

TI-1995/1

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS FISICAS PRESENTA:



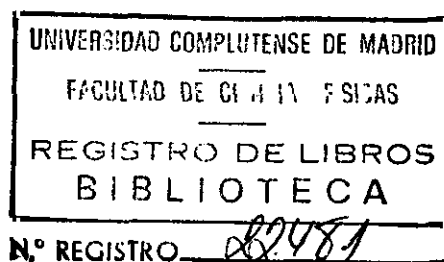
MARIA BELEN SANCHEZ FERNANDEZ

**SOLIDIFICACION, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES
MECANICAS DE ALEACIONES Al-Cr-Mo, Al-Cr-Ni y Al-Cr-Si
OBTENIDAS POR ATOMIZACION CENTRIFUGA**

DIRECTOR: MARCELINO TORRALBA DIAZ
DR. EN CIENCIAS FISICAS, PROFESOR DE INVESTIGACION DEL CSIC

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
DPTO. DE FISICA DE MATERIALES

1995



La presente memoria constituye la Tesis Doctoral de MARIA BELEN SANCHEZ FERNANDEZ, presentada en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

El trabajo se ha llevado a cabo en el Departamento de Metalurgia Física del CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALURGICAS (CSIC), bajo la dirección del Dr. MARCELINO TORRALBA DIAZ, Profesor de Investigación del CSIC.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Marcelino Torralba por su constante interés en la dirección de este proyecto, así como por su gran ayuda en el terreno científico. También quiero agradecerle la confianza que ha demostrado, en todo momento, en mi capacidad de llevar a buen término este trabajo.

Agradezco al Prof. Javier Piqueras por su disponibilidad y amabilidad para actuar como Ponente de este proyecto.

Deseo hacer constar mi agradecimiento al CENIM, que ha puesto a mi alcance todos los medios necesarios para realizar esta investigación, y a la CCE por la financiación de la misma.

Quiero agradecer su ayuda a la Dra. Asunción García Escorial, a María del Carmen Cristina y a Guillermo Caruana con los que he trabajado en la realización del proyecto EURAM en el que se enmarca mi proyecto de tesis doctoral. También agradezco a los que han sido mis compañeros en el Departamento de Metalurgia Física su continua ayuda, apoyo y comentarios.

A la Dra. Paloma Adeva y a Ana Requibatiz les agradezco su ayuda con el microscopio electrónico de barrido, y al Dr. Oscar Ruano sus interesantes comentarios en el tema de propiedades mecánicas. También agradezco al Departamento de Física de Materiales de la UCM y a la Dra. M.A. Ollacarizqueta del Servicio de Microscopía Electrónica Analítica del CIB, su ayuda con el microscopio electrónico de transmisión.

Agradezco a mis actuales compañeros del CSN el continuo interés que han mostrado por mis avances en la redacción de este trabajo.

Al Dr. Marcelino Torralba

INDICE

CAPITULO I. INTRODUCCION

1.1.-Introducción.....	1-1
1.2.-Referencias.....	1-10

CAPITULO II. PRESENTACION DEL TRABAJO

2.1.-Objetivos y metodología.....	2-1
2.2.- Diagramas de equilibrio de fases relacionados con las aleaciones estudiadas.....	2-5
2.2.1.- Sistema Al-Cr.....	2-5
2.2.2.- Sistema Al-Mo.....	2-6
2.2.3.- Sistema Al-Ni.....	2-7
2.2.4.- Sistema ternario Al-Cr-Si.....	2-7
2.3.-Referencias.....	2-14

CAPITULO III. MARCO TEORICO RELACIONADO CON EL DESARROLLO DE ALEACIONES DE BASE ALUMINIO - METAL DE TRANSICION

3.1.- Principios básicos y efectos de la solidificación rápida.....	3-1
3.1.1.- Velocidad de enfriamiento.....	3-5
3.1.2.- Subenfriamiento de nucleación.....	3-9
3.1.3.- Microestructura de aleaciones obtenidas por solidificación rápida.....	3-12
3.1.3.1.- Selección de fase.....	3-12
3.1.3.2.- Extensión de la solubilidad sólida.....	3-14
3.1.3.3.- Solidificación sin partición.....	3-15

3.2.- Mecanismos de refuerzo en aleaciones de base aluminio - metal de transición	3-18
3.3.- Referencias	3-35

CAPITULO IV. POLVOS ATOMIZADOS

4.1.- Obtención y estudio del material	4-1
4.1.1.- Atomización centrífuga	4-2
4.1.2.- Descripción de las técnicas experimentales	4-4
4.2.- Resultados.....	4-7
4.2.1.- Caracterización microestructural del polvoatomizado.....	4-7
4.2.2.- Estabilidad del polvo frente a los tratamientos térmicos.....	4-14
4.3.- Referencias.....	4-27

CAPITULO V. BARRAS EXTRUIDAS

5.1.- Obtención y estudio del material	5-1
5.1.1.- Extrusión.....	5-2
5.1.2.- Descripción de las técnicas experimentales	5-4
5.2.- Resultados.....	5-8
5.2.1.- Estudio común a todas las aleaciones	5-8
5.2.1.1.- Microestructura de las barras brutas de extrusión.....	5-8
5.2.1.2.- Evolución microestructural con los tratamientos térmicos.....	5-11
5.2.1.3.- Propiedades mecánicas	5-13
5.2.1.4.- Fractografía.....	5-18

5.2.2.-Otros ensayos.....	5-19
5.2.2.1.- Módulo de Young.....	5-19
5.2.2.2.- Microscopía electrónica de transmisión	5-19
5.2.2.3.- Propiedades mecánicas de las aleaciones 0.3Mo y 1Ni	5-21
5.3.- Referencias	5-37

CAPITULO VI. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

6.1.- Microestructura de solidificación	6-1
6.2.- Consolidación del material	6-12
6.3.- Estabilidad microestructural de las barras extruidas frente a la temperatura	6-18
6.4.- Propiedades mecánicas	6-23
6.4.1.- Resistencia.....	6-23
6.4.1.1.- Tensión de Orowan	6-24
6.4.1.2.- Mecanismos de refuerzo a temperatura ambiente	6-27
6.4.1.3.- Mecanismos de refuerzo a temperatura elevada	6-30
6.4.1.4.- Diseño de las aleaciones de base Al-Cr	6-32
6.4.2.- Ductilidad.....	6-34
6.5.- Referencias	6-50

CAPITULO VII. CONCLUSIONES

Conclusiones.....	7-1
-------------------	-----

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1.- INTRODUCCION

Desde la década de los 50 se trabaja en el desarrollo de aleaciones de aluminio para fines estructurales que conserven su resistencia a temperaturas entre 120 y 340°C, intervalo que de aquí en adelante consideraremos como temperatura elevada ya que dentro del mismo se supera el valor de $0.4T_f$ (T_f es la temperatura de fusión del aluminio). Las aleaciones de titanio del tipo Ti6Al4V son idóneas para el fin indicado, pero su precio es muy alto. Por otra parte la menor densidad del aluminio, que lo hace atractivo para rebajar el peso de las estructuras, así como su menor costo, son dos ventajas adicionales de las aleaciones de aluminio frente a sus competidores.

Las principales áreas de aplicación de las aleaciones de aluminio para temperatura elevada, dentro de la industria aeroespacial, son la fabricación de componentes de turbinas, de misiles y en general, cualquier área donde el ahorro de peso sea un factor importante a la hora del diseño (1, 2, 3). El uso sería en componentes estructurales como: estructuras soporte de turbinas, álabes; carcasas de compresores de baja temperatura, etc. Los requisitos esenciales para este tipo de estructuras son una buena resistencia hasta temperaturas de 315°C, y una buena resistencia a temperatura ambiente después de 1000 horas de mantenimiento a temperatura elevada (2).

En la década de los 50 se desarrollaron las aleaciones denominadas "Productos de aluminio sinterizados" (SAP o XAP), mezclando polvo de aluminio con partículas de alúmina (4). El alto precio, la baja ductilidad y la dificultad para reproducir los resultados de propiedades mecánicas en este tipo de aleaciones, han impedido un amplia extensión de las mismas. Más tarde, en los 70, se ha vuelto a retomar la idea de dispersar partículas estables, óxidos y carburos, en una matriz de aluminio mediante métodos de aleado mecánico (5,6). Las posibilidades

de este tipo de aleaciones se continúan investigando en la actualidad (7).

En los años 60, se inició el trabajo experimental con otro tipo de aleaciones con alto contenido en soluto. Estas aleaciones se han podido obtener exclusivamente gracias al desarrollo de las técnicas de solidificación rápida (TSR), que han permitido, en primer lugar, la extensión de la solubilidad sólida de los elementos aleantes en el aluminio. Los solutos estudiados fueron, en principio, los metales de transición y posteriormente, las tierras raras, utilizadas principalmente como tercer aleante.

Las aleaciones clásicas de aluminio, series 2000, 6000 y 7000, basan su resistencia en la presencia de una dispersión de precipitados coherentes o semicoherentes en el seno de la matriz de aluminio. Este tipo de precipitados puede ser cizallado por las dislocaciones aunque supone un freno a su movimiento. La mejora en las propiedades de resistencia de estas aleaciones aumenta al aumentar la fracción de volumen de precipitados. Estos precipitados, normalmente fases metaestables, se originan mediante un tratamiento de solubilización y temple, seguido de un tratamiento de maduración a temperaturas entre la ambiente y unos 100°C. A temperaturas por encima de los 150°C, las fases endurecedoras se disuelven transformándose en fases estables que sufren un rápido proceso de maduración de Ostwald, perdiendo así la aleación sus características de resistencia mecánica. El proceso de maduración es rápido debido a la alta difusividad y solubilidad a temperatura elevada de los aleantes utilizados en este tipo de aleaciones. Estas características son necesarias, por otra parte, para conseguir:

- una cantidad de soluto suficiente que dé lugar a un gran volumen de precipitados de las fases metaestables.
- una buena homogeneización de la aleación antes del proceso de temple, de forma que la dispersión de precipitados a partir de la solución sólida

sobresaturada sea también homogénea en la matriz.

La filosofía para conseguir aleaciones de aluminio resistentes a temperatura elevada, una vez examinado el mecanismo de refuerzo de las aleaciones clásicas, está claro que debe basarse en principios diferentes. Conseguir una dispersión de precipitados coherentes o simicoherentes, como en las aleaciones clásicas de aluminio, o bien incoherentes, es el método más utilizado para conferir resistencia a una aleación, aunque existen otros métodos que pueden utilizarse para añadir una resistencia extra (8). Sea cual fuere el método que se emplee, la microestructura de la aleación debe mantenerse invariable al someterla a temperaturas elevadas, sin que tengan lugar procesos de maduración de Ostwald o de disolución de precipitados. Por tanto los aleantes que se utilicen deben poseer las siguientes características básicas:

- formar fases estables en el rango de temperaturas de utilización de la aleación para evitar la disolución de los precipitados de refuerzo
- poseer una baja difusividad en la matriz de aluminio, de forma que el proceso de maduración sea lento o no exista.

Existen varios elementos que poseen estas dos características aunque, desgraciadamente, llevan implícito un tercer factor desfavorable que ha impedido en el pasado el desarrollo de estas aleaciones: tienen baja solubilidad sólida en aluminio incluso a temperatura elevada. Esta característica conduce a que la obtención de este tipo de aleaciones por técnicas convencionales, dé origen a precipitados de gran tamaño que no producen mejora en la resistencia mecánica del aluminio y además provocan su fragilización.

Esta situación pudo modificarse al introducir las técnicas de solidificación rápida. Las TSR son muy variadas (9, 10), y se basan en conseguir la extracción rápida de calor del metal fundido mediante la disminución de alguna de las

dimensiones del caldo hasta el orden de los micrómetros. Esto da lugar a que el producto sólido tenga, al menos, una de sus dimensiones muy pequeña. La solidificación rápida (SR) se caracteriza por su capacidad para modificar la microestructura de los materiales obtenidos mediante estas técnicas frente a la de los obtenidos por técnicas de solidificación convencionales. Al utilizar las TSR la solidificación tiene lugar en condiciones muy alejadas del equilibrio termodinámico, en un líquido subenfriado donde la difusión es lenta y se ha alterado la cinética de nucleación y crecimiento de fases.

Los principales cambios que introduce la SR son: la extensión de la solubilidad en estado sólido, la disminución del tamaño de grano y de la microestructura en general (espaciado eutéctico interlaminar, espaciado de las ramas dendríticas, etc.), la obtención de altas concentraciones de defectos de red, la aparición de fases metaestables, e incluso la obtención de vidrios metálicos (11). Hay que tener en cuenta, además, que el uso de la SR no sólo condiciona la microestructura del material, sino que también influye en la evolución de ésta durante los tratamientos termomecánicos posteriores.

Un problema asociado a la obtención de material por TSR, que no hay que olvidar, es la forma de transformar este material en masivo para su utilización en aplicaciones industriales. Si se pretende desarrollar aleaciones de aluminio para alta temperatura mediante TSR se debe buscar simultáneamente una técnica de consolidación que no afecte de forma negativa a las propiedades obtenidas. La consolidación de material se produce mediante el transporte difusional de masa entre las partículas a consolidar (12). Si la difusión se produce a gran escala es probable que la microestructura varíe durante el proceso, perdiéndose de esta manera las buenas características obtenidas durante la SR.

El aluminio presenta un problema específico frente a la consolidación, que es la oxidación de su superficie. El material se recubre rápidamente de una capa

muy fina de óxido protector que dificulta la difusión del metal entre partículas. La oxidación de las partículas de aluminio es prácticamente imposible de evitar, a no ser que se manejen continuamente en vacío o en atmósfera inerte. Además, la capa de alúmina no es fácilmente reducible o eliminable (13). Por tanto, para conseguir la consolidación del material, es necesario, aparte de favorecer la difusión superficial, romper la capa de óxido mediante una deformación de cizalla (12). El proceso de consolidación más utilizado ha sido la extrusión en caliente, método que combina un calentamiento para favorecer la difusión y la deformación, con una deformación de cizalla.

En cualquier caso, hay que tener presente que la influencia, buena o mala, del proceso de consolidación en las propiedades mecánicas del material que se obtenga, depende de cómo modifica este proceso las características microestructurales que confieren resistencia y ductilidad a la aleación (14).

