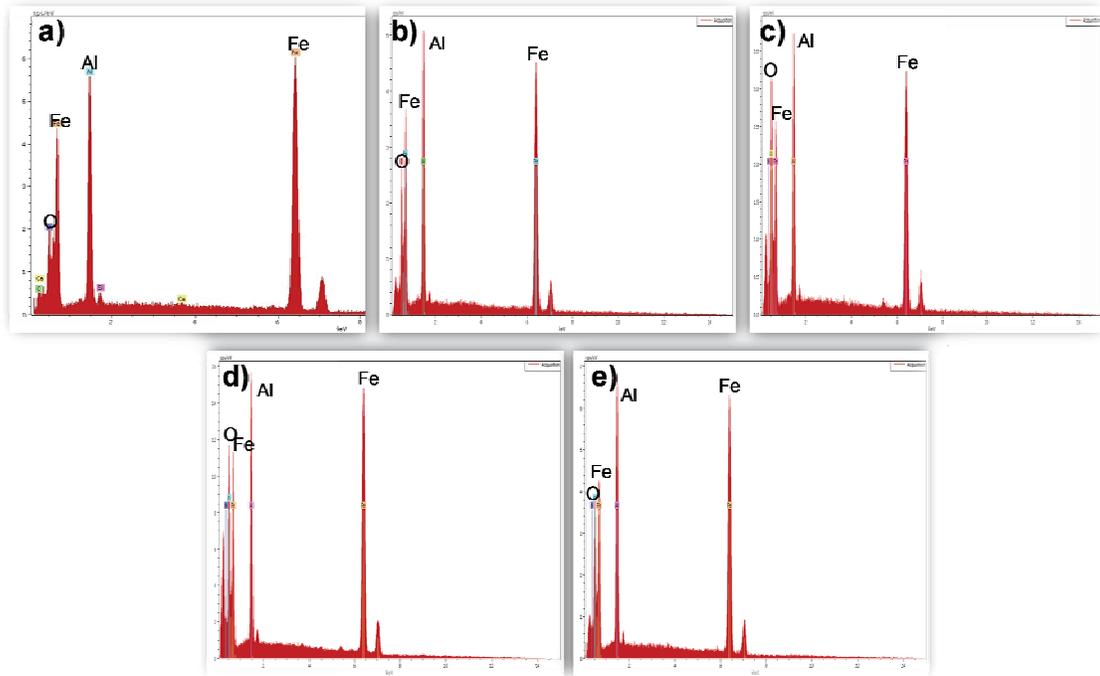


Fig. III.14 Análisis químico por EDS, a) Intermetálico FeAl molido 8 hrs., el nanocompuesto con diferentes porcentajes de refuerzo b)5, c)10, d)15 y e) 20 % de BN molidos 30 hrs.

Justamente se exponen los resultados para las condiciones más extremas de molienda (30 hrs), tanto para evaluar la tendencia de la contaminación de los polvos por parte del contenedor y medios de molienda, así como de la atmósfera de trabajo. Como se podrá notar, por la comparación de los diferentes picos referentes al O en las muestras, no se puede dar una correlación entre la intensidad del pico de oxígeno y el tiempo de proceso.

Aunque se sabe ampliamente que los intermetálicos y cualquier aleación de aluminio presentan una buena resistencia a la oxidación, dada la formación de una capa superficial nanométrica de alúmina impenetrable al oxígeno, el incremento en el área superficial del proceso podría conllevar al incremento de la oxidación del material, sin embargo, como se aprecia no existe una correlación entre este elemento y el tiempo de proceso.

En referencia a la contaminación proveniente de los medios de molienda, esta puede determinarse al menos cualitativamente, a partir de la observación de las intensidades de los picos tanto de Al como de Fe, como se podrá apreciar de los incisos (b) y (c), en estos la intensidad de ambos elementos tiene aproximadamente la misma relación, mientras que en (d) y (e) la relación cambia, se aprecia ahora que el pico de Fe es más intenso relativamente al del Al, indicando una pequeña contaminación de los medios a partir de 15 % de BN adicionado. Esto puede deberse a que inicialmente este material siendo un cerámico, es más duro enfrente de los polvos de FeAl lo que puede llevar al desgaste por abrasión de las bolas y consecuentemente un incremento en el contenido de fierro. Como fue previamente señalado, esta contaminación es preferente debido a la composición del material bajo estudio y que de acuerdo al diagrama de fase, pequeñas adiciones de este elemento puede disolverse en la estructura del FeAl.

### **III.1.3. MET**

Con el propósito de comparar la estructura obtenida en forma individual entre FeAl y BN sin moler y el material ya molido, se obtuvieron imágenes por la técnica de alta resolución en MET de ambos materiales de partida.

La figura III.15 muestra la micrografía correspondiente al intermetálico en donde se puede apreciar que el espaciamiento inter-lineal corresponde a la distancia 0.206 nm que pertenece a los planos (110) de la estructura BCC de ese material, es importante señalar que los planos del material se observan perfectamente paralelos, en comparación a los planos que se pueden apreciar del nitruro de boro, como puede ser observado de la figura III.16. En esta figura, se aprecian las distancias 0.32 nm correspondientes a los planos (002) del BN, en donde los planos tienen una deformación evidente y característica la que únicamente se presenta, cuando el tamaño de cristal se encuentra del orden nanométrico.

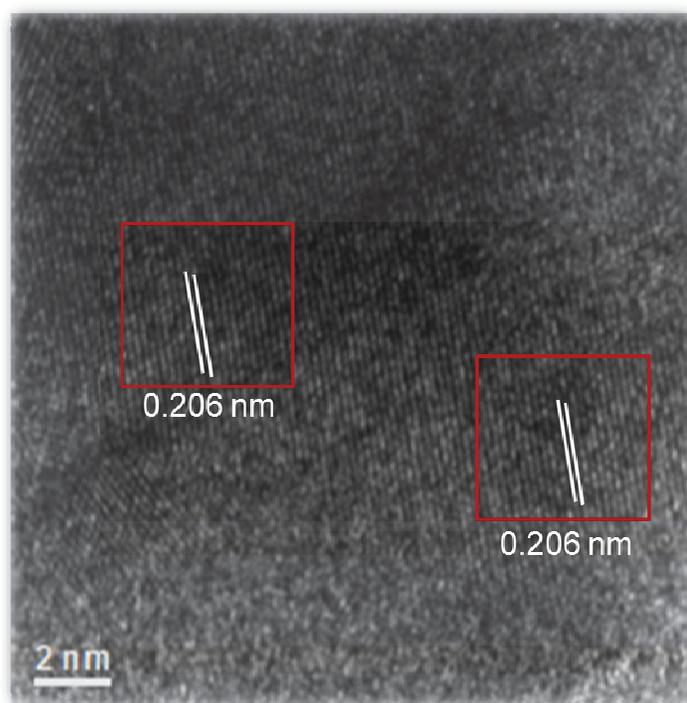


Fig. III.15 Micrografía de alta resolución correspondiente al intermetálico FeAl

Esparza y Co<sup>[4]</sup>. reportaron una imagen de alta resolución del intermetálico FeAl en la cual se observa un espaciamiento interlineal igual al que se obtuvo en este trabajo, lo que nos indica la obtención de la fase matriz.

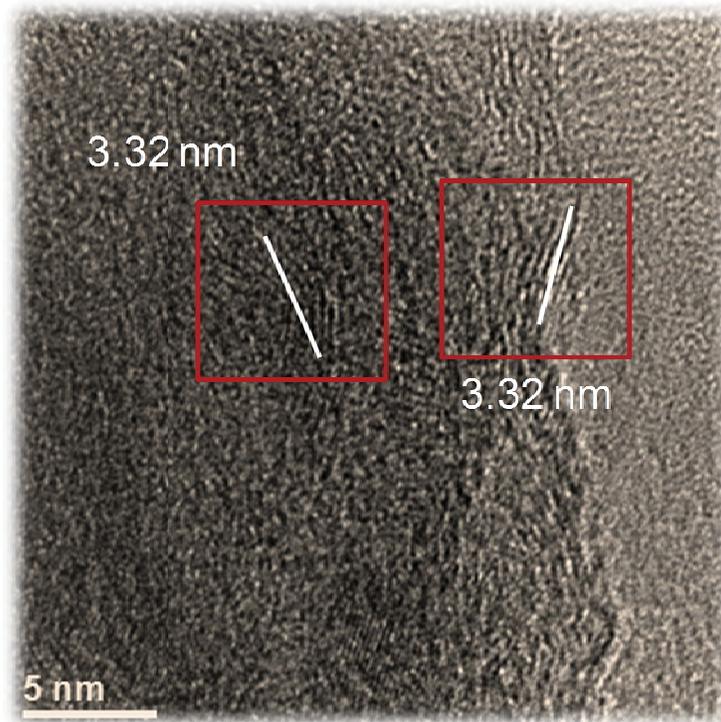


Fig. III.16 Micrografía de alta resolución correspondiente al cerámico BN

La combinación de ambas estructuras una deformada y la otra no, es justamente lo que se desea aprovechar en la mezcla de materiales conformando el material nanocomposito. Se sabe bien de la carencia de deformación que hay en los materiales intermetálicos sin embargo, por otro lado, estos son resistentes a la oxidación y tiene buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, además, la estructura nanométrica del nitruro de boro, se dice que es estable a altas temperaturas, por lo tanto, la mezcla de ambos materiales es factible.