Los metales de transición (MT) poseen las características básicas deseables para los posibles aleantes de las aleaciones de aluminio para alta temperatura:

- forman compuestos intermetálicos estables
- los coeficientes de difusión son inferiores a los de los aleantes clásicos del aluminio (Cu, Mn, etc) en varios órdenes de magnitud (15,16)
- la solubilidad sólida está en el rango de 10^{-1} a 10^{-2} frente a valores de 1 a 10 (% atómico) para los aleantes clásicos del aluminio (15,16).

Las fases estables Al-MT son incoherentes con la matriz de aluminio, por lo que el freno al movimiento de las dislocaciones tendrá lugar por el mecanismo de Orowan, aumentando la resistencia a medida que disminuye la distancia entre precipitados. Para una misma fracción de volumen, la distancia interpartícula disminuye al disminuir el tamaño del precipitado, y para igual cantidad de aleante,

en tanto por ciento atómico, la fracción de volumen aumenta con el número de átomos de aluminio involucrados en la fase intermetálica.

En cuanto al proceso de maduración de Ostwald ya se ha visto que se ve favorecido por la buena difusividad del elemento en la matriz de aluminio. La fuerza impulsora para el proceso de crecimiento de precipitados es la disminución de la energía de intercara del sistema, aumentando la proporción volumen-superficie de los precipitados. Por lo tanto, cuanto menor sea la energía de intercara, menor será la fuerza impulsora del proceso de crecimiento de precipitados. La reducción de la energía de intercara del sistema es una condición termodinámica para que la maduración tenga lugar, pero no dice nada acerca de la cinética de la misma.

Para reducir la energía de intercara, los precipitados pequeños se disuelven, el soluto difunde a través de la matriz y engrosa los precipitados mayores. El proceso global de maduración puede dividirse en dos subprocesos: el salto de aleantes a través de la intercara precipitado-matriz, y la difusión de aleantes a través de la matriz. La velocidad del primer subproceso esta controlada por la barrera energética que debe superar el soluto para atravesar la intercara precipitado-matriz. La velocidad del segundo, está controlada por la difusión del soluto a través de la matriz, bien en volumen o bien a través de fronteras de grano, fronteras de subgrano, o dislocaciones. El subproceso más lento será el que controle la velocidad global del proceso de maduración (17, 18).

Teniendo en cuenta lo anterior, se pueden añadir dos características más, que sería conveniente que poseyeran los aleantes de las aleaciones de aluminio para alta temperatura:

- que en la fase precipitada estén implicados gran número de átomos de aluminio por átomo de aleante,
- que la energía de intercara matriz-precipitado sea, en principio, lo menor posible (18).

La investigación de las aleaciones de aluminio para alta temperatura con alto contenido en soluto se inició, por parte de empresas como Alcoa, Alcan y Allied Signal Inc., en los sistemas Al-Fe-Ce (19), Al-Fe-V-Si (20), y Al-Cr-Zr-Mn (21), respectivamente. Los resultados del estudio fueron esperanzadores, lo que condujo a ampliar el campo de aleantes y composiciones, en busca de soluciones a los problemas que presentaban las distintas aleaciones estudiadas. Los sistemas que más se han estudiado hasta el momento son los formados por Al-Fe-X (X= Ce, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, V, Zr), Al-Mn-Ni y Al-Cr-Zr.

A lo largo de las investigaciones de los años 70 y 80 se han puesto de manifiesto algunas características de los distintos aleantes y aleaciones. A continuación se resumen los resultados de tipo más general:

- el papel estabilizador del vanadio para algunas fases metaestables (22)
- la necesidad de utilizar grandes velocidades de solidificación en algunos sistemas, como en Al-Fe-V-Si y Al-Fe-Zr-V, para conseguir la precipitación de fases metaestables (22, 23)
- la gran estabilidad térmica de algunos precipitados como los de la fase metaestable $Al_{12}(Fe,V)_3Si$, y las fases estables Al_3Zr y $Al_{13}Cr_2$ (22, 24)
- problemas de ductilidad en algunas aleaciones de los sistemas Al-Cr-Y y Al-Fe-V-Si cuando aparece la fase estable (22,25)
- problemas de mecanizado en aleaciones base Al-Fe (2)
- problemas de fragilidad a temperatura elevada (26).

Las aleaciones Al-Cr parecen muy prometedoras, ya que no presentan los problemas de procesado que han aparecido en las aleaciones de base Al-Fe. Ahora bien, para su desarrollo industrial es necesario encontrar un tercer aleante que, bien por precipitación de una tercera fase, por solución sólida o por algún

otro mecanismo de refuerzo, confiera a la aleación mayor resistencia (27). Hasta ahora el aleante más estudiado ha sido el Zr.

El objetivo que se pretende alcanzar con el desarrollo de estas aleaciones es conseguir un material estructural de aluminio con una resistencia específica similar a la de las aleaciones de titanio, en el rango de temperaturas de 120 a 340°C. Por medio de esta comparación se ha establecido el nivel de resistencia mínimo que deben alcanzar estas aleaciones en función de la temperatura de ensayo. La línea de la figura 1.1 representa los objetivos prefijados para el límite elástico de las aleaciones de base Aluminio - Metal de Transición, y se utiliza ampliamente a la hora de contrastar la bondad de resultados obtenidos (10,15, 16, 28, 29).

En la actualidad, las aleaciones del sistema Al-Fe-V-Si son las únicas que alcanzan los objetivos propuestos en el rango completo de temperatura. Otras aleaciones los alcanzan parcialmente para las temperaturas más bajas dentro del rango. Las aleaciones binarias Al-Cr no alcanzan estos objetivos ni siquiera a temperatura ambiente en composiciones de Al-3%at.Cr, quedando la resistencia máxima de esta aleación unos 160 MPa por debajo de los objetivos propuestos (30).

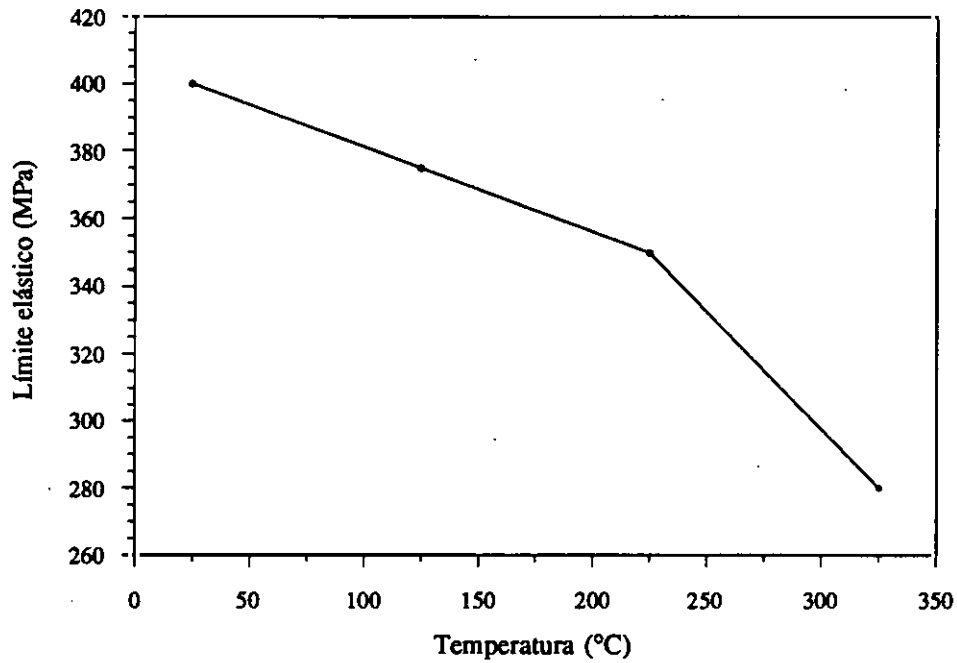


Figura 1.1. Valor mínimo del límite elástico en función de la temperatura de ensayo, según los objetivos fijados para las aleaciones de aluminio para alta temperatura.

1.2.- REFERENCIAS

1. E.K. Ioannidis, T. Sheppard, *J. Mat. Sci.*, **25**, 1990, 3965-3975.
2. M.P. Thomas, I.G. Palmer, C. Baker, "*Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*". Editado por F.H. Froes y S.J. Savage, Proc. Conf. Florida 1986, 337-345.
3. C.M. Adam, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series E, No.114, 186-209.
4. A. v. Zeerleder, *Z. Metallkd.*, **41**, 1950, 228-231.
5. J. Benjamin, *Met. Trans.*, **1**, 1970, 2943-2951.
6. G. Jangg, F. Kutner, *Aluminium*, **51**, 1975, 641-645.
7. E. Arzt, J. Rosler, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 31-56.
8. J.D. Embury, D.J. Lloyd, T.R. Ramachandran, *Treatise on Materials Science and technology*, Vol. 31. Editado por A.K. Vasudevan y R.D. Doherty, Academic Press 1989, 579-601.
9. S.J. Savage, F.H. Froes, *J. Metals*, **36**, 1984, 20.
10. C.M. Adam, R.E. Lewis, "*Rapidly Solidified Cristalline Alloys*". Editado por S.K. Das, B.H. Kear, C.M. Adam, Proceedings of TMS-AIME Northeast Regional Meeting, New Jersey, 1985, 157-183.
11. H. Jones, *Aluminium*, **54**, 1978, 274-281.
12. H. Fischmeister, E. Arzt, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series E, No.114, 137-155.

13. N.J. Grant, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series E, No.114, 210-228.
14. H. Jones, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series E, No.114, 156-185.
15. C.M. Adam, "*Rapidly Solidified Amophous and Crystalline alloys*". Editado por B.H. Kear, B.C. Giessen, M. Cohen, Elsevier Science 1982, 411-422.
16. E.A. Starke, Jr., 6th Int. Conf. on the "*Strength of Metals and Alloys*", Melbourne 1982, Ed. Pergamon Press, 1025-1035.
17. R.E. Smallman, "*Modern Physical Metallurgy*", 4^o Edición. Butterworths, 1985.
18. J.M. Sater, S.C. Jha, T.H. Sanders, Jr., *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 31. Editado por A.K. Vasudevan y R.D. Doherty, Academic Press 1989, 409-443.
19. Y.W. Kim, W.M. Griffith, F.H. Froes, *J. Metals*, **3 2**,1985, 27.
20. D.J. Skinner, R.L. Bye, D. Raybould, A.M. Brown, M.S. Zedalis, "*Processing of Structural Metals by Rapid Solidification*". Editado por H. Froes, S.J. Savage, Metals Park, Oh: ASM Int., 1987.
21. G.J. Marshall, I.R. Hugues, W.S. Milles, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 1986, 394-399.
22. P. Gilman, *Metals and Materials*, **6**, 1990, 504.
23. L. Angers, Y. Chen, M.E. Fine, J.R. Wertman, M.S. Zedalis, "*Alluminium Alloys, Physical and Mechanical Properties*", Vol.I. Editado por E.A. Starke Jr. y T.H. Sanders Jr., Proc. Int. Conf. University of Virginia, Virginia 1986, 321-337.

24. G.J. Marshall, J.R. Hugues, W.S. Miller, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 1986, 394-399.
25. J.A. Hawk, L.M. Angers, H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 337-354.
26. W.C. Porr Jr., A. Reynolds, Y. Leng, R.P. Gangloff, *Scripta Metall. Mater.*, **25**, 1991, 2627-2632.
27. L. Katgerman, H. Kleinjan and P. de Ruiter, *P.N. Aerospace Mat.*, Vol. II, Proc. Conf. Berna 1984, 158.
28. S.K. Das and L.A. Davis, *Mat. Sci. Eng.*, **98**, 1988, 1-12.
29. I.G. Palmer, M.P. Thomas and G.J. Marshall, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 217-241.
30. C. Fernandez Rivera, "*Stabilite Thermique de la microstructure et des proprietes mecaniques des alliages Al₃Cr₁Ce et Al₃Cr(1V,2Si) rapidement solidifies*", Tesis Doctoral presentada en L'Institut National Polytechnique de Lorraine, Octubre 1990.

CAPITULO II

PRESENTACION DEL TRABAJO

2.1.- OBJETIVOS Y METODOLOGIA

El objetivo principal de este trabajo es determinar las posibilidades que ofrecen el níquel, el molibdeno y el silicio, como tercer aleante, para mejorar la resistencia mecánica de aleaciones base Al-Cr. Los elementos más estudiados hasta ahora como tercer aleante han sido el circonio y el hierro, por lo que este trabajo supone un primer paso para determinar el posible desarrollo industrial de tres nuevos tipos de aleaciones de aluminio para alta temperatura.

El níquel y el molibdeno cumplen con las características que se consideran necesarias para los aleantes de aleaciones de aluminio para alta temperatura, tal como se han expuesto en la introducción de este trabajo (Capítulo I). El silicio, sin embargo, es más soluble en el aluminio y difunde con mayor facilidad. Teniendo en cuenta su capacidad para conferir ductilidad a las aleaciones de aluminio se considera que pudiera resultar beneficioso, dados los problemas de fragilización que se han detectado en estas aleaciones. Además, al formar una fase ternaria con el cromo y el aluminio, parece lógico suponer que el proceso de maduración de los dispersoides estará controlado por las propiedades de difusión del cromo, no afectando por tanto, la mayor facilidad del silicio para difundir en la matriz de aluminio.

También se pretende en este trabajo obtener datos experimentales sobre la microestructura de solidificación de polvos obtenidos mediante la técnica de atomización centrífuga, que puedan ser utilizados para contrastar los estudios teóricos actuales sobre solidificación rápida.

Otro objetivo es intentar determinar si efectivamente la presencia de una segunda dispersión de intermetálicos es capaz de mejorar las características de resistencia de las aleaciones de base Al-Cr, tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada. Por último, dado que se estudian tres aleantes diferentes, se

intentará deducir algunas características aconsejables para un tercer aleante ideal para las aleaciones base Al-Cr.

Se han estudiado las aleaciones siguientes:

Al-3 % at. Cr-0.3 % at. Mo

Al-3 % at. Cr-1 % at. Ni

Al-3 % at. Cr-3 % at. Ni

Al-3 % at. Cr-1% at. Si

Al-3 % at. Cr-3 % at. Si

Se han seguido los pasos típicos en la obtención de aleaciones de aluminio para alta temperatura. En primer lugar se ha obtenido el material en forma de polvo mediante solidificación rápida, utilizando la técnica de atomización centrífuga. En un segundo paso, las partículas de polvo con diámetros comprendidos entre 50 y 100 μm se han utilizado para la obtención del material consolidado a través de un proceso de extrusión.

El porcentaje de cromo se ha mantenido constante en todas las aleaciones de forma que permita determinar los efectos del tercer aleante. En lo que sigue, las aleaciones se especifican por el tanto por ciento atómico y el símbolo del tercer aleante. Se suprimirán los signos % at. por brevedad. En general, cualquier composición se dará en tanto por ciento atómico de no especificarse otra cosa, por entender que esta nomenclatura es más directa a la hora de interpretar los resultados.

El desarrollo de este trabajo se puede separar en las cuatro fases que se describen a continuación, repetidas para cada aleación estudiada:

Fase 1

Estudio de la microestructura de solidificación de los polvos atomizados.

Fase 2

Estudio de la estabilidad térmica de los polvos para determinar la posibilidad de transformar el material en masivo, sin provocar cambios microestructurales que afecten de forma negativa a las propiedades.

Fase 3

Estudio de la estabilidad de la microestructura de las barras extruidas frente a distintos tratamientos térmicos, y de su relación con las propiedades mecánicas medidas a temperatura ambiente

Fase 4

Estudio de las propiedades mecánicas en función de la temperatura de ensayo, dentro del rango de utilización de estas aleaciones.

La exposición del trabajo se ha realizado de la siguiente forma:

- Se inicia con una breve descripción, dentro de este mismo capítulo, de los diagramas de equilibrio de los sistemas relacionados con las aleaciones estudiadas.
- En el Capítulo III se describen algunos estudios teóricos relacionados con la solidificación rápida y con los posibles mecanismos de refuerzo de las aleaciones Al - Metal de Transición. Se quiere destacar una breve exposición, que se ampliará en el Capítulo VI, de una serie de trabajos que relacionan la microestructura de solidificación en polvos atomizados de Al-Cr con la selección de fase originada por el subenfriamiento de nucleación. También se exponen en el Capítulo III, las conclusiones de distintos investigadores que trabajan en aleaciones Al - Metal de transición, sobre los mecanismos de refuerzo que actúan

en estas aleaciones cuando se ensayan a temperatura elevada.

- En los Capítulos IV y V se presentan los resultados experimentales obtenidos en los estudios realizados sobre los polvos y las barras extruidas, respectivamente. Los dos capítulos se han estructurado de igual forma: comienzan por una descripción del método de obtención del material y de los métodos experimentales utilizados en el estudio. Finalmente se presentan, con la ayuda de tablas y figuras, los resultados de los distintos ensayos realizados.
- En el Capítulo VI se hace el análisis y discusión de los resultados obtenidos en este trabajo en relación a los objetivos del mismo. Este capítulo se ha estructurado en cuatro apartados que se corresponden aproximadamente con las fases en las que se ha dividido el trabajo.
- Por último, en el Capítulo VII se presentan las conclusiones del trabajo.
- Las referencias bibliográficas se dan para cada capítulo en el último apartado del mismo.

Este trabajo se enmarca dentro de un proyecto EURAM y ha sido realizado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. El material de partida, polvo, ha sido obtenido en L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, organismo coparticipante en este proyecto. Las barras extruidas a partir del polvo han sido fabricadas por Pechiney.

2.2.- DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES RELACIONADOS CON LAS ALEACIONES ESTUDIADAS

Existe muy poca información sobre los diagramas ternarios de los sistemas Al-Cr-Ni y Al-Cr-Mo, en la zona de altas concentraciones de aluminio. En el sistema Al-Cr-Ni se ha informado sobre la posible existencia de una fase ternaria $Cr_{1.5}NiAl_{7.5}$ (1), pero la información es muy escasa. En cuanto al sistema Al-Cr-Mo, no parece que exista ninguna fase ternaria (1). Por tanto, se van a presentar a continuación los diagramas de equilibrio de fases binarios de los sistemas Al-Cr, Al-Ni, Al-Mo, y el diagrama de equilibrio de fases ternario Al-Cr-Si, sobre el que existe suficiente información en la literatura.

2.2.1.- SISTEMA Al-Cr

En la figura 2.1 se presenta el diagrama de equilibrio del sistema Al-Cr, según el libro "Binary Alloy Phase Diagrams" editado por T.B. Massalski (2). En la zona rica en aluminio se produce una reacción peritética a $661^{\circ}C$, por la cual se forma una solución sólida de 0.38 % de Cr a partir del compuesto $Al_{13}Cr_2$ y de un líquido con 0.19 % de Cr (3). El límite de solubilidad del cromo en el aluminio es igual a 0.38 % a $661^{\circ}C$ y se reduce a 0.16 % a $427^{\circ}C$ (4). El límite de solubilidad puede aumentarse hasta 6 % por solidificación rápida (5). La disolución de cromo en el aluminio produce una disminución del parámetro de red del aluminio (6).

Una aleación con un 3 % de cromo solidificaría, según el diagrama de equilibrio, de la siguiente forma:

- Aproximadamente a $880^{\circ}C$, comenzaría a solidificar el intermetálico $Al_{11}Cr_2$, coexistiendo con la fase líquida.

- A 791°C el líquido reacciona con el compuesto $Al_{11}Cr_2$ para formar $Al_{13}Cr_2$. Aún queda fase líquida sin reaccionar.
- A 661°C el líquido restante reacciona con el intermetálico $Al_{13}Cr_2$ parcialmente, formándose la fase Al- α solución sólida y solidificando completamente la aleación.
- En estado sólido coexisten las fases Al- α y $Al_{13}Cr_2$.

Por tanto, en una solidificación convencional, es de esperar que en estado sólido coexistan las tres fases, Al- α , $Al_{13}Cr_2$ y $Al_{11}Cr_2$, puesto que es difícil que las reacciones se completen durante la solidificación.

Las características de las fases implicadas son las siguientes (1):

Fase Al- α , cúbica centrada en las caras, el parámetro de red del aluminio puro es $a=0.4049$ nm, dependiendo el parámetro de la solución sólida de la cantidad de cromo disuelta.

Fase $Al_{13}Cr_2$, monoclinica, los parámetros de red valen:

$a = 2.5196$ nm $b = 0.7574$ nm $c = 1.0949$ nm, y el ángulo $\beta = 128.7^\circ$.

Fase $Al_{11}Cr_2$, monoclinica, los parámetro de red valen:

$a = 1.2880$ nm $b = 0.7652$ nm $c = 1.0639$ nm, y el ángulo $\beta = 122.2^\circ$.

2.2.2.- SISTEMA Al-Mo

En la figura 2.2 se presenta el diagrama de equilibrio del sistema Al-Mo (2). En la zona rica en aluminio se produce una reacción peritética a 660.5°C, por la cual se forma una solución sólida de aproximadamente 0.075% de Mo a partir del compuesto $Al_{12}Mo$ y de un líquido de 0.03 % de Molibdeno (4). El límite de solubilidad del molibdeno en el aluminio es igual a 0.075 % a 660.5°C y se reduce

a aproximadamente 0.03 % a 427°C (4). El límite de solubilidad puede aumentarse hasta un 3 % por solidificación rápida (4). La disolución de molibdeno en el aluminio produce una disminución del parámetro de red del aluminio (4).

La cantidad de molibdeno en la aleación estudiada es de 0.3 %. Por tanto, a temperatura ambiente, según el diagrama de equilibrio coexisten las fases Al- α y Al₁₂Mo. La fase Al₁₂Mo es cúbica centrada en el cuerpo, con un parámetro de red de 0.75815 nm (1).

2.2.3.- SISTEMA Al-Ni

En la figura 2.3 se presenta el diagrama de equilibrio del sistema Al-Ni (2). En la zona rica en aluminio se produce una reacción eutéctica a 639.9°C, por la cual se forma una solución sólida de 0.11% de Ni a partir de un líquido de 2.7 % de Ni (2). El límite de solubilidad del níquel en el aluminio es igual a 0.11 % a 639.9°C y se reduce a 0.01 % a 500°C (2). El límite de solubilidad puede aumentarse hasta 7.7 % por solidificación rápida (2). La disolución de níquel en el aluminio produce una disminución del parámetro de red del aluminio (4).

Según el diagrama de equilibrio, para aleaciones con contenidos de níquel de un 1 % y de un 3 %, en estado sólido coexisten las fase Al- α y Al₃Ni. La fase Al₃Ni es ortorrómbica, con los siguientes parámetros de red (1):

a = 0.66115 nm b = 0.73664 nm c = 0.48118 nm.

2.2.4.- SISTEMA TERNARIO Al-Cr-Si

En la figura 2.4 se presenta la zona rica en aluminio del diagrama ternario

Al-Cr-Si (4). Según puede verse en esta figura en la zona de interés para las aleaciones estudiadas en este trabajo (entre un 1 % y un 3 % en masa de silicio aproximadamente, y un 5.6 % en masa de cromo) puede tener lugar la reacción peritética ternaria P1. La solidificación de las aleaciones Al₃Cr₁Si y Al₃Cr₃Si tiene lugar de la siguiente forma, según el diagrama de equilibrio (4, 7, 8):

Al₃Cr₁Si:

- A 880°C comienza a solidificar la fase Al₁₁Cr₂.
- A 720°C se alcanza el valle peritético binario donde el líquido reacciona con la fase Al₁₁Cr₂ para formar Al₁₃Cr₂. A 715°C se ha consumido toda la fase Al₁₁Cr₂.
- A 650°C se alcanza el valle peritético binario donde el líquido reacciona con la fase Al₁₃Cr₂ para formar Al-α.
- a 625°C se alcanza la temperatura peritética ternaria y tiene lugar la reacción entre el líquido y la fase Al₁₃Cr₂ para formar Al-α y Al₁₃Cr₄Si₄, consumiéndose todo el líquido.
- Una vez que ha solidificado todo el líquido coexisten las fases Al-α, Al₁₃Cr₂ y Al₁₃Cr₄Si₄.

Al₃Cr₃Si:

- A 880°C comienza a solidificar la fase Al₁₁Cr₂.
- A 690°C comienza la separación de la fase Al₁₃Cr₄Si₄, que coexiste con las fases anteriores.
- A 680°C tiene lugar la transformación invariante peritética ternaria por la que el líquido reacciona con la fase Al₁₁Cr₂, para formar Al₁₃Cr₂ y Al₁₃Cr₄Si₄, consumiéndose toda la fase Al₁₁Cr₂.
- A 625°C tiene lugar la transformación invariante peritética ternaria por la que el líquido reacciona con la fase Al₁₃Cr₂ para formar Al-α y Al₁₃Cr₄Si₄.

- A 585°C se consume todo el líquido coexistiendo en el estado sólido las fases Al- α y $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$.

La fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ es cúbica centrada en las caras, con un parámetro de red de 1.0917 nm. (1). Es interesante comentar que los análisis químicos de cristales primarios de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ daban una solubilidad despreciable del silicio en esta fase, lo que se confirmó por medidas de microdureza y de rayos X (1).

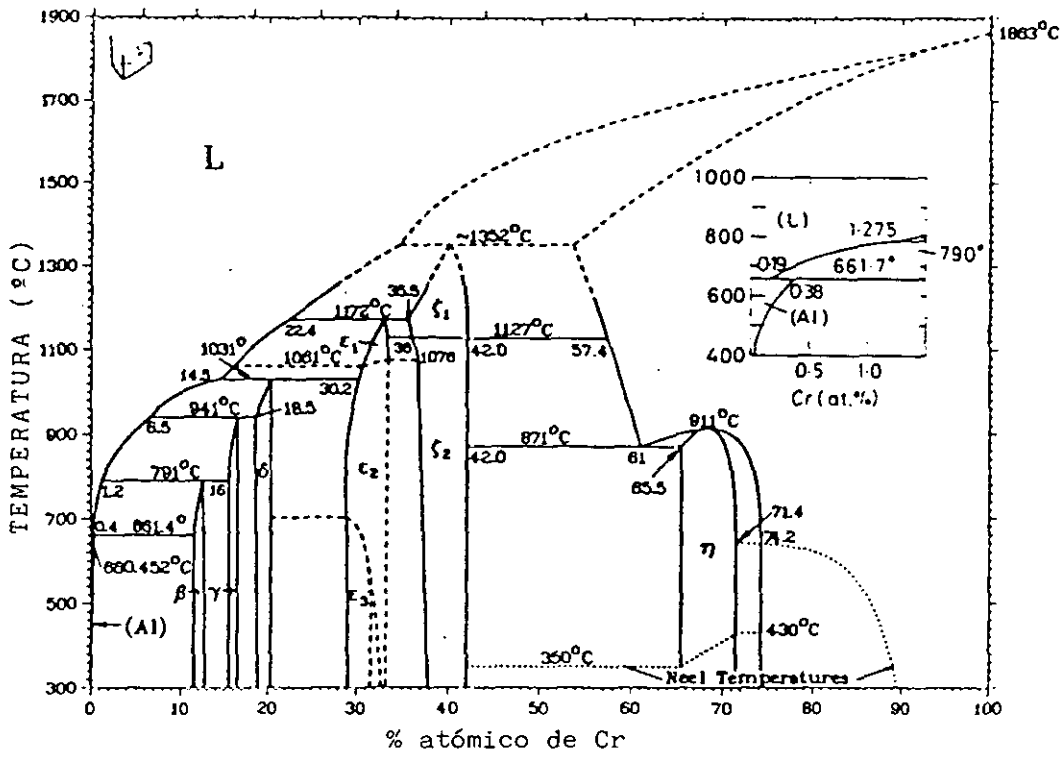


Figura 2.1.- Diagrama de equilibrio del sistema Al-Cr (2).