La figura III.17, muestra la micrografía obtenida en alta resolución de la muestra de FeAl molida por 10 hrs con 5 % de BN. Se puede notar que dentro de una región de  $12 \text{ nm}^2$ , se encuentra una estructura parcialmente deformada, notada por la falta de paralelismo de los planos cuyas distancias interplanares corresponden a los planos (002) del BN. Por otro lado, la figura III.18, muestra una micrografía de la muestra antes mencionada donde predomina la distancia  $0.206 \text{ nm}$  correspondiente a los planos (110) del FeAl, cuyo tamaño de cristal aproximadamente es de  $5 \text{ nm}$ . Además, la figura III.19 muestra una micrografía de la muestra anterior donde solo se aprecia una pequeña zona de BN que se encuentra parecida a la estructura bien deformada del mismo y la figura III.20, muestra el análisis químico del FeAl.

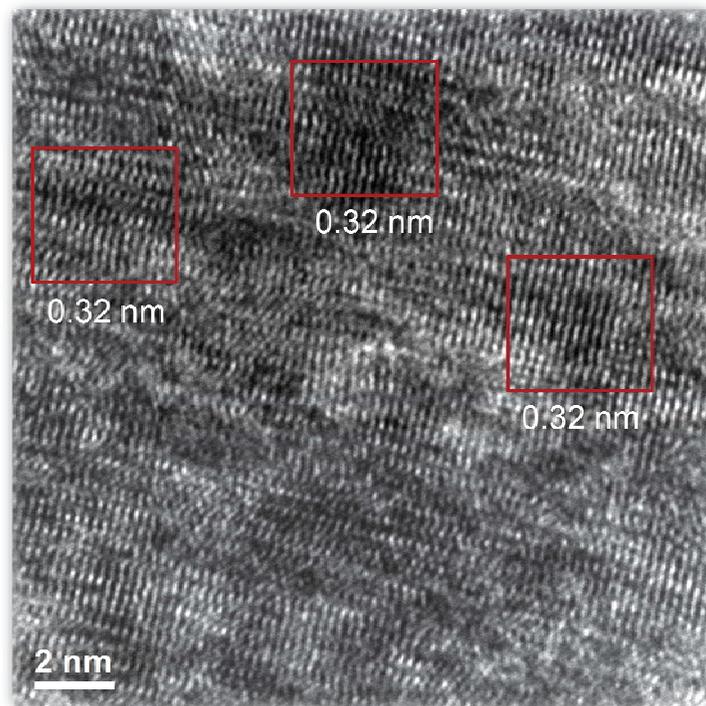


Fig. III.17 Micrografía de alta resolución de la muestra de FeAl molida por 10 hrs con 5 % de BN

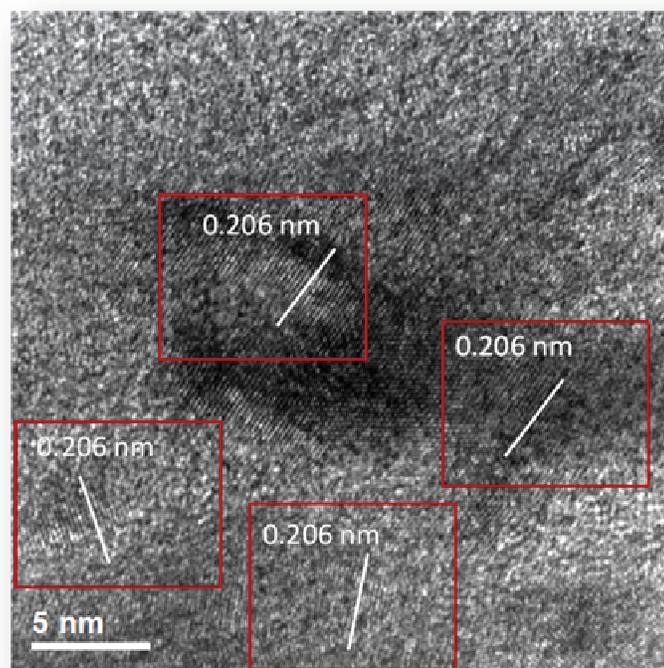


Fig. III.18 Micrografía de la muestra molida por 10 hrs con 5 % de BN, donde predomina la distancia 0.206 correspondiente a los planos (110) del FeAl

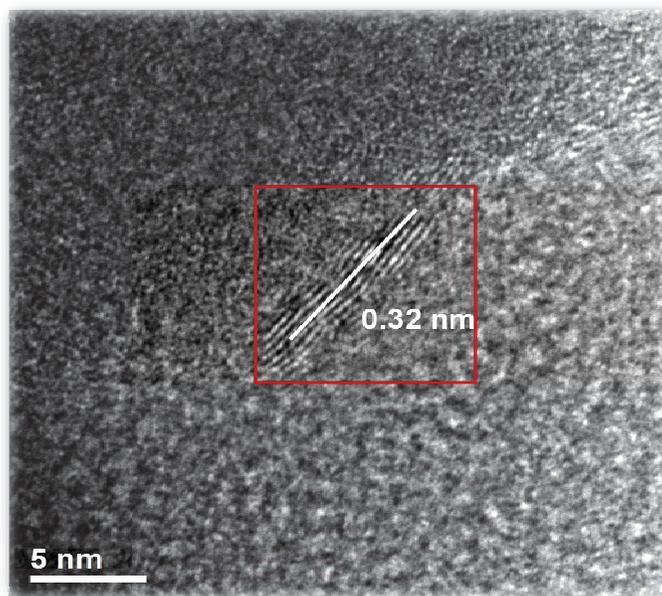


Fig. III.19 Micrografía de la muestra molida por 10 hrs con 5 % de BN, se observa una pequeña zona de BN (002)

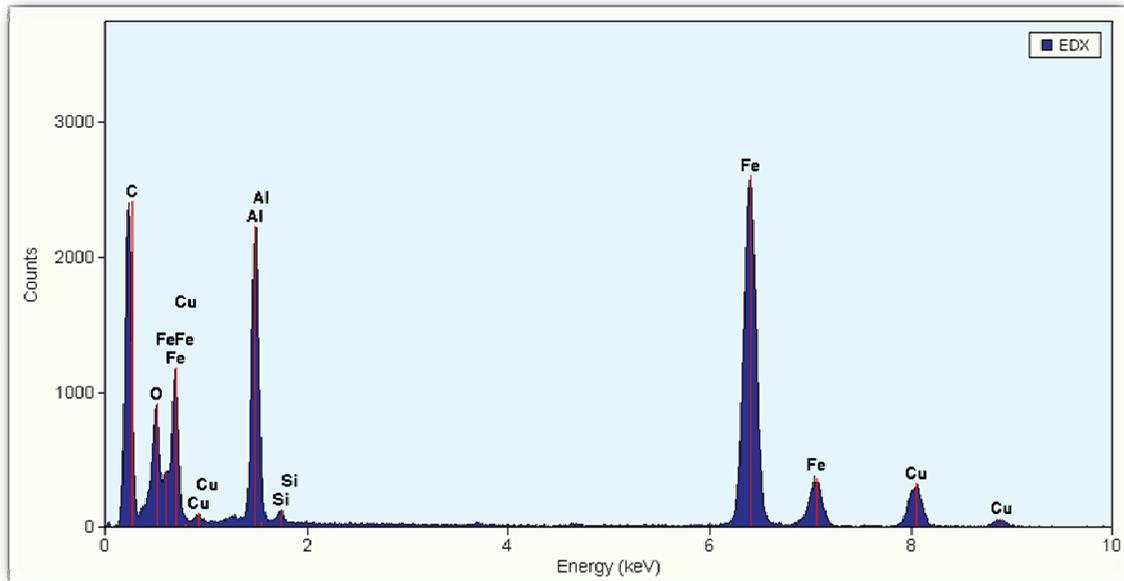


Fig. III.20 Análisis químico del intermetálico FeAl

Estos resultados indican que para este tiempo de molienda y esta concentración de BN, este último aun no adquiere la deformación suficientemente deseada para su aportación al material nanocomposito, además, ambas fases se encuentran parcialmente mezcladas y la cantidad de BN agregada parece ser aún insuficiente para que pueda tener una influencia en la estructura en la mezcla de ambos materiales.

Las figuras III.21a y b, muestran los resultados obtenidos para la muestra de 20% y 20 hrs. de molienda, en donde, justamente se determinó mediante microscopía de barrido que los polvos eran más pequeños y con menor cantidad de aglomerados. Como se puede apreciar de estas imágenes una mezcla ideal de componentes es obtenida, aparecen regiones de aproximadamente 5 nm en donde se encuentra a los planos paralelos que denotan la presencia del FeAl íntimamente mezclados con secciones nanométricas de aproximadamente 6 nm de BN cuyos planos presentan deformación.

Este tipo de estructura es justamente en la que se desea evaluar la propiedad de microdureza y la que aportaría a un material deformación a través de dicha estructura del BN.