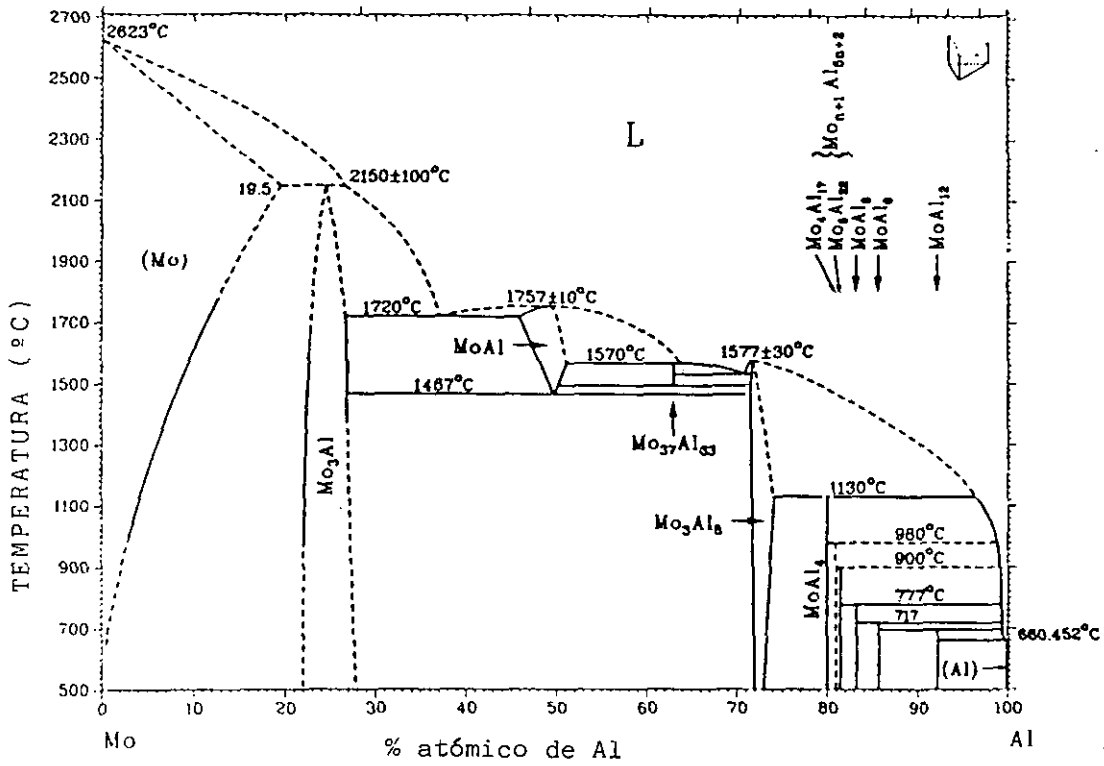


Figura 2.2.- Diagrama de equilibrio del sistema Al-Mo (2).

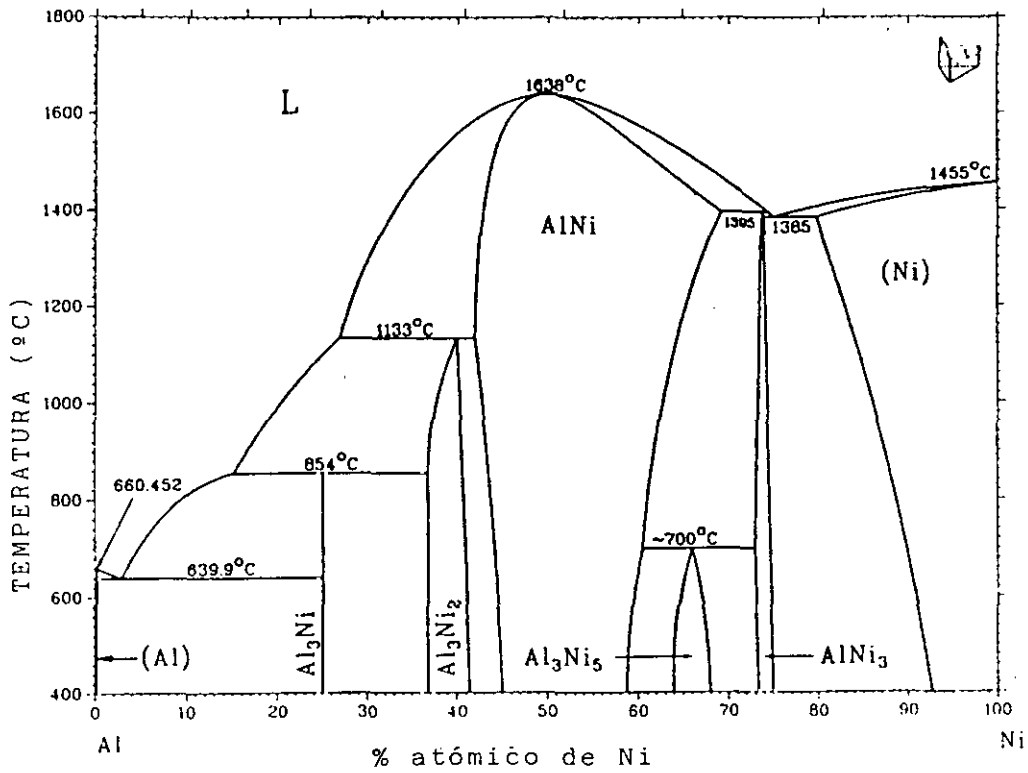


Figura 2.3.- Diagrama de equilibrio del sistema Al-Ni (2).

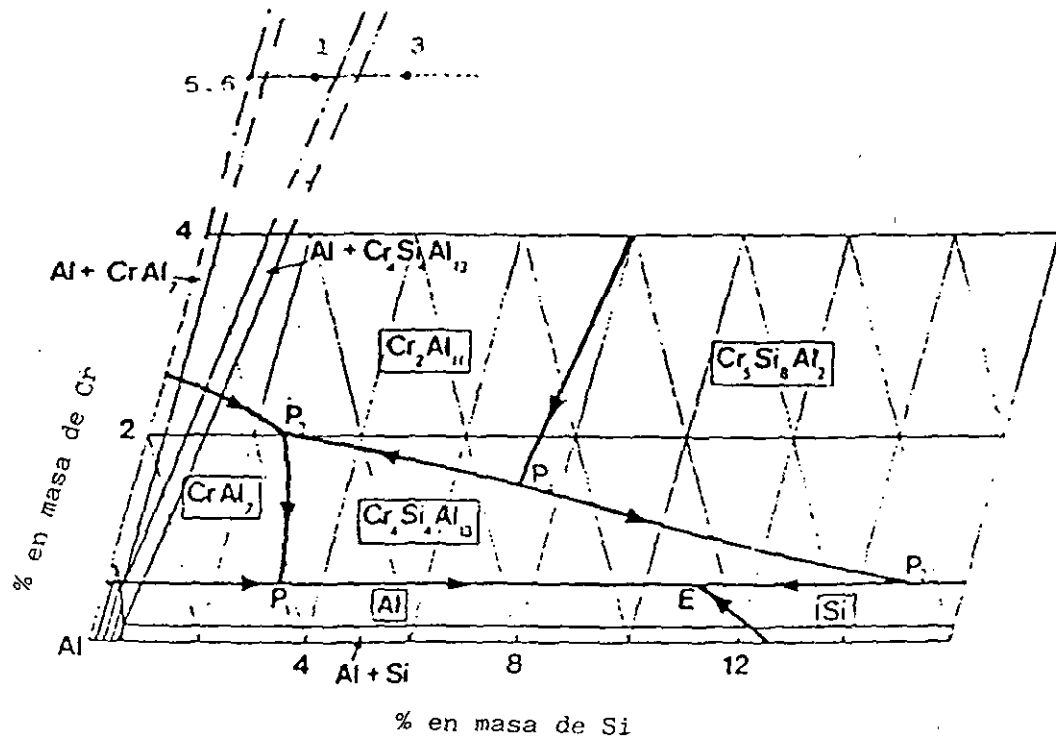


Figura 2.4.- Zona rica en aluminio del diagrama de equilibrio ternario Al-Cr-Si. Las líneas gruesas corresponden a la superficie de líquidus, las fases encuadradas son las fases primarias, y las líneas finas corresponden a la distribución de fases de equilibrio a 577°C.

2.3.- REFERENCIAS

1. "Ternary Alloys", Vol.4. Editado por G. Petzow y G.Effenberg, VCH, 1991.
2. "Binary Alloy Phase Diagrams". Editado por T.B. Massalaski, ASM, 1986.
3. N. Saunders, V.G. Rivlin, *Mater. Sci. Technol.*, **2**, 1986, 521.
4. L.F. Mondolfo, "Aluminium Alloys: Structure and Properties", Butterworth 1976.
5. S.P. Midson, H. Jones, "Rapidly Quenched Metals II". Editado por T. Masumoto y K. Suzuki, *The Japan Institute of Metals*, 1981, 1539.
6. S.P. Midson, R.A. Buckley, H. Jones, "Rapidly Quenched Metals II". Editado por T. Masumoto y K. Suzuki, *The Japan Institute of Metals*, 1981, 1521.
7. S.P. Alisova, P.B. Budberg, "Diagramas de estado de los sistemas metálicos" (en ruso). Instituto Estatal de Información Científica y Técnica, Moscú, 1965.
8. "Equilibrium Diagrams of Aluminium Alloy Systems". The Aluminium Development Association, London, 1961.

CAPITULO III

**MARCO TEORICO
RELACIONADO CON EL
DESARROLLO DE ALEACIONES
DE BASE ALUMINIO - METAL DE
TRANSICION**

3.1.- PRINCIPIOS BASICOS Y EFECTOS DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA

La solidificación rápida (SR) es un procedimiento de solidificación que afecta a la estructura, propiedades del material solidificado, y a las reacciones que pueden tener lugar durante los posteriores tratamientos térmicos. Las principales variaciones respecto a los métodos convencionales de colada que pueden introducir las técnicas de solidificación rápida (TSR) son (1):

- Extensión de la solubilidad en estado sólido
- Disminución del tamaño de grano
- Modificación del esquema de segregación
- Formación de fases metaestables
- Obtención de altas concentraciones de defectos de red
- Obtención de vidrios metálicos.

Todo esto ha permitido desarrollar nuevas aleaciones, algunas de ellas prometedoras. De hecho, ya se ha comercializado una aleación de Al-Fe-V-Si.

La solidificación rápida se basa en la extracción de calor del líquido a velocidad elevada. Para conseguir esto, se han desarrollado multitud de técnicas: enfriamiento por aplastamiento, sea entre pistones o mediante cañón; colada sobre una rueda, sea por chorro o mediante flujo laminar; atomización por gas inerte o agua; atomización centrífuga; depósito a partir de atomización por plasma; fusión superficial mediante haz de electrones o por laser, etc. Existen trabajos, como uno de Jones (2), donde se hace una revisión de los métodos para obtener partículas, u otro de Katgerman (3) para productos continuos. Anantharaman y Suryanarayana (4) también tratan ampliamente el tema de las diversas TSR. La fórmula común a todos los métodos consiste en reducir las dimensiones de la

masa líquida, o al menos una de ellas, y ponerla en contacto con un sumidero de calor eficiente. Gracias a la alta velocidad de enfriamiento, se consigue alcanzar en el líquido una temperatura considerablemente inferior a la temperatura de solidificación de equilibrio, antes de que se inicie la nucleación de fases sólidas. De esta forma, la solidificación tiene lugar en unas condiciones muy alejadas de las de equilibrio, lo que conduce a la obtención de sólidos con microestructuras y propiedades diferentes a las obtenidas por colada convencional. En la mayoría de los casos la dimensión estrecha del líquido es inferior a $100 \mu\text{m}$ y la velocidad de enfriamiento se ha estimado que es superior a 10^5Ks^{-1} , lo que conduce a tiempos de solidificación de unos pocos milisegundos. Estas condiciones obligan a una modificación de las teorías de nucleación y crecimiento de fases sólidas. Para intentar acercarse a lo que realmente ocurre durante un proceso de solidificación rápida, es necesario utilizar una formulación más general de las funciones termodinámicas, y considerar los factores de tipo cinético que juegan un papel importante a la hora de determinar la microestructura de materiales obtenidos por SR.

Las TSR pueden agruparse en dos tipos principales: técnicas de atomización y técnicas de depósito. En el primer grupo, la transmisión de calor al ambiente se produce principalmente por mecanismos de convección, mientras que, en el segundo grupo, el mecanismo dominante es la conducción. La transmisión de calor por conducción es, en general, más eficiente que por convección, por lo que las técnicas de depósito permiten, en principio, obtener velocidades de enfriamiento mayores.

En caso de que la temperatura de transición vítrea sea superior a la de nucleación, el líquido alcanza la viscosidad suficiente para que se le pueda considerar materia condensada antes de que se produzca la cristalización, obteniéndose un material amorfo. Para el caso de nucleación de fases cristalinas, la evolución de la temperatura del caldo durante el proceso de solidificación

puede verse esquemáticamente en la figura 3.1 (5). A causa de la alta velocidad de enfriamiento y antes de que comience la solidificación, la temperatura del caldo desciende rápidamente por debajo de la temperatura de solidificación en equilibrio, T_m . A partir del momento en que se alcanza la temperatura de nucleación, T_n , comienza la solidificación. El calor latente que se genera durante la misma se transmite al sólido y al caldo adyacentes al frente de solidificación. Esto hace que la temperatura del material aumente hasta un valor, T_e , en el que el calor cedido al exterior y el generado en la solidificación se equilibran. A esta temperatura estacionaria T_e , tiene lugar el resto de la solidificación. Al valor de la diferencia entre la temperatura de solidificación en equilibrio termodinámico y la temperatura a la que se produce la nucleación, se le denomina subenfriamiento de nucleación y viene dado por la expresión:

$$\Delta T_n = T_m - T_n \quad [3-1]$$

El periodo de la solidificación durante el que la temperatura está variando (entre los puntos 1 y 2 en la fig.3.1) se denomina recalcencia. Durante este periodo es de esperar una alta velocidad del frente de solidificación, que irá disminuyendo a medida que la temperatura del líquido se eleva por efecto del calor latente de solidificación. El periodo en el que la solidificación tiene lugar a la temperatura T_e se denomina isoterma, y la velocidad del frente de solidificación está controlada por la cesión de calor al ambiente o sumidero. En el punto 3 se ha completado la solidificación.

Predecir de forma precisa la microestructura que se va a obtener en una aleación solidificada por TSR es difícil por el momento. En la figura 3.2 se representan los parámetros que sería necesario conocer, la relación entre ellos, y la gran variedad de disciplinas implicadas en la determinación de estos

parámetros. En primer lugar sería necesario conocer, en función de las variables implicadas en las distintas TSR, la velocidad de enfriamiento, v_e . La velocidad de enfriamiento influye en la microestructura del material solidificado, pero no es un parámetro que se utilice directamente en las teorías de solidificación. Una vez conocida v_e , habría que determinar el subenfriamiento de nucleación o, simplemente, la temperatura de nucleación. El valor de T_n no depende exclusivamente de la velocidad de enfriamiento, sino que influyen otros factores relacionados con el tipo y la cinética de nucleación, y con las fases que pueden nuclear a partir del caldo. En los últimos años, se ha dado gran importancia al papel que juega ΔT_n en la microestructura de las aleaciones obtenidas por SR (6,7,8). Además, es importante hacer notar que, las microestructuras que se han obtenido mediante TSR ya habían sido observadas en materiales solidificados a velocidad de enfriamiento muy baja, en condiciones en las que se había dificultado el proceso de nucleación (7). Esto pone de manifiesto la gran influencia del subenfriamiento de nucleación en la microestructura. Otro parámetro importante relacionado con la microestructura del material solidificado es la velocidad del frente de solidificación, v_s , cuyo valor depende de ΔT_n y de v_e . Mientras que el valor del subenfriamiento de nucleación parece estar directamente relacionado con cuestiones relativas a la selección de fase en el inicio de la solidificación, el valor de la velocidad del frente de solidificación se relaciona con el tipo de intercara sólido-líquido durante el proceso de solidificación. Al analizar la microestructura de materiales obtenidos mediante TSR, es necesario tener en cuenta el hecho de que la microestructura observada puede no corresponder exactamente a la microestructura de solidificación. Durante la recalcificación, la temperatura del sólido adyacente a la intercara sólido-líquido, absorbe parte del calor latente de solidificación, aumentando su temperatura, lo que puede facilitar transformaciones en estado sólido que modifiquen la microestructura de

solidificación.

3.1.1.- VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO

La velocidad de enfriamiento, v_e , en un proceso de SR, depende de la técnica utilizada y es difícil tanto de calcular teóricamente como de medir de forma experimental. Por ejemplo, en el caso de aplastamiento entre pistones, la velocidad de enfriamiento se ha medido situando termopares entre las dos masas de material refrigerante y haciendo que la gota líquida forme parte de la cadena metálica del termopar (9). En el caso de colada sobre rueda, se ha recurrido a la termografía infrarroja de alta velocidad (10, 11). Las medidas directas de la velocidad de enfriamiento son difíciles debido a la pequeña masa que solidifica y a las altas velocidades de enfriamiento entre 10^2 y 10^6 Ks⁻¹(12).

Se ha intentado determinar v_e a partir de medidas de características microestructurales como el espaciado interdendrítico, el espaciado interlaminar en microestructuras eutécticas, o el tamaño de celda. En los cálculos se estiman valores para los coeficientes de transferencia de calor y las propiedades físicas del material, y se combinan con datos extrapolados de medidas a relativamente bajas velocidades de enfriamiento. Los resultados se deben considerar como aproximaciones del orden de magnitud de la velocidad media de enfriamiento (12). Es importante no olvidar que durante un proceso de solidificación rápida, v_e varía al iniciarse la solidificación del material por efecto del calor latente de solidificación, por lo que suponer una velocidad media de enfriamiento durante todo el proceso es una aproximación válida para analizar algunos aspectos del proceso (6). La disminución en la velocidad de enfriamiento debida al inicio de la solidificación se ha detectado en algunas medidas experimentales (5).

Existen algunos tratamientos teóricos que permiten determinar u_e en procesos de SR, en función de las variables de la TSR y de las propiedades del material que solidifica. El factor principal a la hora de calcular u_e es el valor del coeficiente de transferencia de calor, h , del caldo al medio o sumidero. Clyne y col. (6) dan una fórmula para el cálculo de h , en gotas atomizadas mediante un HPGA (atomizador por gas a alta presión) en función de la velocidad relativa gota-gas. Una vez conocido el valor de h , y teniendo en cuenta que, según los resultados de este estudio, las condiciones de enfriamiento son siempre Newtonianas (la conducción del calor en el material es mucho más rápida que a través de la interacara material-sumidero), es fácil calcular el tiempo total para que se complete el enfriamiento de la gota suponiendo que la cesión de calor se efectúa a temperatura constante. Si como punto final se toma la temperatura de solidificación, T_m , el calor que debe ceder la gota al medio viene dado por:

$$\Delta H = \pi d^3 (C_L \Delta T_{sup} + \Delta H_f) / 6 \quad [3-2]$$

donde: d es el diámetro de partícula

C_L es el calor específico del material fundido

$\Delta T_{sup} = T_0 - T_m$, se denomina sobrecalentamiento, y T_0 es la temperatura de colada

ΔH_f es el calor latente de solidificación.

El tiempo necesario para que la gota se enfrie, t_f , será:

$$t_f = \Delta H / (h \Delta T_{i,m} \pi d^2) \quad [3-3]$$

donde: $\Delta T_{i,m}$ es la temperatura promediada en el tiempo de la intercara, que se aproxima por la diferencia $(T_m - T_0)$.

Intentar estimar la velocidad de enfriamiento simplemente como $(T_m - T_0) / t_f$, conduciría a una situación poco realista. En el caso de la SR, la recalcencia asociada con la evolución del calor latente hace que el suponer una u_e constante para todo el proceso no se ajuste en absoluto a la historia térmica de las gotas.

Clyne y col., resolviendo por métodos numéricos el problema de flujo de calor Newtoniano en partículas esféricas, predicen la historia térmica en función del valor de h . De esta forma se estima que para gotas pequeñas, de 2 a 3 μm de diámetro, con un coeficiente de transferencia de calor del orden de $10^6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, la velocidad de transferencia de calor al exterior excede a la velocidad de generación de calor por efecto de la solidificación. En este caso la recalcencia del líquido se detendría, no alcanzándose el periodo de solidificación isoterma. Evidentemente, para este cálculo se han empleado valores particulares de ΔT_n y u_e . Una conclusión de tipo más general se refiere a los altos valores del coeficiente de transferencia de calor que se alcanzan en gotas atomizadas en helio, siendo la dependencia de h notable respecto al tamaño de partícula, y más suave con la velocidad relativa gota-gas.

Cantor (5) analiza, entre otros casos, el enfriamiento de una masa líquida de espesor X y con las otras dimensiones infinitas en el plano perpendicular (figura 3.3), suponiendo una transmisión de calor monodireccional y un sumidero de calor perfecto. Estas condiciones se aproximan bastante a la realidad en el caso de colada sobre rueda o aplastamiento entre pistones. Si se considera que la masa líquida está a una temperatura inicial T_0 , y que en el instante $t=0$ se pone en contacto con un sumidero de calor a una temperatura constante T_s , el flujo

calorífico a través de la unidad de área, q , vendrá dado por la ley de Fourier:

$$q = -k (\partial T / \partial x) \quad [3-4]$$

donde: k es la conductividad térmica del material

T es la temperatura que es función del tiempo y de la distancia al sumidero, $T(x,t)$.

Por otra parte, en la intercara material/sumidero se produce un problema de transmisión de calor a través de paredes donde puede aplicarse la ley de Newton del enfriamiento:

$$q = h (T(x) - T_s) \quad [3-5]$$

Los perfiles de temperatura que resultan en el material en función del tiempo vendrán dados por la solución de la ecuación de difusión térmica unidireccional:

$$(\partial T / \partial t) = \alpha (\partial^2 T / \partial x^2) \quad [3-6]$$

donde: $\alpha = k / \rho C_L$, siendo ρ la densidad y C_L la capacidad calorífica específica del material.

Resolviendo esta ecuación se calcula el valor de la temperatura en ambas superficies de la masa que solidifica ($x=0$ y $x=X$), utilizando distintos valores del número de Nusselt ($N_s = hX/k$) (5). Las temperaturas así obtenidas se pueden comparar con las curvas de enfriamiento obtenidas experimentalmente con las

técnicas de colada sobre rueda o aplastamiento entre pistones. Al calcular los valores teóricos se ha reemplazado el valor de C_L , por $C_L + L/\Delta T_s$ (L es el calor latente de solidificación y ΔT_s el rango de temperatura efectivo en el que la solidificación tiene lugar, que se estima de forma que permita un subenfriamiento de nucleación de unos 200 K), para tener en cuenta la evolución del calor latente durante la solidificación. De la comparación con los resultados experimentales, se determina el valor de N_s para ambas TSR, lo que permite calcular el coeficiente de transferencia de calor y la velocidad de enfriamiento. Para enfriamiento entre pistones Cantor determina un valor de h entre 3 y $3.5 \cdot 10^5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, y para colada sobre rueda de 10^4 a $10^5 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Cantor ha realizado este tipo de cálculos para flujo calorífico bi y tri-dimensional, pero no han podido ser contrastados con datos experimentales.

Se quiere destacar, después de haber expuesto estos dos tratamientos para determinar u_e para distintas TSR que, en ambos casos, el subenfriamiento de nucleación se introduce como un dato "a priori", por lo que los valores obtenidos de u_e están sujetos a la incertidumbre en el valor real de ΔT_n .

3.1.2.- SUBENFRIAMIENTO DE NUCLEACION

Como ya se ha dicho anteriormente, en la actualidad se considera que el subenfriamiento de nucleación es un factor determinante de la microestructura de aleaciones obtenidas por TSR. Se ha destacado su influencia en el control de la cinética de selección de fase y de la velocidad del frente sólido líquido (7, 8). En general se acepta que una mayor u_e para una TSR y un material determinados,

conduzca a mayores ΔT_n (7). En polvos atomizados, además del efecto de u_e , el aislamiento de nucleantes producido al dividir la masa líquida en partículas muy finas, inhibe la nucleación de tipo heterogéneo y permite alcanzar grandes subenfriamientos de nucleación, entre 0.3 y 0.4 T_m (13).

Según la teoría clásica de nucleación cristalina (14), la frecuencia de nucleación homogénea en estado estacionario viene dada por la fórmula:

$$J_v = \Omega_v \exp [-\Delta G^* /KT] \quad [3-7]$$

K es la constante de Boltzman, y ΔG^* es la barrera de activación para la nucleación que viene dada por:

$$\Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3\Delta G^2 \quad [3-8]$$

donde: Ω_v es una constante proporcional al número de átomos de líquido en el núcleo y a su frecuencia de choque con la intercara

σ es la energía de intercara por unidad de área entre el núcleo y el líquido

ΔG es la variación en la energía libre debida a la ordenación de la unidad de volumen de la fase producto.

Si la nucleación es de tipo heterogéneo, facilitada por la presencia de una superficie o de impurezas que disminuyen la barrera de activación para la formación de núcleos cristalinos, la fórmula [3-7] se modifica de la siguiente forma (15,16):

$$J_a = \Omega_a \exp[-\Delta G^* f(\theta)/KT] \quad [3-9]$$

donde: Ω_a tiene el mismo significado que Ω_v
 $f(\theta)$ es el factor del ángulo de contacto.

Perepezco (13) determina la condición crítica para observar experimentalmente la nucleación en una masa líquida durante un enfriamiento continuo imponiendo que el número de núcleos formados, n , sea igual a uno. La relación entre n y la frecuencia de nucleación puede expresarse mediante la fórmula:

$$n = (1/v_e) \int J_i(T) dT \quad [3-10]$$

El subíndice en la frecuencia de nucleación, J , se refiere al hecho de que en función del tipo de nucleación debe utilizarse J_v o J_a . Habitualmente la nucleación es de tipo heterogéneo, y los límites inferior y superior de la integral son T_n y T_m , respectivamente.

En el trabajo referenciado se estima un subenfriamiento límite $\Delta T_n = (1/3)T_m$. Cuando se alcanza este subenfriamiento el tiempo necesario para la nucleación tiende a cero. Hay que tener en cuenta que a medida que disminuye la temperatura de nucleación, la movilidad en el líquido también disminuye, lo que puede conducir a la necesidad de considerar el término transitorio en la frecuencia de nucleación. El considerar este término transitorio hace disminuir el valor de la frecuencia de nucleación para un tiempo determinado, lo que permite alcanzar mayores subenfriamientos de nucleación.

Los parámetros más importantes a la hora de determinar la frecuencia de nucleación, aparte de las características y densidad de las posibles impurezas que actúan como nucleantes, son ΔG y σ . Por ejemplo, en metales puros, la mayor incertidumbre en el cálculo de ΔG es la diferencia entre la capacidad calorífica del sólido y del líquido, que aumenta a medida que la temperatura disminuye con relación a la de fusión. En aleaciones, el valor de ΔG se determina por la composición de la fase que nuclea. Un máximo en ΔG sólo corresponde a un mínimo en ΔG^* si la energía de intercara y el volumen molar de la fase que nuclea son independientes de la composición. Otro problema se origina en la difícil determinación, tanto de forma teórica como experimental, del valor de σ , así como su dependencia con la temperatura o la composición.

3.1.3.- MICROESTRUCTURA DE ALEACIONES OBTENIDAS POR SOLIDIFICACION RAPIDA

3.1.3.1.- Selección de fase

Uno de los factores principales que determina la microestructura de las aleaciones obtenidas por SR, es la fase que nuclea inicialmente. Si la velocidad del frente de solidificación de esta fase es alta, puede provocar la recalcencia del material, impidiendo que se alcance la temperatura de nucleación de otras posibles fases implicadas en la solidificación. Este hecho está relacionado con la obtención de fases metaestables, o la supresión de fases primarias. La fase que nuclea inicialmente será aquella para la que el tiempo necesario para que se cumpla la igualdad $n=1$, es menor, donde n viene dado por la ecuación [3-10]. El

mismo razonamiento puede hacerse en relación a la temperatura de nucleación, como se verá a continuación.

Tsakiropoulos y col. han publicado una serie de trabajos relacionados con la selección de fase debida al subenfriamiento crítico de nucleación en sistemas Al-Cr. En un primer trabajo (18) se calcula un mapa de nucleación preferente para las fases Al- α , Al₁₃Cr₂ y Al₁₁Cr₂, para polvos atomizados por la técnica del HPGA, en función del diámetro de partícula y del contenido de cromo. El cálculo se basa en estimar una frecuencia crítica de nucleación, $J_{crit,d}$, que dé origen a un núcleo durante el tiempo necesario para que la gota se enfríe, en un polvo atomizado de diámetro d. La frecuencia crítica de nucleación viene dada por la fórmula:

$$J_{crit,d} \tau V_p = 1 \quad [3-11]$$

donde: $J_{crit,d}$ es la frecuencia crítica de nucleación
 τ es el tiempo necesario para que se complete el enfriamiento
(basado en los cálculos de Clyne expuestos anteriormente)
 V_p es el volumen de la partícula.