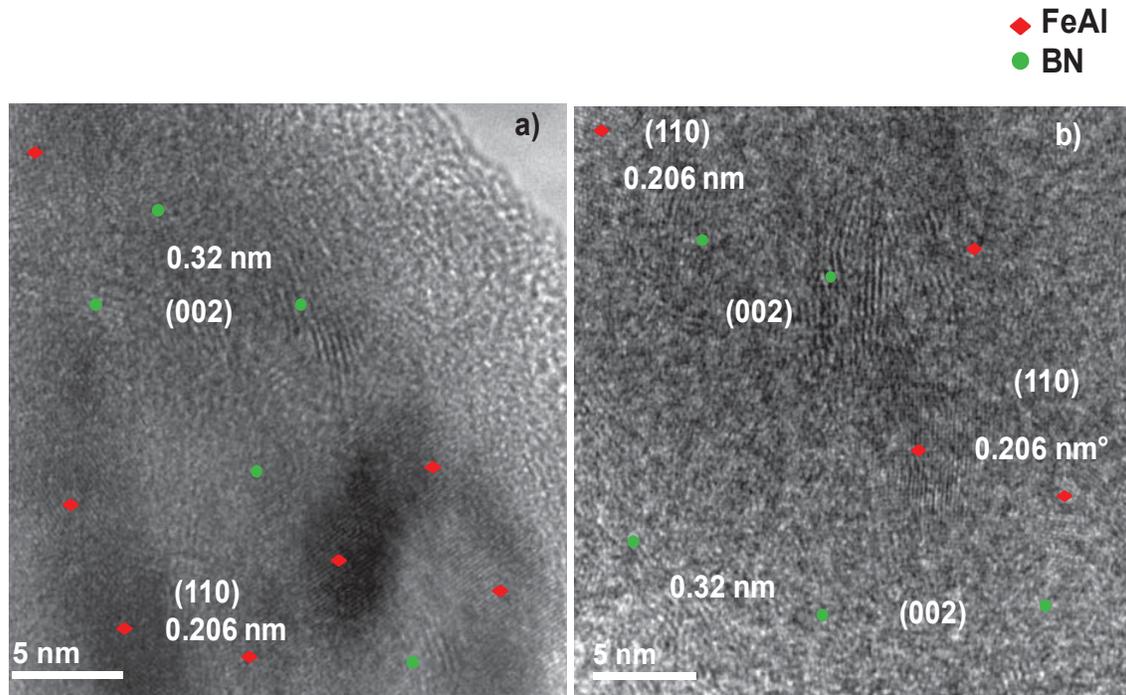


Fig. III.21 Micrografías de MET del nanocompuesto FeAl + 20 % BN molido durante 20 hrs.

### III.2 CARACTERIZACIÓN Y MICRODUREZA DE LOS NANOCOMPOSITOS

La figura III.22 muestra fotografías de las pastillas de FeAl y BN bajo las condiciones siguientes; a) compactadas, b) sinterizadas y c) pulidas. Las pastillas pulidas fueron elegidas para las mediciones de la microdureza. Cabe señalar que estas corresponden a los componentes por separado que van a formar el material compuesto. Por otro lado, la figura III.23 a la izquierda, muestra las imágenes obtenidas de las pastillas con diferentes porcentajes de refuerzo a) 5, b) 10, c) 15 y d) 20 % de BN, molidas durante

10 hrs., y compactadas, en el centro las mismas pastillas pero después del sinterizado y finalmente a la derecha las pastillas pulidas que se utilizaron para las mediciones de la microdureza.

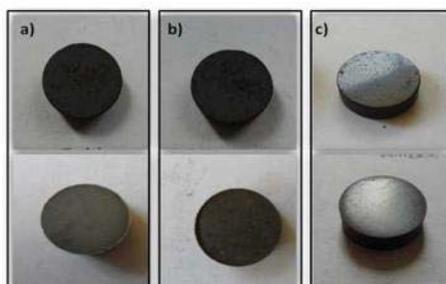


Fig. III.22 Pastillas de FeAl en la parte superior y BN en la parte inferior  
a) compactada, b) sinterizada y c) pulida.

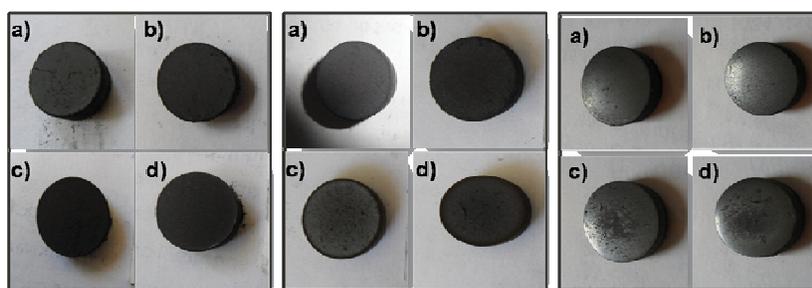


Fig. III.23 Pastillas con diferentes porcentajes de refuerzo a)5, b) 10, c) 15 y  
d) 20 % de BN molidos durante 10 hrs., a la izquierda compactados, en el  
centro sinterizados y a la derecha pulidos.

### III.2. 1 DRX

El análisis de fases efectuado mediante difracción de rayos X de algunas de estas pastillas, principalmente las pulidas, se presenta en la

figura III.24. En el inciso a) se ilustra el patrón correspondiente a la muestra con 10 hrs. de molienda y 5% de refuerzo, en éste se puede observar que los picos de difracción aparecen más esbeltos en comparación con las muestras molidas lo que indica un crecimiento en el tamaño de cristal, el cual fue aproximadamente estimado en 500nm. Desafortunadamente se comprobó que el método de compactación acompañado de la posterior sinterización, para la consolidación de las piezas, induce la pérdida del tamaño nanométrico del cristal (0 a 100 nm), por lo que algo de las propiedades ganadas durante el proceso de síntesis de los polvos se pierden durante la sinterización. Asimismo los patrones de los incisos b) y c), el primero pertenece a una muestra sometida a 10 hrs de molienda con un 20 % de refuerzo y el segundo a 30 h de molienda con 20 %, indican el mismo comportamiento en donde los picos de difracción se vuelven más esbeltos induciendo por el tratamiento de sinterizado un crecimiento en el tamaño de cristal. En cada uno de estos espectros se aprecia también la presencia de otros picos, los cuales, pertenecen a una estructura tetragonal de BN, la que sugiere una transición de fase del mismo desde su estructura original hexagonal. Este cambio de fase pudo darse a partir de la compactación final de los polvos en donde la fase hexagonal pudo haber quedado sometida a un reajuste estructural mejor bajo esa estructura tetragonal, sin embargo, en la muestra en donde fue adicionada más cantidad de partículas de refuerzo se aprecia que aún se tiene fase hexagonal de BN, por lo tanto no se descarta que dichas muestras consolidadas se compongan de una mezcla de fases provenientes del refuerzo.

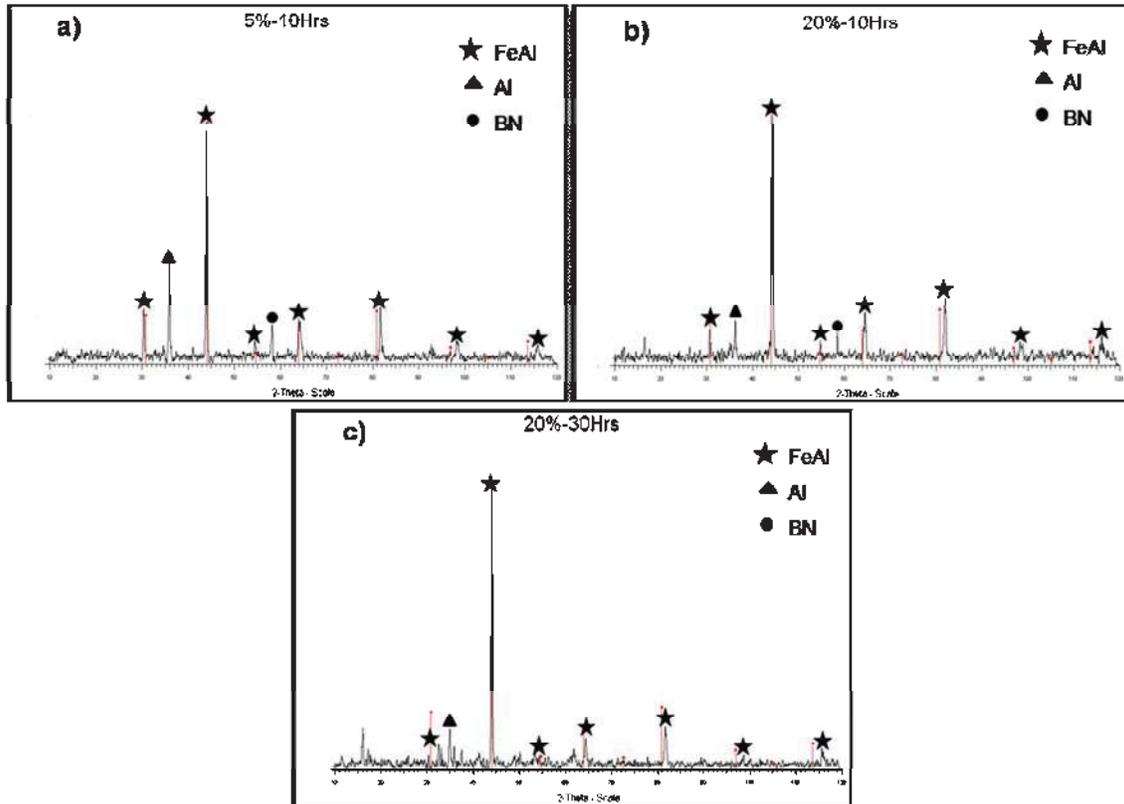


Fig. III.24. Ilustra los patrones correspondientes a: a) 10 hrs. de molienda con un 5% de refuerzo, b) 10 hrs de molienda con un 20 % y c) 30 h de molienda con 20 % de refuerzo.

### III.2.2 MEB

Previo a los estudios de microdureza las pastillas pulidas de las diferentes composiciones fueron observadas por MEB, con la finalidad de conocer sus detalles superficiales. La figura III.25 muestra las micrografías obtenidas para las pastillas con 20 hrs de molienda: a) FeAl sin adiciones, b) FeAl 5% de BN, c) FeAl 10% de BN, d) FeAl 15% de BN y e) FeAl 20% de BN. Como se puede apreciar se encuentra que hay zonas, indicadas mediante un asterisco, en donde el sinterizado fue adecuado, sin embargo, se presentan también zonas, indicadas mediante un asterisco y el número uno, en donde debido posiblemente a la falta de homogenizado de

compactación, poco tiempo o baja temperatura de sinterización, afectando en forma de porosidad.

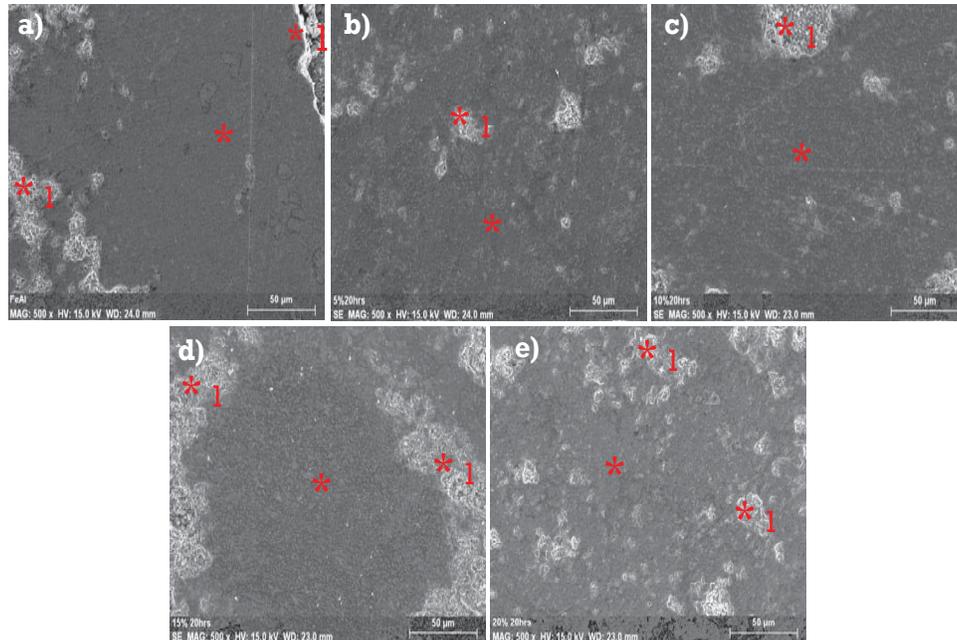


Fig. III.25 Micrografías obtenidas para las pastillas con 20 hrs de molienda: a) FeAl sin adiciones, b) FeAl 5% de BN, c) FeAl 10% de BN, d) FeAl 15% de BN y e) FeAl 20% de BN.

La figura III.26, muestra micrografías para las mismas composiciones, sometidas a 30 hrs de molienda de los consolidados. Se observó mismo comportamiento anterior, el cual parece ser afectado ligeramente por el tiempo de molienda, lo que se puede atribuir al menor tamaño de partícula obtenido cuando el tiempo del proceso se incrementó, tal y como fue mostrado en la sección I.2., aunque esto solo resulta verdadero a partir de 10 a 20 hrs. ya que para el caso de 30 hrs. se notó una tendencia de las partículas pequeñas a aglomerarse.

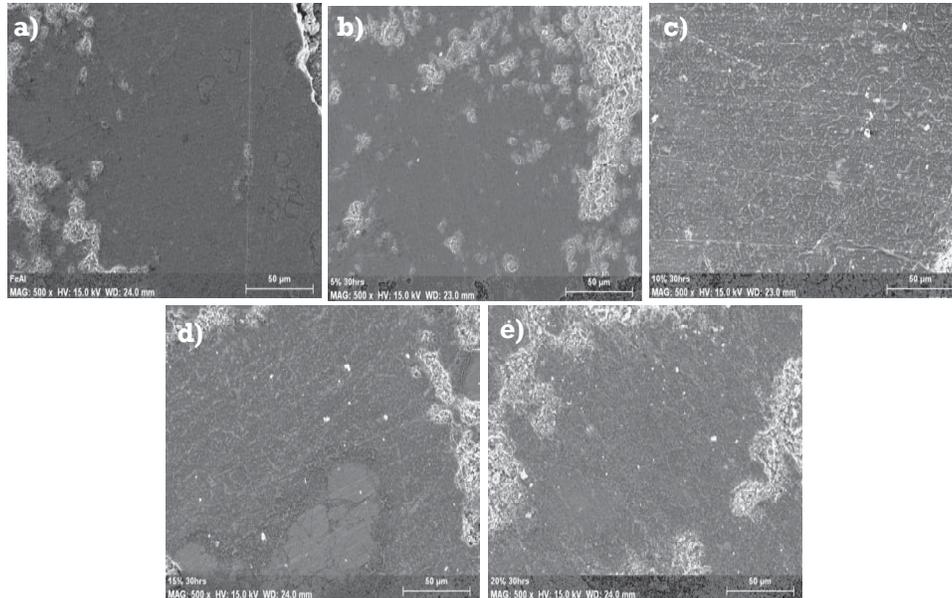


Fig. III.26 Micrografías obtenidas para las pastillas con 30 hrs de molienda: a) FeAl sin adiciones, b) FeAl 5% de BN, c) FeAl 10% de BN, d) FeAl 15% de BN y e) FeAl 20% de BN.

En la micrografía mostrada en la figura III.27, se indica una zona en donde se encuentran partículas aisladas individuales que básicamente sugieren regiones con falta de sinterización, esta pastilla corresponde a 10 hrs de molienda y 5 % de refuerzo.

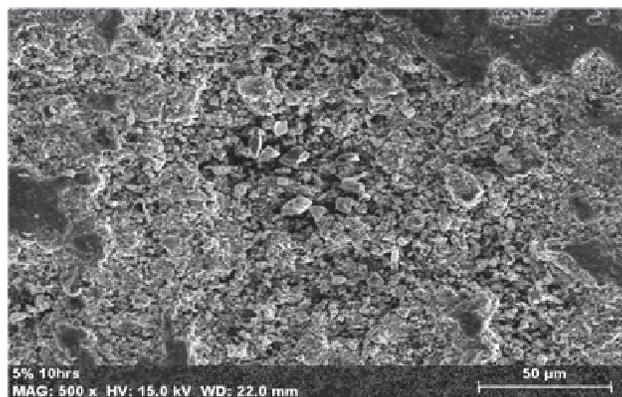


Fig. III.27. Zona de partículas aisladas individuales, (10 hrs de molienda y 5 % de refuerzo).

De esta forma, los resultados aquí obtenidos sugieren que las mejores condiciones de compactación fueron solo para las condiciones de molienda de 20 horas.

Los análisis químicos efectuados mediante EDS (Figura III.28), indicaron que la composición de Fe y Al se mantuvo, mientras que la oxidación del material no guarda alguna relación con el tiempo de molienda. Aunque el pico referente a óxido crece, se debe recordar que los intermetálicos son resistentes a la oxidación justamente porque todas las aleaciones de aluminio forman una capa de óxido del metal la cual es impenetrable al oxígeno.

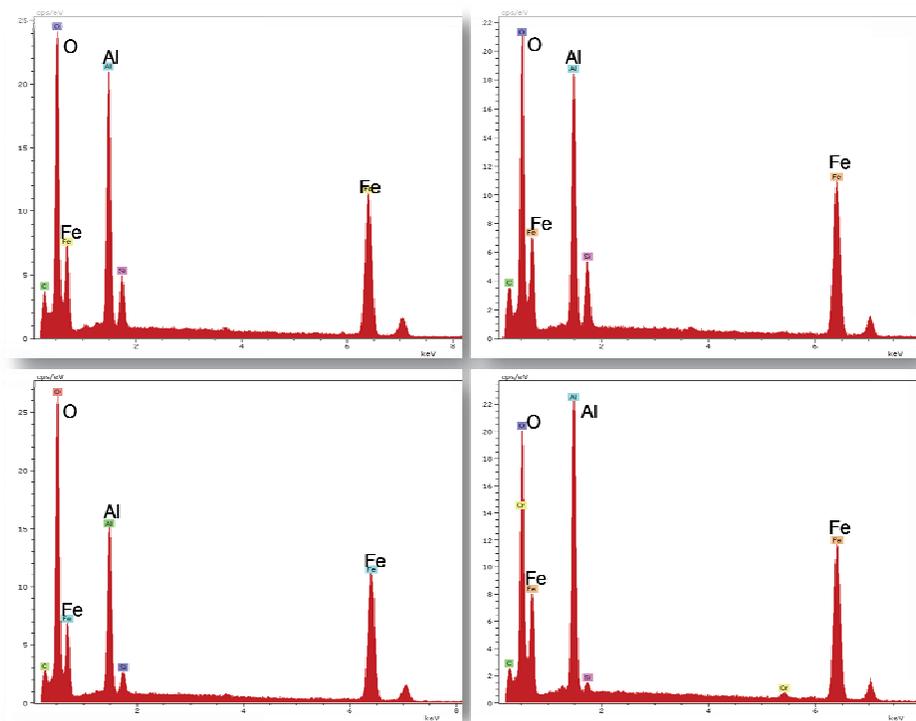


Fig. III.28 EDS obtenidas para las pastillas con 20 hrs de molienda: a) FeAl 5% de BN, b) FeAl 10% de BN, c) FeAl 15% de BN y d) FeAl 20% de BN.