Por otra parte, la frecuencia de nucleación se calcula para cada fase implicada en función de sus parámetros termodinámicos, entre los que la entropía de fusión adquiere una importancia particular, y de la temperatura. Igualando ambas frecuencias de nucleación, fórmulas [3-7] y [3-11], se determina para cada fase la temperatura crítica de nucleación, T_{cn} . Aquella fase para la que T_{cn} sea mayor será la primera en nuclear dentro de la partícula de polvo. Se concluye en el estudio, que para cualquier diámetro de partícula se suprime la nucleación de la fase Al₁₁Cr₂.

En un tratamiento posterior (19), la determinación de $J_{crit,d}$ se hace mediante una integral similar a la fórmula [3.10] y, además, se elimina el término

ΔH_f en el cálculo de t_f (fórmulas [3-2] y [3-3]) dado que el periodo de enfriamiento que se debe considerar es solamente hasta el inicio de la nucleación y crecimiento de cristales. La variación en el mapa de nucleación preferente de fases afecta principalmente a la zona de diámetros de partícula inferiores a $50 \mu\text{m}$. En este mismo trabajo se muestran resultados experimentales de distintas aleaciones Al-Cr. La evaluación de resultados se ha hecho suponiendo que la nucleación primaria de la fase Al- α corresponde a microestructura sin partición o celular, y la nucleación de la fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, a la presencia de intermetálicos. El acuerdo entre los resultados experimentales y el mapa predicho es bueno cuando, en el cálculo de la frecuencia de nucleación, se tiene en cuenta una corrección debida a nucleación heterogénea de todas las fases consideradas.

3.1.3.2.- Extensión de la solubilidad sólida

Se ha observado experimentalmente que en aleaciones obtenidas por SR, se consiguen soluciones sólidas en las que la fracción molar de aleante supera los límites dados por los diagramas de equilibrio. Esto puede explicarse considerando el subenfriamiento de nucleación, y la composición de los posibles núcleos que pueden formarse a partir de un líquido a una temperatura inferior a T_m , si entran en juego factores cinéticos. Si se considera un líquido de una aleación binaria, con una composición C_x (C_x indica el porcentaje atómico de aleante), por consideraciones termodinámicas debería nuclear la fase o combinación de fases que produjeran la mayor reducción en ΔG . Pero, como ya se ha visto, en las condiciones de alto subenfriamiento, el máximo de ΔG no garantiza un mínimo en ΔG^* , por lo que puede resultar más fácil la nucleación de fases con composición distinta a la de equilibrio.

El concepto de la curva T_0 (8,17), ha surgido de considerar que lo que no

puede ocurrir en ningún caso, es un incremento en la energía libre durante la nucleación. Los valores de esta curva dan la temperatura más alta a la que puede tener lugar la solidificación sin partición de un líquido de una composición dada, es decir, en las siguientes condiciones: $\Delta G = 0$ y $k = 1$, donde k es el coeficiente de partición que es función de la velocidad de solidificación. Por tanto, para obtener la nucleación de una solución sólida sobresaturada sería necesario alcanzar un subenfriamiento por debajo del indicado por la curva T_0 . A medida que C_x aumenta, la temperatura de nucleación que determina la curva T_0 disminuye. En determinados sistemas, la pendiente de esta curva se hace paralela al eje de la temperatura a partir de una determinada composición C_{xi} . Para composiciones iguales o superiores a C_{xi} , la temperatura de nucleación de la solución sólida sobresaturada sería físicamente inalcanzable, lo que supone teóricamente un límite para la extensión de la solubilidad en estado sólido.

3.1.3.3.- Solidificación sin partición

El hecho de que nucleee una fase sólida sin partición, no garantiza que todo el material solidifique en iguales condiciones. Generalmente se acepta (5, 8, 17) que la teoría de la estabilidad morfológica, aplicable a aleaciones diluidas (20), proporciona el valor límite de la velocidad del frente de solidificación, u_{ea} , que permite la solidificación de una aleación sin que ocurra segregación de soluto. Cuando la velocidad del frente de solidificación es menor que u_{ea} , la intercara se desestabiliza y comienza la solidificación con frentes celulares o dendríticos. La teoría de estabilidad morfológica tiene en cuenta el efecto de la tensión superficial de la intercara, que amplía los márgenes posibles, en composiciones, para la solidificación sin partición, frente a los resultados de la teoría del subenfriamiento constitucional. Los efectos de tensión superficial son despreciables para

condiciones de velocidad del frente de solidificación bajas. En este caso ambas teorías proporcionan resultados similares. Por el contrario, para altas velocidades del frente de solidificación, el efecto estabilizador de la tensión superficial predomina sobre el efecto desestabilizador del gradiente de soluto.

Diversos autores proponen una relación entre el subenfriamiento de nucleación y la cantidad de material que solidifica durante la recalcencia (5, 7, 8). En los análisis sobre esta cuestión se acepta generalmente que la velocidad del frente de solidificación es proporcional al subenfriamiento, y que las condiciones de enfriamiento son Newtonianas. De estos análisis se concluye que si se cumple la siguiente relación:

$$\Delta T_n > C_L / L \quad [3-12]$$

todo el material (volumen de la gota, espesor de la cinta, etc.) solidifica en régimen de recalcencia (todos los parámetros tienen el significado habitual). Durante la recalcencia la velocidad del frente de solidificación es alta, pero solamente si durante todo el proceso se mantiene por encima de u_{ea} , se obtendrá un material sin partición. Si se admite la relación lineal entre la velocidad del frente de solidificación y el subenfriamiento, el criterio de estabilidad morfológica de la intercara podría formularse en función del subenfriamiento. En este caso, si u_{ea} corresponde a un subenfriamiento en el material de ΔT_{ea} , la condición para obtener materiales sin partición, sería que ΔT_e , en la figura 3.1, fuera siempre superior a ΔT_{ea} .

Por último, se quiere hacer notar que cuando se produce la nucleación primaria de fases intermetálicas, la típica curva de enfriamiento (Fig. 3.1), puede no ajustarse a la realidad del proceso de solidificación. La relación entre la

velocidad del frente de solidificación de una fase intermetálica y el subenfriamiento, estará dominada por la difusión del soluto. Este hecho afecta a la posterior historia térmica del material que solidifica, dado que si la velocidad del frente de solidificación no es alta, es posible que no se origine la recalcancia del líquido. Por otra parte la frecuencia de nucleación de otras fases puede alterarse por efecto de la presencia de las fases intermetálicas primarias.

3.2.- MECANISMOS DE REFUERZO EN ALEACIONES DE BASE ALUMINIO - METAL DE TRANSICION

Cuando se deforma una aleación de aluminio a temperatura ambiente, y a una velocidad típica de un ensayo de tracción (de 10^{-3} a 10^{-5} s $^{-1}$), el mecanismo que controla la deformación es el movimiento de dislocaciones en su plano de deslizamiento. Si existe una dispersión de partículas de una segunda fase en la matriz, éstas actúan como un obstáculo al movimiento de las dislocaciones lo que provoca un aumento en la tensión necesaria para deformar el material. El aumento que provoca una dispersión de partículas incoherentes (caso habitual en aleaciones Al - Metal de Transición) en la tensión para el inicio de la fluencia en un material se puede cuantificar a través de la teoría desarrollada por Orowan (21). Los precipitados de tipo incoherente actúan como obstáculos duros, no cizallables por las dislocaciones. Una dislocación que se mueve por su plano de deslizamiento quedará anclada entre dos precipitados incoherentes. Para sobrepasarlos, según la teoría de Orowan, la dislocación se curva alrededor de los precipitados y los sobrepasa dejando un bucle de dislocación alrededor de los mismos como se puede ver en la figura 3.4.

Para sobrepasar este tipo de obstáculos es necesario que la dislocación se curve hasta un radio mínimo igual a la mitad de la distancia media entre precipitados. La tensión necesaria para curvar la dislocación, τ , hasta el radio mínimo se estima según la teoría de Orowan como :

$$\tau = T/[b (\lambda/2)] \quad [3-13]$$

donde: b es el vector de Burgers de la dislocación

T es la tensión de línea de la dislocación

λ es la distancia media entre partículas.

La tensión de línea de una dislocación puede estimarse mediante la fórmula de Nabarro como:

$$T = 1/2 (G b^2) \quad [3-14]$$

donde: G es el módulo de cizalla de la matriz.

De esta forma se obtiene la expresión más sencilla para cuantificar el aumento en la tensión de cizalla para el inicio de la fluencia en un monocristal, provocado por una dispersión de precipitados incoherentes, o tensión de Orowan, τ_o , que viene dada por la fórmula(22, 23):

$$\tau_o = G b / \lambda \quad [3-15]$$

Como se desprende de ésta fórmula, la tensión de Orowan aumenta al aumentar el módulo de cizalla de la matriz y disminuir la distancia media entre precipitados.

La fórmula de Orowan ha sufrido diversas modificaciones por parte de varios investigadores, que tienen en cuenta características geométricas de la dispersión, interacción entre las dos ramas de la dislocación que rodean al obstáculo y diferencias en la tensión de línea para dislocaciones en arista o helicoidales (23, 24). Cuando las dos ramas de una dislocación, que está rodeando un obstáculo, se aproximan, al tener distinto signo forman un dipolo de dislocación y se atraen, reduciendo así el valor de la tensión de Orowan. El hecho

de que la tensión de línea de una dislocación en arista sea mayor en un factor de $(1-\nu)^{-1}$, donde ν es el coeficiente de Poisson de la matriz, que la de una dislocación helicoidal hace pensar que la tensión de Orowan será diferente para ambos tipos de dislocaciones. Sin embargo, dado que la dislocación debe curvarse para sobrepasar las partículas, el carácter de ésta, en arista o helicoidal, cambia a lo largo de la longitud de la misma. Por otra parte, la curvatura que adoptan ambos tipos de dislocaciones es diferente. Todo esto conduce a obtener una relación de T/λ constante para dislocaciones en arista y helicoidales. El valor apropiado de tensión de línea que hay que utilizar en la ecuación de Orowan es el valor medio geométrico de la tensión de línea para dislocaciones en arista y helicoidales. El espaciado medio entre partículas, λ , también ha sido modificado en la ecuación de Orowan. Teniendo en cuenta que λ se refiere a la distancia media entre partículas en el plano de deslizamiento de la dislocación, cuando la distancia media entre partículas es comparable al diámetro de los dispersoides, el valor de λ que debe utilizarse en la ecuación de Orowan es la distancia media en el plano entre la superficie de las partículas y no entre sus centros. La distancia interpartícula puede estimarse en función del tamaño de precipitados y de su fracción de volumen. Al incorporar estas correcciones en la ecuación [3-15] se llega a una fórmula que da una estimación teórica más exacta de la tensión de Orowan (25):

$$\tau_o = \{ (0.81 G b) / (2\pi (1-\nu)^{1/2}) \} \{ \ln (2r / r_o) / (\lambda - 2r) \} \quad [3-16]$$

donde: r es el radio medio de precipitado
 r_o es el radio del núcleo de la dislocación
el resto de los parámetros tienen el significado indicado anteriormente.

En la figura 3.5 se muestra una gráfica del valor de la tensión de Orowan en función de la fracción de volumen de la fase que constituye la dispersión y del radio medio de los dispersoides, utilizando las constantes elásticas del aluminio. Se observa en esta gráfica que para conseguir una τ_o de unos 100 MPa, es necesario, para fracciones de volumen menores de 0.25, una dispersión de precipitados de radio menor de $0.05\mu\text{m}$. La teoría de Orowan se ha contrastado con resultados experimentales en monocristales y policristales, encontrándose un buen acuerdo entre la teoría y los ensayos (22, 23, 26). La fórmula [3-16] es directamente aplicable a monocristales, de forma que la tensión para el inicio de la fluencia en un monocristal, τ , vendría dada por:

$$\tau = \tau_m + \tau_o \quad [3-17]$$

donde: τ_m es la tensión crítica de cizalla en la matriz.

En un policristal, el efecto de las distintas orientaciones de los granos hace que la ecuación [3-17] no sea directamente aplicable. La relación entre la tensión para el inicio de la fluencia en un policristal, Y , y la tensión crítica de cizalla resuelta en monocristales, τ_c , se puede establecer por la siguiente ecuación, (4):

$$Y = M \tau_c \quad [3-18]$$

Donde M es el factor de Taylor, que para un policristal sin textura se ha estimado que vale $M=3.1$ (24). El efecto de la textura, como la que se puede producir en materiales extruidos, hace variable el valor del factor de Taylor. Por

tanto, para un material policristalino reforzado por partículas incoherentes, la tensión para el inicio de la fluencia podría expresarse mediante la siguiente fórmula:

$$Y = M [\tau_{cm} + \tau_o] \quad [3-19]$$

donde: τ_{cm} es la tensión crítica de cizalla resuelta de la matriz
el valor del factor M depende de la textura del policristal.

Es posible que en una aleación existan otros mecanismos de refuerzo aparte de una dispersión de partículas incoherentes, por ejemplo, los efectos de frontera de grano, solución sólida, precipitados coherentes, transiciones orden-desorden, etc. Se describirán brevemente los dos primeros mecanismos puesto que pueden resultar de interés en este estudio.

Las fronteras de grano actúan como obstáculo al movimiento de las dislocaciones. Dado que los granos adyacentes tienen diferentes orientaciones, cuando la dislocación llega a la frontera de grano no puede continuar su movimiento. A medida que siguen llegando dislocaciones crean en la frontera una zona de gran energía elástica que para relajarse acaba por activar una fuente de dislocaciones en el grano adyacente de forma que estas empiezan a propagarse por el resto del material. Existe una teoría que da cuenta del efecto endurecedor de la fronteras de grano según la ecuación de Hall-Petch (27):

$$Y = K d^{-1/2} \quad [3-20]$$

donde: K es una constante que depende del material
d es el diámetro de grano medio.

La constante K caracteriza la dificultad para transmitir el deslizamiento a través de la frontera de grano para un sistema de aleación dado. En aluminio, el valor de K es 1/5 del valor de esta constante en hierro, por lo que el efecto de frontera de grano en el aluminio será poco importante, salvo para tamaños de grano muy pequeños (26).

El refuerzo por efecto de átomos de soluto disueltos en la matriz de aluminio se debe a la interacción de las dislocaciones con el campo de tensiones que se genera en la matriz que rodea al soluto. En aluminio, el factor principal que conduce a un refuerzo por solución sólida es la diferencia de tamaño entre los átomos de soluto y los de la matriz, teniendo menor importancia los efectos debidos a diferencias en el módulo elástico (26).

La tensión necesaria para el inicio de la fluencia en un material en el que actúan diversos mecanismos de refuerzo se puede estimar sumando linealmente las distintas contribuciones. Esto es válido también para materiales con dos fases dispersas diferentes caso en el que, en primera aproximación, la tensión de Orowan total puede estimarse sumando la tensión de Orowan de cada una de las dispersiones (28).

Cuando la deformación de un material se realiza a temperatura elevada, los procesos de difusión contribuyen a la deformación del mismo, activándose nuevos mecanismos de deformación. Los principales mecanismos de deformación a temperatura elevada, a parte del movimiento de dislocaciones, son: la fluencia difusional y el deslizamiento de fronteras de grano. El mecanismo de Orowan puede perder efectividad debido a dos factores: una disminución en el módulo de cizalla del material al elevar la temperatura, y/o la posibilidad de que ocurra un proceso local de trepado de las dislocaciones alrededor de los dispersoides. El trepado de dislocaciones consiste en el movimiento de las mismas fuera de su plano de deslizamiento asistido por la difusión de vacantes, lo que les permite

superar el obstáculo sin necesidad de curvarse hasta rodearlo completamente. Se está suponiendo que la distribución de partículas de segunda fase permanece invariable al elevar la temperatura: igual fracción de volumen y tamaño medio de precipitados. La tensión necesaria para el inicio de la fluencia en un material endurecido por partículas disminuye a medida que aumenta la temperatura a la que se produce la deformación. Esta disminución con la temperatura se debe, a relativamente bajas temperaturas, a la variación en el valor del módulo de cizalla de la matriz. Debido a este efecto, la pérdida de resistencia sería como máximo de un 30% (29, 30). Sin embargo, a temperaturas más altas, del orden de $0.5T_f$ (T_f es la temperatura de fusión), tiene lugar una caída considerable de la tensión para el inicio de la fluencia, lo que se atribuye al proceso local de trepado de las dislocaciones alrededor de las partículas (29, 30).

Se han propuesto varias teorías que tienen en cuenta los efectos que la variación del módulo de cizalla y la activación del proceso de trepado de dislocaciones tienen sobre el valor de la tensión de Orowan. Las más notables son las debidas a Brown y Ham (1971), Humphreys, Hirsch y Gould (1970) y Shewfelt y Brown (1977) (25). La primera y la tercera, consideran que la tensión inicial para la fluencia está controlada por el trepado local de dislocaciones, aunque éstas continúan moviéndose en su plano de deslizamiento. Según estas teorías, que cualitativamente daban un buen acuerdo con los resultados experimentales disponibles en su momento, el valor de la tensión de Orowan a temperatura elevada sería entre 0.4 y 0.5 de su valor a temperatura ambiente.

El desarrollo de aleaciones estructurales de aluminio para alta temperatura tiene marcado claramente su objetivo en cuanto a propiedades mecánicas a temperatura ambiente y hasta unos 300°C. En la figura 1.1 se ha representado el límite elástico (que a nivel práctico se puede identificar como la tensión para el inicio de la deformación plástica) en función de la temperatura de ensayo según

los objetivos prefijados. Estos exigen un límite elástico (LE) de 400 MPa a temperatura ambiente y de 290 MPa a 300°C, lo que supone una pérdida de un 27.5%. Según los resultados de las teorías mencionadas previamente, si la resistencia de estas aleaciones proviene prácticamente en su totalidad de la tensión de Orowan, la pérdida en la tensión de fluencia inicial sería entre un 50 y un 60% a temperaturas donde esta tensión estuviera controlada por el proceso de trepado de dislocaciones. Para cumplir con los objetivos prefijados para estas aleaciones, a temperaturas entre 200 y 300°C, sería necesario por tanto que:

- el proceso de Orowan no estuviera controlado por el trepado de las dislocaciones, o
- la resistencia de la aleación proviniera, al menos en un 55%, de un mecanismo de refuerzo que no perdiera efectividad al elevar la temperatura.

La resistencia de las aleaciones de aluminio para temperatura elevada de diversos sistemas, Al-Metal de Transición, Al-óxidos, Al-carburos, obtenidas por solidificación rápida o aleado mecánico, se han investigado por diversos autores, a la luz de la teoría de Orowan. En general, los resultados a temperatura ambiente concuerdan cualitativamente con los predichos por la teoría de Orowan. Skinner (31), en aleaciones Al-Fe-Si-X, con X= V, Mo, Cr, Mn, encuentra una buena relación entre el límite elástico y el valor de la tensión de Orowan, suponiendo para todas las aleaciones igual tamaño de grano, e iguales contribuciones al límite elástico por solución sólida y dispersoides de óxido. Wilsdorf y col. (28, 32) consideran que la ecuación de Orowan debe modificarse para aplicarla a las nuevas aleaciones de aluminio, debido a ciertas características microestructurales típicas de estas aleaciones: tamaño de grano ultrafino, dispersiones de diferentes fases que se reparten de forma heterogénea por la matriz y grandes fracciones de volumen de dispersoides. Estos autores, que investigan en aleaciones obtenidas

por aleado mecánico, indican que en este tipo de aleaciones el mecanismo de Orowan debe ser relegado a un papel menos importante, y hay que considerar también la resistencia por efectos de frontera de grano. Esto se debe a que una importante fracción de volumen de dispersoides se sitúa en frontera de grano, por lo que el número de partículas que interaccionan con las dislocaciones vía Orowan se reduce considerablemente, Frazier y col. (24) apoyan también esta idea. Estos autores estudian aleaciones Al-Ti, obtenidas por pulvimetalurgia y aleado mecánico. Aplicando la fórmula de Orowan encuentran una resistencia de 2 a 3 veces mayor que la medida experimentalmente. Así mismo, encuentran una fuerte relación entre la resistencia de las aleaciones, el tamaño de grano y la dispersión de Al_4C_3 , pero la relación es inexistente respecto a las características de la dispersión de Al_3Ti . Otro factor que consideran que contribuye a la disminución de la contribución del mecanismo de Orowan se refiere a que la distancia interpartícula es prácticamente igual al tamaño de grano. Estos autores consideran que la resistencia de estas aleaciones proviene en parte del mecanismo de refuerzo de Orowan y en parte del de Hall-Petch.

La variación del límite elástico de este tipo de aleaciones con la temperatura ha sido investigada por diversos autores. En la figura 3.6 se han transcrito los resultados de algunos trabajos con la intención de facilitar su visualización en conjunto, y se resumen a continuación. Kim, trabajando en aleaciones Al-Fe-Ce con distintas composiciones (33), encuentra que el límite elástico de las tres aleaciones estudiadas converge al mismo valor a una temperatura de 300°C. Skinner trabajando en cuatro aleaciones de base Al-Fe-V-Si (31), con igual fracción de volumen pero distintos tamaños de dispersoide en cada aleación, obtiene un valor igual de la resistencia mecánica para una temperatura de ensayo de unos 250°C. Sater y col. con aleaciones Al-Fe-Ni (8) con distinta fracción de volumen de precipitados obtiene el mismo límite elástico al

ensayar a unos 300°C. En todas estas aleaciones la microestructura puede considerarse constante hasta 300°C. También en aleaciones con óxidos obtenidas por aleado mecánico se observa el mismo comportamiento del límite elástico, aunque este converge a temperaturas más elevadas (32, 34).

Palmer y col. (35) y Hawk y col. (32) han constatado que las notables diferencias en los valores de resistencia entre distintas aleaciones a temperatura ambiente, convergen a niveles de resistencia más próximos entre 250 y 400°C. Sater y col. (8), después de su estudio en aleaciones Al-Fe-Ni, llegan a la conclusión de que la resistencia a temperatura elevada de estas aleaciones es relativamente insensible a la fracción de volumen y tamaño de los dispersoides, y que es de esperar que esté más relacionada con la estructura de subgranos, el tamaño de grano y otras características microestructurales. Arzt y Rossler (36) achacan esta pérdida de propiedades a temperatura elevada a una pérdida de efectividad de los dispersoides como obstáculo al movimiento de dislocaciones, así como al inicio de un mecanismo de deformación por deslizamiento de frontera de grano. Hawk y col. (37) también indican que las propiedades mecánicas de los dispersoides son importantes a temperatura elevada en su capacidad para reforzar la aleación. Hawk y col., tras sus trabajos de investigación ya mencionados (32, 34), llegan a la conclusión de que la contribución principal de los dispersoides a la resistencia de este tipo de aleaciones a temperatura elevada, consiste en su capacidad para fijar las fronteras de grano, lo que restringe la deformación por deslizamiento de frontera de grano. Estos autores han comprobado que después de un ensayo a temperatura elevada de corta duración, el tamaño de grano no parece haber variado de forma significativa. Así mismo, el tamaño de grano se mantiene constante después de tratamientos largos a temperatura elevada, como han comprobado otros investigadores (24), trabajando a temperaturas comprendidas entre: $0.5 T_f < T < 0.9 T_f$.

Por último, como consecuencia de los estudios del comportamiento en

fluencia térmica (creep) y de los mecanismos de deformación en este tipo de aleaciones, Arzt y Rossler (36) llegan a la conclusión de que la interacción entre los dispersoides y la matriz es de vital importancia en el comportamiento mecánico de estas aleaciones a elevada temperatura. Estos autores consideran que en la interacción a temperatura elevada entre dislocaciones y precipitados, se puede producir una fuerte atracción entre ambos. Esto es debido a que se produce una reducción en la energía de línea de la dislocación al situarse en la proximidad de un dispersoide. Cuanto mayor es la relajación de energía elástica, mayor tensión externa sería necesario aplicar para despegar la dislocación del precipitado. En su tratamiento teórico, Arzt y Rossler cuantifican la efectividad de la interacción a través del parámetro k , denominado parámetro de relajación de la tensión de línea de la dislocación, que da la relación entre la energía de línea de una dislocación pegada a la partícula de segunda fase y muy alejada de ella. $k = 0$, significa la máxima atracción, y $k = 1$ significa atracción nula. Estos autores hacen una comparación de la tensión necesaria para que una dislocación supere los precipitados, suponiendo que en un caso lo hace por un mecanismo de Orowan con trepado local, y en otro caso por un mecanismo de despegue dislocación-precipitado. En ambos casos, el valor de la tensión crítica, normalizada por la tensión de Orowan a temperatura ambiente, se calcula en función del valor del parámetro k . La tensión crítica para un mecanismo de Orowan con trepado local es máxima para $k = 1$ y vale $0.4 \tau_0$, de acuerdo con las teorías expuestas previamente. El valor de la tensión crítica para el mecanismo de despegue es máxima para $k = 0$ y tiene el valor de τ_0 . Por tanto, según esta teoría, para que una aleación sufra una pérdida de resistencia a temperatura elevada menor de un 60%, debe producirse una interacción atractiva dislocación-precipitado. Según la teoría expuesta por Arzt y Rossler, el hecho de que en una aleación exista una dispersión de precipitados finos y estables a temperatura elevada, no es garantía

de que la aleación mantenga sus buenas características mecánicas a esta temperatura. Para que esto ocurra debe producirse una interacción atractiva dislocación-precipitado, que se favorece cuanto más incoherente es el precipitado dentro de la matriz.

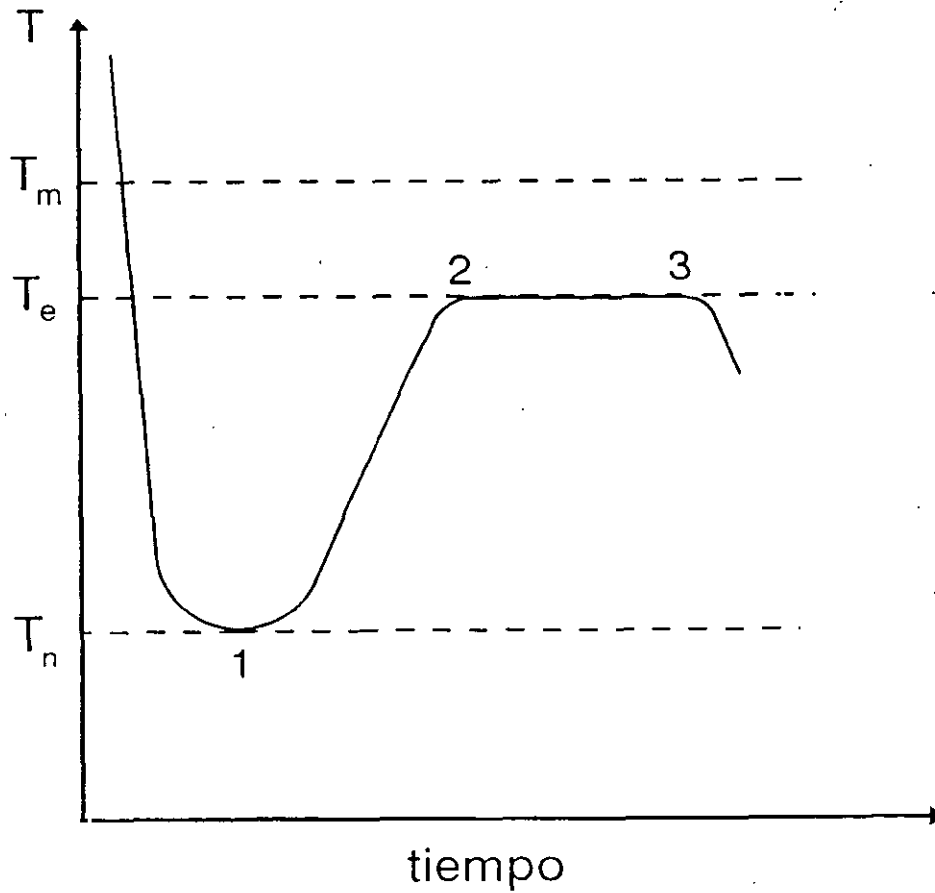


Figura 3.1.- Evolución de la temperatura del líquido durante un proceso típico de solidificación rápida. T_m es la temperatura de solidificación, T_n es la temperatura de nucleación y T_e es la temperatura del periodo de solidificación isoterma.