### III.3 MEDICIÓN DE LA MICRODUREZA DE LAS PASTILLAS

La figura III.29 muestra las gráficas generadas para los resultados obtenidos de las mediciones de microdureza referentes a las pastillas sintetizadas bajo las diversas condiciones experimentales. Como se podrá notar, aunque las gráficas presentan irregularidades en variación de los datos experimentales, en forma general, a medida que el tiempo de molienda se incrementó los valores de dureza también se incrementaron, indicando con esto una relación directa con el tamaño de cristal. Del mismo modo, en forma clara se observa que a medida que el porcentaje de refuerzo se incrementó la microdureza del material también se incrementó. Cabe mencionar que estos valores son el promedio de varias indentaciones realizadas en forma de rombo a lo largo y ancho de la pieza. También es importante señalar que todas las adiciones de refuerzo contribuyen a una modificación de los valores de microdureza en la muestra sin adiciones (FeAl).

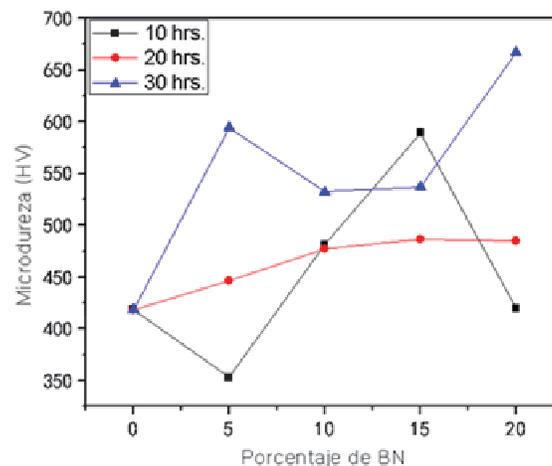


Fig. III.29 Gráficas de las mediciones de microdureza.

La irregularidad de los datos puede ser atribuido a la falta de consolidación en las muestras tal y como fue mostrado por la micrografías obtenidas por MEB, y la evidencia inesperada de la transformación del nitruro de boro a una fase tetragonal, cuya variación en la cantidad de fase hexagonal podría estar influyendo en estos resultados.

Un mejoramiento en los valores de dureza por efecto de las adiciones indica indirectamente un incremento en los valores de resistencia mecánica, siendo este precisamente el objetivo del presente trabajo, sin embargo, faltaría realizar pruebas de compresión mecánica a los compactos para estructurar una aseveración contundente a este respecto.

Los valores medidos de microdureza para la muestra sin adiciones son similares a aquellos obtenidos por otros autores, por ejemplo, M. M. Rajath Hegde<sup>[71]</sup> reportó las microdurezas para diferentes tiempos de molienda como se muestra en la tabla III.1.

Tabla III.1 Microdurezas de FeAl según Rajath<sup>[71]</sup>

Tiempo de molienda (hrs.)	Microdureza (Hv)
0	510
1	534
12	659
18	770
28	799

Como se puede notar de esta tabla a medida que el tiempo de molienda se incrementa la microdureza también se incrementa, esta tendencia es idéntica a los actuales resultados.

Asimismo, M. Rafiei y Co<sup>[6]</sup>. Reportaron los valores de microdureza para AlFe sin adiciones asentados en la tabla III.2. de donde se puede apreciar el mismo comportamiento de los valores de dureza del trabajo actual y el trabajo de Rajath con respecto al tiempo de molienda.

Tabla III.2 Microdurezas de FeAl según Rafiei<sup>[6]</sup>

<b>Tiempo de molienda (hrs.)</b>	<b>Microdureza (Hv)</b>
10	210
40	300
60	380
100	680

Comparando los valores entre ambos autores y considerando la aleación mecánica de FeAl partiendo del trabajo actual a 8 hrs de molienda, se encuentra que los valores obtenidos por aquellos autores no son consistentes, a pesar de utilizar las mismas condiciones de consolidación por ejemplo, el primer autor muestra que para un tiempo de 12 hrs la dureza Vickers fue 659 y en el caso del segundo autor, para 10 hrs. los valores fueron de 210. En el presente trabajo el valor de dureza obtenido para 8 hrs de molienda fue de 425, valor que se encuentra intermedio entre aquellos dos. Es importante recalcar que éste último fue obtenido con una condición de prensado uniaxial y posterior sinterizado. Seguramente estas diferencias en los valores obtenidos durante el proceso del consolidado, se apoyan en la diferente densificación de cada una de las pastillas obtenidas por cada autor, lo que conlleva a diferencias en la porosidad de las mismas. Otro factor que puede contribuir, es la formación de pequeñas cantidades de óxido de aluminio, las que contribuyen en el incremento de dureza, sin embargo, en esos artículos no se menciona una influencia por la presencia de óxido de aluminio en las pastillas y en el caso

particular, fueron observadas fases referentes a óxido de aluminio en las pastillas, pero fase incuantificable al menos en cuestión de DRX.

Estas inconsistencias en los valores de dureza de FeAl pueden constatarse cuando se comparan los resultados obtenidos del trabajo actual para las muestras con diferentes adiciones y aquellos obtenidos por previos autores. En el presente caso la dureza alcanzó su máximo valor igual a 675 Hv para las condiciones donde se utilizó un tiempo de molienda de 30 hrs y 20 % de material de refuerzo. Este valor es equivalente al obtenido por el primer autor (Rajath) para únicamente 12 hrs de molienda de FeAl sin adiciones. Por otro lado, Rafiei obtiene un valor aproximadamente igual (680 Hv) al del trabajo actual, empero, para 100hrs de molienda, lo que indica una clara inconsistencia en los procedimientos tanto de compactado como de presencia de segundas fases.

## CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

- Mediante las diferentes técnicas de caracterización DRX, MEB y MET se confirmó la formación del nanocompuesto FeAl + BN obtenido mediante aleado mecánico a tiempos de 20 horas de molienda partiendo de polvos elementales de Fe, Al y del compuesto cerámico BN.
- A medida que el porcentaje de refuerzo se incrementa, el tamaño de partícula disminuye lo que indica que la energía del proceso se invierte en la fracturación y dispersión de partículas en un material frágil y un material dúctil.
- Al observar los planos mediante microscopía electrónica de alta resolución se logró observar la microestructura de cada fase participante del nanocomposito, su distribución, así como la deformación en cada una de ellas.
- De las observaciones obtenidas por MEB, se dedujo que el mejor nanocomposito conformado se obtuvo cuando se agregó 20% de refuerzo y un tiempo de molienda de 20 hrs.

- De las observaciones por MEB se deduce que los mejores compactos obtenidos, en cuanto a menor porosidad, fueron para las condiciones experimentales de 40 MPa de compresión por 2 min y 900 °C de sinterización por 40 min.
- Durante el sinterizado los tamaños de cristal (TC) de las mezclas de fases se incrementaron de 10 a 100 nm.
- Se observó en las muestras, que a medida que aumenta el porcentaje de refuerzo, en los tiempos de 20 y 30 horas de molienda hay un incremento en los valores de microdureza, lo que sugiere indirectamente un incremento en la resistencia del material.

## CAPÍTULO V. REFERENCIAS

1. H. Mehrer, M.E., A. Gude, M. Salamon, y B. Sepiol, *Materials Science and Engineering*, 1997. **239,240** p. 889-898.
2. Palm, M., *Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminium Alloys*. Intermetallics, 2005. **13**: p. 1286-1295.
3. T. SLEBODA, J.K., M. MADEJ, M. PACKO, , *THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF FeAl ALLOY STRENGTHENED WITH YTTRIUM OXIDE*. ARCHIVES OF METALLURGY AND MATERIALS, 2009. **54**((4)).
4. R. Esparza, e.a., *Effects of Minor Element Additions to the Nanocrystalline FeAl Intermetallic Alloy Obtained by Mechanical Alloying*. Materials and Manufacturing Processes, 2005. **20**: p. 823-832.
5. Xiaoyin Chenga, Y.O., Hongwei Shi, Xiaping Zhong, and X.T. Yong Du, *Nano-amorphous (FeAl)<sub>1-x</sub>Zrx alloys prepared by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **421**: p. 314-318.
6. M. Rafiei, M.H., Enayati, F. Karimzadeh, *The effect of Ti addition on alloying and formation of nanocrystalline structure in Fe-Al system*. J Mater Sci, 2010. **45**: p. 4058-4062.
7. Ramírez, C.A., *ALEADO MECÁNICO: Una nueva alternativa para la obtención de materiales avanzados*. Remetallica, 2004. **No 10**: p. 15.
8. El-Eskandarany, M.S., *MECHANICAL LLOYING FOR FABRICATION OF ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*, Norwich, Editor. 2001: Nueva York, EE.UU. p. 2.
9. Benjamin, J.S., Metall. Trans, 1970. **1**: p. 2943-2951
10. Koch, C.C., *Materials synthesis by mechanical alloying*. annual Review of Materials Science, 1989. **19**: p. 121.
11. Koch, C.C., *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities*. Nanostructured Mater, 1997. **9**: p. 13-22
12. L.C. Zhang, e.a., *Mechanically alloyed amorphous Ti-50(Cu<sub>0.45</sub>Ni<sub>0.55</sub>)(44-x)AlxSi<sub>4</sub>B<sub>2</sub> alloys with supercooled liquid region*. J. Mater. Res. , 2002. **17**: p. 1743-1749
13. K.A. Krivoroutchko, e.a., *Formation of stable and metastable phases in Ni-Al-Nb and Ni-Al-Me-C (Me=Ti, Nb or V) powder systems during mechanical alloying and thermal treatment*. J. Alloy Compd. , 2002. **333**: p. 225-231
14. C. Suryanarayana, e.a., *The Science and Technology of mechanical alloying*. Materials Science and Engineering 2001. **A 304-306** p. 151-158.
15. Koch, C.C., *Nanostructured Mater* 1993. **2**: p. 109±29.
16. Suryanarayana, C., *Internat Mater Rev* 1995. **40**: p. 41±64.
17. Gleiter, H., *Prog Mater Sci* 1989. **33**: p. 223±315.
18. C. Suryanarayana, e.a., *Non-equilibrium processing of materials*. Oxford: Pergamon, 1999: p. 313±46.
19. Suryanarayana, C., *Mechanical Alloying and Milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**: p. 1-184.
20. Askeland, D.R., *The Science and Engineering of Materials*. Chapman & Hall, Copyright 1996. **Third S.I. Edition**.
21. Duran, D.A., *Estudio por DRX de la Estructura Policristalina AlFe+ A (A= B, Ni, Ti)*. Tesis de licenciatura, 2007.

22. Duran, D.A., *Estudio por DRX de la Estructura Policristalina AlFe+ A (A= B, Ni, Ti)*. Tesis de Licenciatura, 2007.
23. M. M. Rajath Hegde, e.a., *Phase Transformation, Structural Evolution and Mechanical Property of Nanostructured FeAl as a Result of Mechanical Alloying*. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2009. **50**, No. 5: p. 474–484.
24. S. S. NAYAK†, e.a., *Structure of nanocomposites of Al–Fe alloys prepared by mechanical alloying and rapid solidification processing*. Bull. Mater. Sci., June 2008. **31**, No. 3: p. 449–454.
25. D.G. Morris, e.a., *Hardening and softening in milled nanostructured FeAl on annealing*. Scripta Materialia, 2007. **57**: p. 369–372.
26. ASM, *Handbook Alloy Phase Diagrams* 1992. **3**.
27. Massalki, T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*. Asm International, 1986.
28. R. Darolia, e.a., *The Minerals*. Metals and Materials Society 1993: p. 154-151.
29. L. J. Smialek, e.a., *The Minerals*. Metals and Materials Society 1989: p. 83-115.
30. Cortés, R., *Caracterización De Aceros Alonizados Resistentes A La Corrosión Utilizados En La Industria Del Petróleo*. FACULTAD DE INGENIERÍA, U.T.A., 2004. **12** Nº1(CHILE): p. 40-45.
31. Cahn, R.W., *Historical Perspective on the Delopment of Aluminides*. International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications, 1196: p. 3.
32. Deevi, S.C., et al. , *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing and applications*. Intermetallics, 1996. **4**: p. 357-375.
33. Liu, C.T., et al., *Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy desing*. Materials Science and Engineering 1998. **A258**: p. 84-98.
34. S. Semboshi, N.M., and S. Hanada, *Hydrogen Pulverization of Refractory Metals, Alloys and Intermetallics*. METALS AND MATERIALS International, 2004. **10**, No. 1: p. 45-53.
35. Munroe, P.R., et al. , *The effect or ternary additions on vacancy hardening in near stoichiometric FeAl*. Intermetllics, 1996. **4**: p. 403-415.
36. Yang, Y., I. Baker, and E.P. George, *Effect of Vacancies on the Tensile Properties of Fe-40Al Single Crystals in Air and Vacuum*. Materials Characterization, 1999. **42**(2–3): p. 161-167.
37. L.S. Sigl, e.a., *Boron Nitride Materials and Their Application in the Horizontal Continuous Casting of Steel*. Elektroschmelzwerk Kemptem GmbH, February 1991. **I&SM-31**.
38. Shaffer, G.B., et al., *Review article mechanical alloying*. Materials Forum, 1992. **16**: p. 91.
39. Lu, L., et al., *Mechanical Alloying*. Kluwer Academic Publishers, 1998(U.S.A. ).
40. Rawers, K.R., et al., *Nanoestructure Characterization of Mechanical Alloyed and Consolited Iron Alloys*. Materials Science & Engineering, 1997. **A230**: p. 139-145.
41. D. Oleszak, e.a., *Formation of Nanocrystalline Fe-Al-NbC and Fe-Al-VC Composites By Mechanical Alloying*. Materials Science Forum, 2000: p. 343-346.
42. Koch, C.C., *The Synthesis of Non-equilibrium Structures by ball Milling*. Materials Science Forum, 1992. **88-90**: p. 243.
43. Froes, F.H., Senkov, O.N., Baburaj, E.G., , *Synthesis of nanocrystalline Materials an overview*. Materials Science and Engineering 2001. **A301**: p. 44-53.
44. Koch, C.C., Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 1987. **81**: p. 369.
45. Lenel F. V., e.a., Trans. AIME, 1957. **209**: p. 117.
46. Aikin Jr., e.a., Jour. Org. Met. , 1997. **49**: p. 35.
47. Terry B. S., e.a., Journal Materials Science Letters 1991. **10**: p. 628.
48. Subramanian, R., Mat. Sci. and Eng. , 1998. **A254**: p. 119 -128.
49. Ko S. H., e.a., Mat. Sci. and Eng., 2002. **A239-331**: p. 78-73.

50. Krasnowski M., e.a., *Scrip. Mat.*, 2003. **48**: p. 1489-1494.
51. Zhou L. Z., e.a., *Mat Sci and Eng.*, , 1998. **A265**: p. 103-108.
52. Inoue M., e.a., *Mat. Sci. and Eng.* , 1999. **A265**: p. 240-245.
53. Morris, D., *Mat. Recs. Soc. Symp. Proc.*, 1991. **213**: p. 847-852.
54. D. J. Gaydosch, e.a., *Met. Trans.* , 1989. **20 A**: p. 1701.
55. Baker I., e.a., *Mat Sci. and Eng.* , 1987. **96**: p. 147.
56. D. Morris, e.a., *Acta Metall*, 1990. **38**: p. 551.
57. Moser J. A., e.a., *Mat. Res. Symp. Proc.* **194**: p. 379-384.
58. Misra, A.J., Nasa, 1998. **CR-4171**.
59. A. Misra, e.a., *Min. Met & Mat. Soc. Warrendale.* , 1990. **ed. Lin R.**: p. 85-102.
60. Misra, A.K., *Metall. Trans.* , 1991. **A21A**: p. 441.
61. Zhu S. M., e.a., *Mat Sci. and Eng.* , 2000. **A292**: p. 83-89.
62. Won J. H., e.a., *Journ. Of Ceram. Proc. Res.*,, 2002. **3, No 3** p. 166-170.
63. Tokita, M., *The Mechanism of SPS*. 1997. **in Proc. Of seconds symp. on SPS**: p. 364.
64. M. Rafiei, M.H., Enayati, F. Karimzadeh,, *The effect of Ti addition on alloying and formation of nanocrystalline structure in Fe–Al system*. 2010. **45**: p. 4058–4062.
65. Li-min Zhang, B., -wu, liu, Dong-bai Sun,, *Preparation and properties of the Ni-Al/Fe-Al intermetallics composite coating produced by plasma cladding International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2011. **18, No 6**: p. 725.
66. LIU Feng-xiao, L.Y., HUANG Bai-yun, HE Yue h u i, ZHOU Ke-chao, *Fabrication of FeAl/TiC composites through reactive hot pressing*. *J. CENT. SOUTH UNIV. TECHNOL*, 2004. **11 No. 4**.
67. W. MAZIARZ, J.D., J. SENDERSKI, *Processing of nanocrystalline FeAlX (X = Ni, Mn) intermetallics using a mechanical alloying and hot pressing techniques*. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 2004. **39**: p. 5425 – 5429.
68. M. Krasnowski, T., Kulik., *Nanocrystalline FeAl matrix composites reinforced with TiC obtained by hot-pressing consolidation of mechanically alloyed powders*. *Intermetallics*, 2007. **15**: p. 1377-1383.
69. M. Krasnowski, T., Kulik., *FeAl–TiN nanocomposite produced by reactive ball milling and hot-pressing consolidation*. *Scripta Materialia*, 2003. **48**: p. 1489–1494.
70. REN Rong, W.Y.c., TANG Wen•ming, WANG Feng-tao,WANG Tu.gen, ZHENG Zhi•xiang, *Synthesis and grain growth kinetics of in–situ FeAl matrix nanocomposites(I) : Mechanical alloying of Fe–Al–Ti–B composite powder*. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2007. **17**: p. 919–924.
71. M. M. Rajath Hegde, A.O.S., *PHASE TRANSFORMATION, STRUCTURAL EVOLUTION, AND MECHANICAL PROPERTY OF NANOSTRUCTURED FEAL AS A RESULT OF MECHANICAL ALLOYING*. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2009. **48**: p. 11-12.

## ANEXOS

**Anexo A.** Cálculos realizados para obtener el tamaño de cristal de los polvos mediante la ecuación de Debye-Scherrer:  $TC = \frac{0.9 \times \lambda}{FMHW \times \cos \theta}$

Donde:

0.9 es una constante.

$\lambda$  es la longitud de onda utilizada, en este caso la de Cu 1.5406 Å°.

FWHM: es la altura media del pico.

$\theta$ : corresponde al ángulo de difracción para ese pico en radianes.

$$TC_{FeAl} = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ Å}^\circ}{0.0115 \times \cos 0.78008} = \frac{1.386554}{0.011499} = 120.58 \text{ Å}^\circ = 12 \text{ nm}$$

$$TC_{5\%10h} = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ Å}^\circ}{0.02133 \times \cos 0.77609} = \frac{1.386554}{0.021325} = 65.02 \text{ Å}^\circ = 6.5 \text{ nm}$$

$$TC_{10\%10h} = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ Å}^\circ}{0.02136 \times \cos 0.77634} = \frac{1.386554}{0.021358} = 64.92 \text{ Å}^\circ = 6.49 \text{ nm}$$

$$TC_{15\%10h} = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ Å}^\circ}{0.01399 \times \cos 0.77878} = \frac{1.386554}{0.013995} = 99.1 \text{ Å}^\circ = 9.9 \text{ nm}$$

$$TC_{20\%10h} = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ Å}^\circ}{0.01148 \times \cos 0.77943} = \frac{1.386554}{0.011478} = 120.79 \text{ Å}^\circ = 12 \text{ nm}$$

$$TC_{BN10h} = \frac{0.9 \times 1.5406 \text{ Å}^\circ}{0.03513 \times \cos 0.4568} = \frac{1.386554}{0.035128} = 39.47 \text{ Å}^\circ = 3.95 \text{ nm}$$

$$TC_{5\%20h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.022619 \times \cos 0.77139} = \frac{1.386554}{0.022616} = 61.31 A^\circ = 6.1 nm$$

$$TC_{10\%20h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.02176 \times \cos 0.77597} = \frac{1.386554}{0.02176} = 63.72 A^\circ = 6.4 nm$$

$$TC_{15\%20h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.02164 \times \cos 0.77693} = \frac{1.386554}{0.021638} = 64.08 A^\circ = 6.4 nm$$

$$TC_{20\%20h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.028867 \times \cos 0.7705} = \frac{1.386554}{0.028864} = 48.04 A^\circ = 4.8 nm$$

$$TC_{BN\%20h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.06649 \times \cos 0.4568} = \frac{1.386554}{0.0664878} = 20.85 A^\circ = 2.1 nm$$

$$TC_{5\%30h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.020228 \times \cos 0.77475} = \frac{1.386554}{0.020226} = 68.55 A^\circ = 6.85 nm$$

$$TC_{10\%30h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.02579 \times \cos 0.77574} = \frac{1.386554}{0.0257876} = 53.77 A^\circ = 5.4 nm$$

$$TC_{15\%30h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.02246 \times \cos 0.77885} = \frac{1.386554}{0.0224579} = 61.74 A^\circ = 6.2 nm$$

$$TC_{20\%30h} = \frac{0.9 \times 1.5406 A^\circ}{0.027 \times \cos 0.77857} = \frac{1.386554}{0.026997} = 51.36 A^\circ = 5.3 nm$$

## Anexo B. Tarjeta de las distancias interplanares del intermetálico FeAl

Match! message

Página 1 de 1

Entry # 00-045-0982

**Phase classification**

**Name** Aluminum Iron  
**Formula**  $\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$   
**Pearson symbol** cP2  
**Quality** I (Indexed)

## Bibliographic data

**Publication**

**Reference** Baker, I., Thayer School of Eng., Dartmouth College, Hanover, NH, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1993)

## Crystal structure

**Published crystallographic data**

**Space group** Pm-3m (221)  
**Crystal system** cubic  
**Cell parameters** a=2.8967 Å  
**Cell volume** 24.31 Å<sup>3</sup>  
**Z** 2

## Diffraction data

**Published diffraction lines**

d [Å]	Int.	hkl
2.8906	8	1 0 0
2.0461	100	1 1 0
1.6713	3	1 1 1
1.4477	18	2 0 0
1.2948	3	2 1 0
1.1827	40	2 1 1
1.0243	15	2 2 0
0.9656	<1	3 0 0
0.9163	26	3 1 0

## Remarks

**Remarks****General**

Cell parameter generated by least squares refinement.

**Sample preparation**

The powder sample was produced from ingot extruded at 700 C and area reduction ratio 6:1 by filing and ground to reduce the particle size. The resulting powder was sieved to -400 mesh. The powder was annealed at 400 C for 120 hours and furnace cooled in vacuum.

**Unit cell**

Reference reports: a=2.8983.  
 $\sqrt{\text{Al}_{0.47}\text{Fe}_{0.57}}$ , a=2.9017;  $\sqrt{\text{Al}_{0.45}\text{Fe}_{0.55}}$ , a=2.9079.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

## Anexo C. Tarjeta de las distancias interplanares del cerámico BN.

Match! message

Página 1 de 1

Entry # 00-034-0421

**Phase classification**

**Name** Boron Nitride  
**Formula** BN  
**Pearson symbol** hP4  
**Quality** I (Indexed)

**Bibliographic data**

**Publication Reference** , Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 20, 22 (1983)

**Crystal structure****Published crystallographic data**

**Space group** P63/mmc (194)  
**Crystal system** hexagonal  
**Cell parameters** a=2.50441 Å c=6.6562 Å  
**Cell volume** 36.15 Å<sup>3</sup>  
**Z** 2

**Diffraction data****Published diffraction lines**

d [Å]	Int.	hkl
3.32813	100	0 0 2
2.1693	15	1 0 0
2.0619	6	1 0 1
1.81758	9	1 0 2
1.66362	6	0 0 4
1.5509	<1	1 0 3
1.31985	2	1 0 4
1.2521	5	1 1 0
1.17205	5	1 1 2
1.13457	<1	1 0 5
1.10946	<1	0 0 6
1.08432	<1	2 0 0
1.03115	1	2 0 2
1.00052	3	1 1 4
0.987702	<1	1 0 6
0.908612	<1	2 0 4
0.831851	<1	0 0 8
0.830356	1	1 1 6
0.819727	<1	2 1 0
0.795985	<1	2 1 2

**Experimental****Physical Properties**

**Calc. density** 2.28 g/cm<sup>3</sup>  
**Color** Colorless

**Remarks****Remarks****Structure**

The structure was done by Pease (1952).

**Polymorphism**

A high pressure wurtzite type form was described by Soma et al. (1974) and another high pressure zinc blende type structure was described by Coleburn and Forbes (1968).

**Additional pattern**

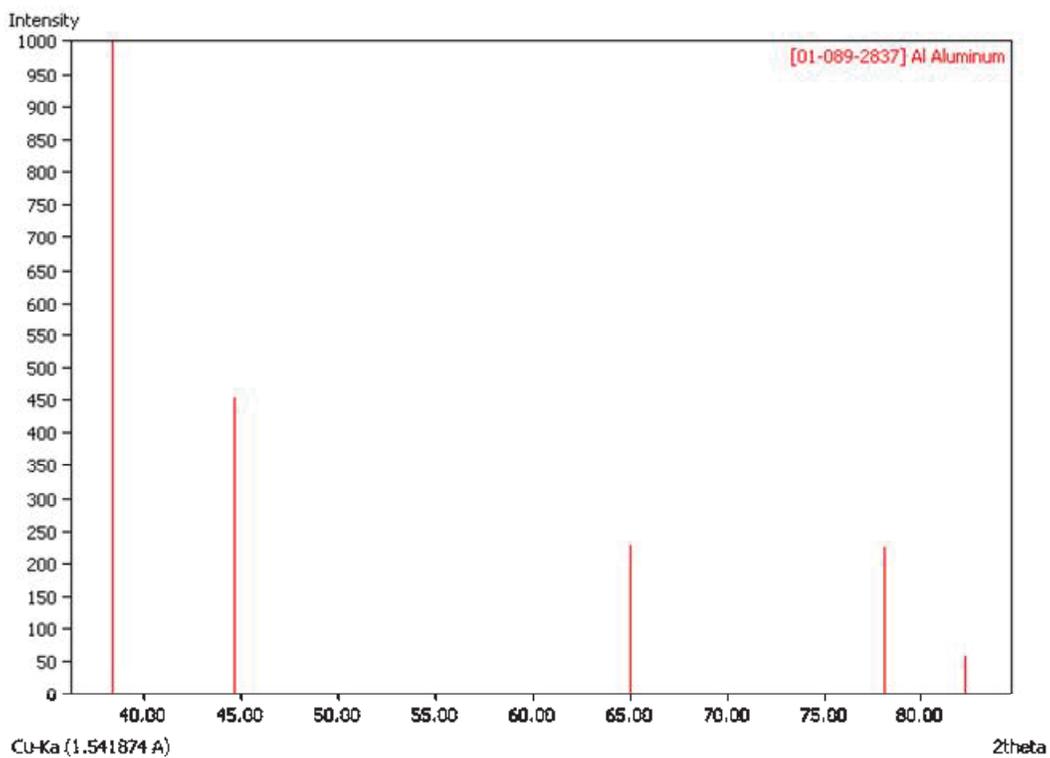
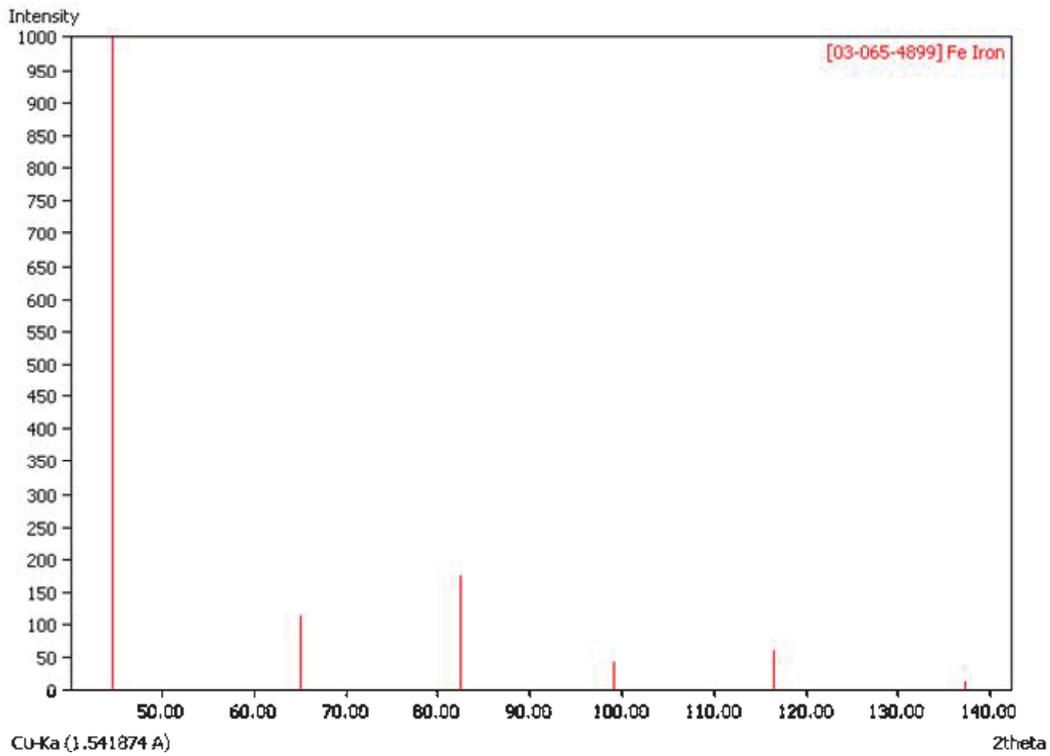
To replace 9-12.

**Sample source or locality**

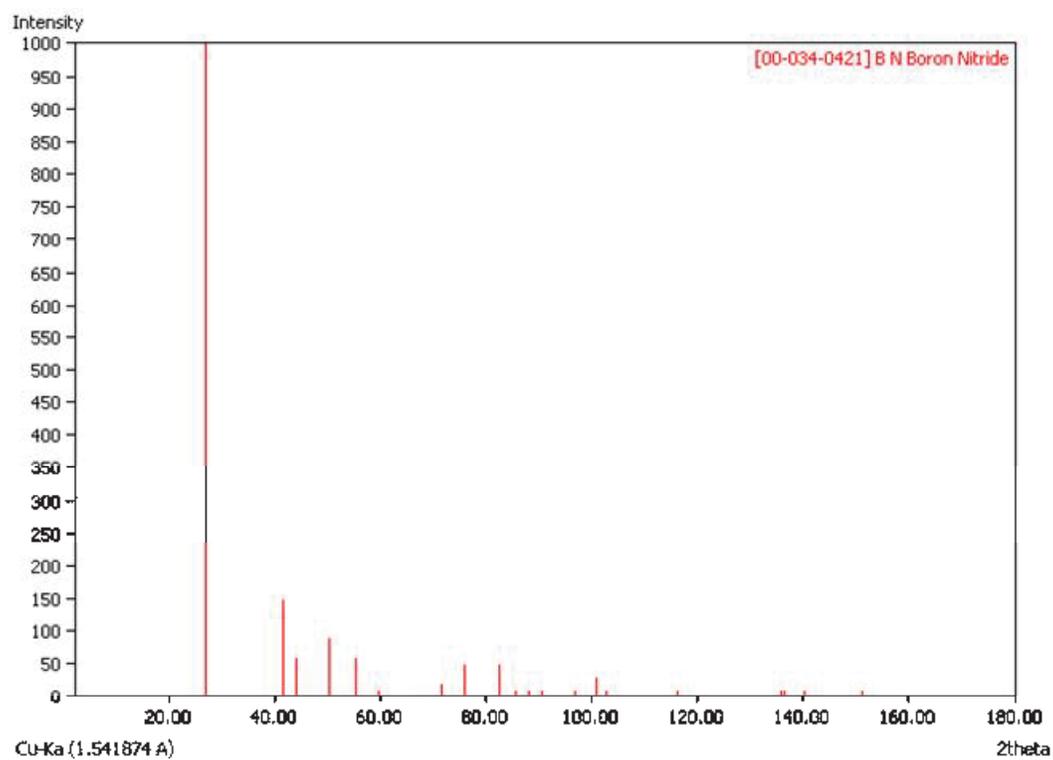
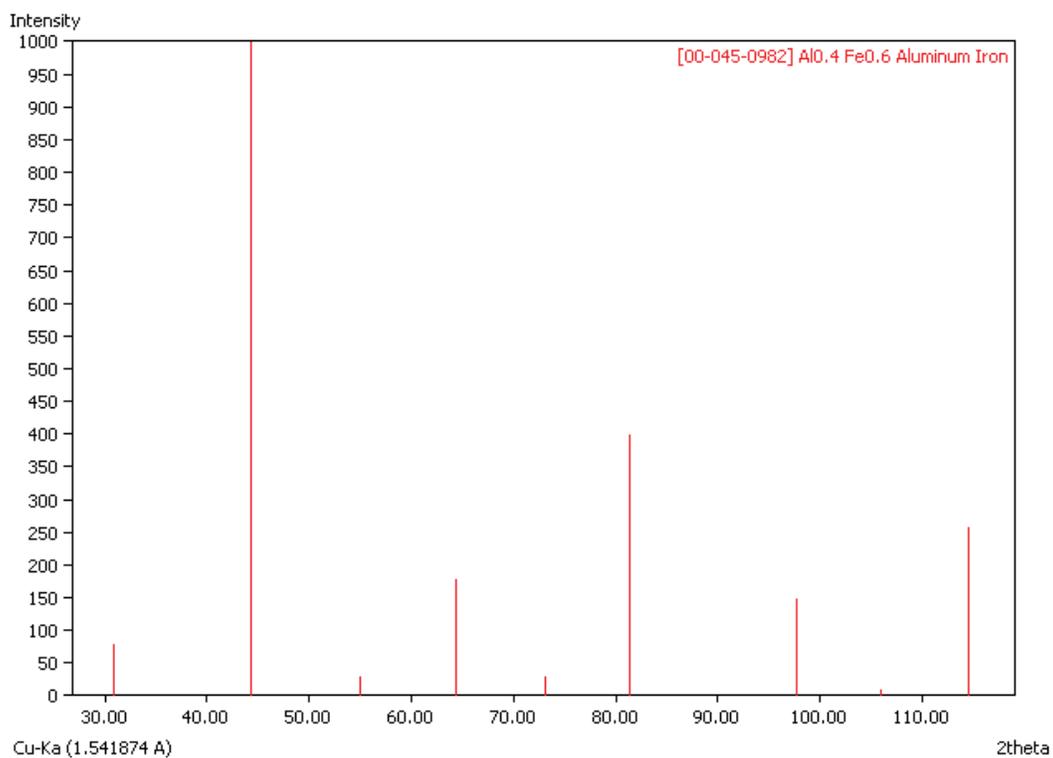
The sample was obtained from the Carborundum Company, Niagara Falls, New York, USA.

Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)

**Anexo D.** Tarjetas de los patrones de difracción de rayos X del Fe y del Al.



**Anexo E.** Tarjetas de los patrones de difracción de rayos X del FeAl y del BN.



**Anexo F.** Tarjetas de los patrones de difracción de rayos X del B tetragonal.