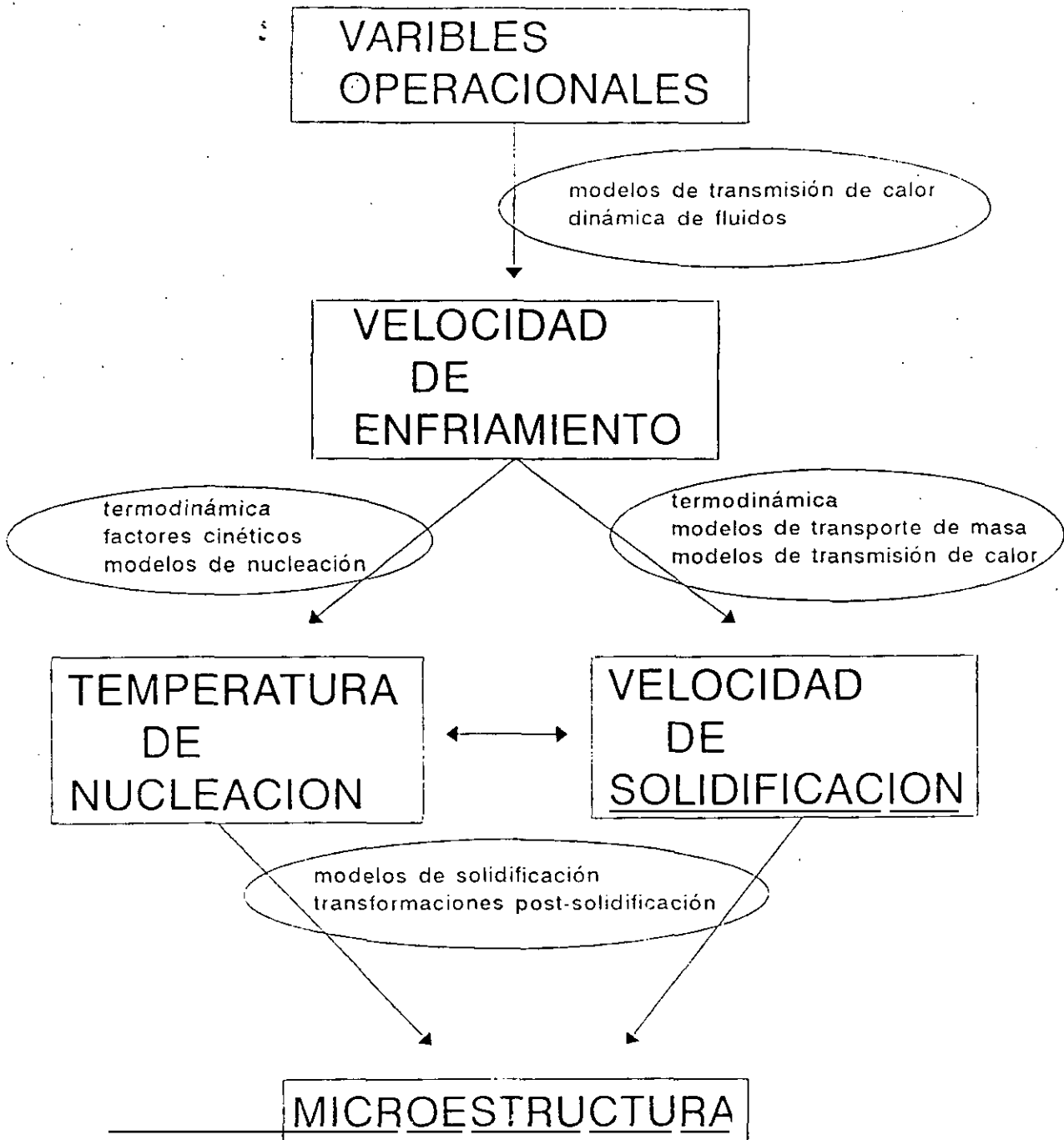


Figura 3.2.- Parámetros clave a la hora de predecir la microestructura de aleaciones obtenidas por TSR, junto a las distintas disciplinas implicadas en su determinación.

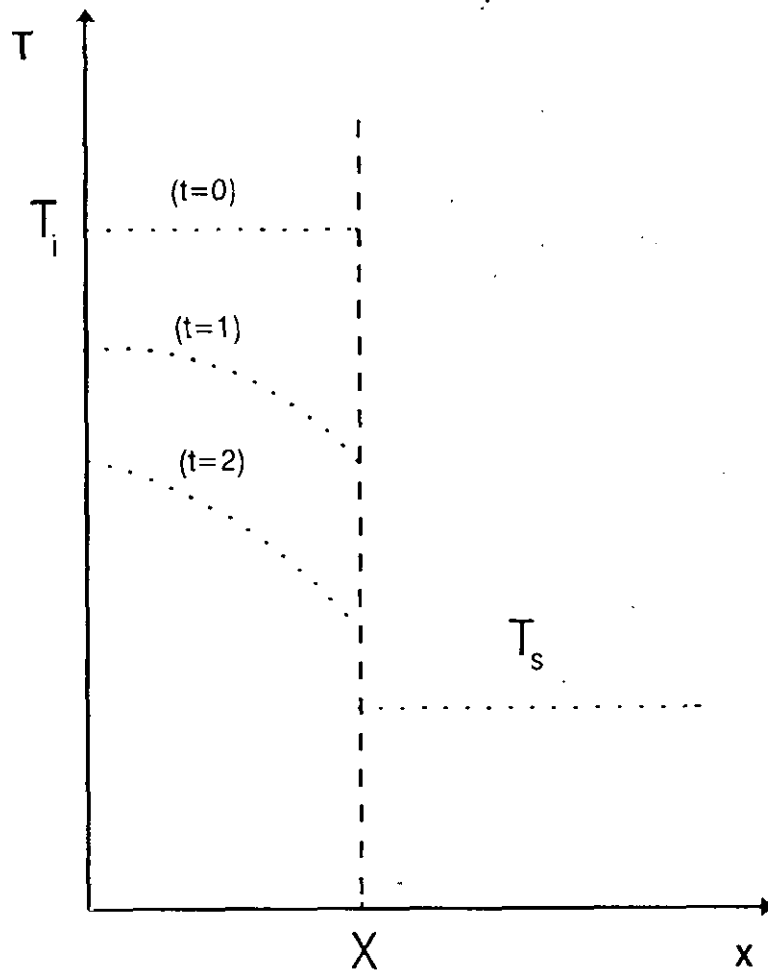


Figura 3.3.- Enfriamiento de una masa líquida de espesor X , puesta en contacto con un sumidero de calor perfecto en $x=X$. T_i es la temperatura inicial del líquido y T_s la temperatura del sumidero. Se indican los perfiles de temperatura dentro del líquido para distintos tiempos arbitrarios.

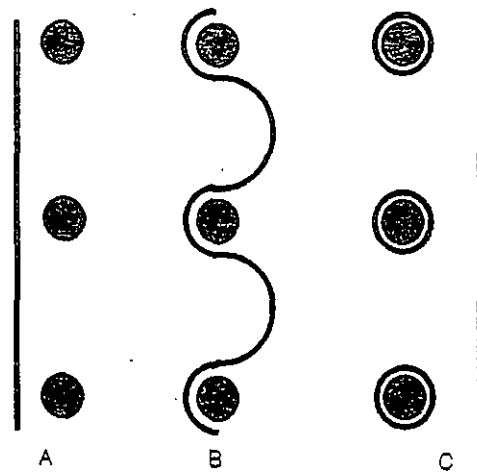


Figura 3.4.- Esquema del mecanismo de Orowan. A) La dislocación se acerca a un conjunto de dispersoides. B) Se curva alrededor de los mismos. C) Los sobrepasa, dejando un bucle de dislocación, cuando la tensión supera un valor crítico.

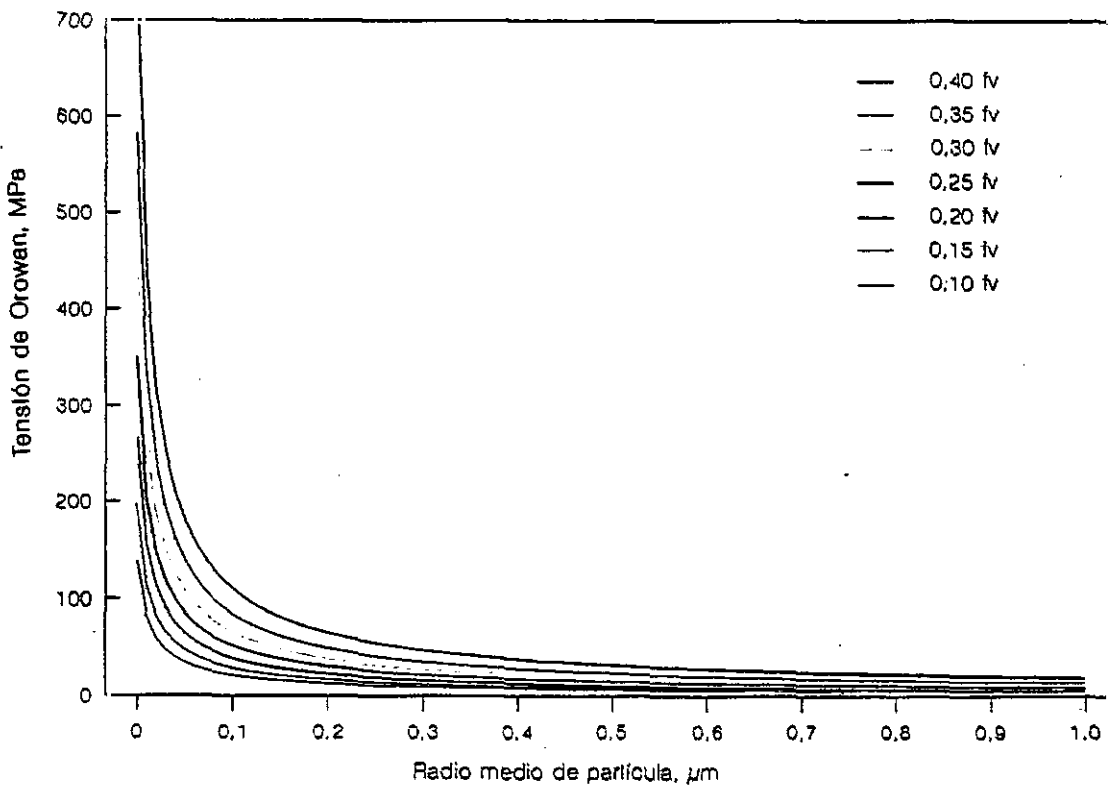


Figura 3.5.- Valor de la tensión de Orowan calculada según la fórmula [3-16], en función de la fracción de volumen de la fase dispersa y del radio medio de los dispersoides. Se han utilizado en el cálculo las constantes elásticas del aluminio.

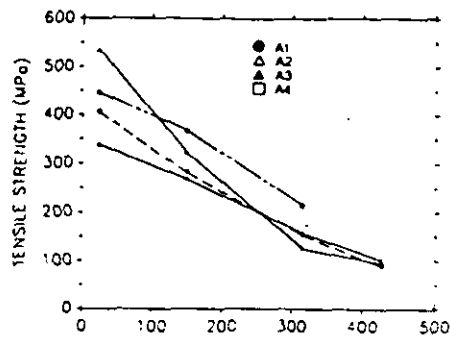
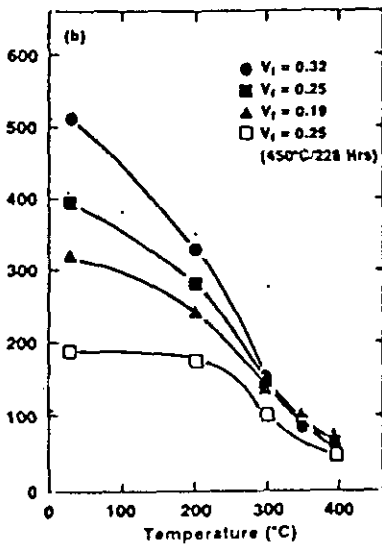
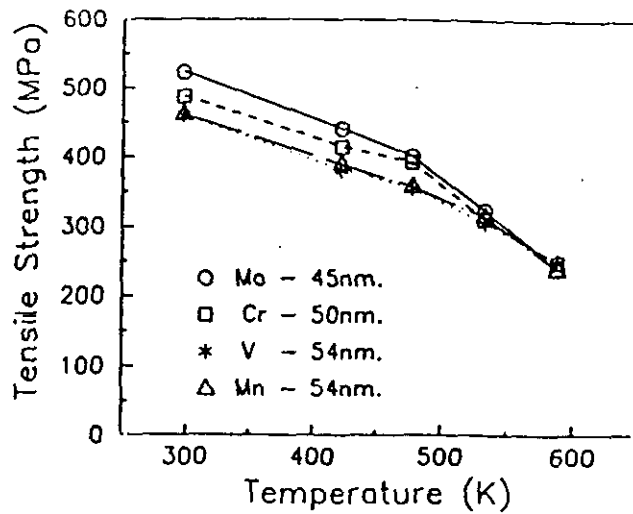
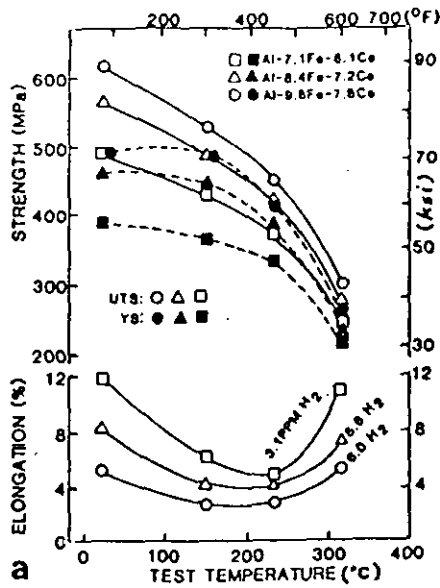


Figura 3.6.- Resultados de la variación del límite elástico con la temperatura de ensayo, extraídos de trabajos de distintos autores. a) Y-W. Kim (33), b) D.J. Skinner (31), c) J.M. Sater y col. (8) (Ver texto en pg. 3 - 26). d) J.A. Hawk y col. (32), aleaciones base aluminio obtenidas por aleado mecánico con las siguientes composiciones de los aleantes: **A 1**, 3.3C - 1.1O; **A 2**, 2.9C - 0.6O - 1.0Cu; **A 3**, 1.1C - 0.8O - 0.9Y₂O₃; **A 4**, 1.2C - 0.8O - 5.0Y₂O₃ (composiciones en % en masa).

3.3.- REFERENCIAS

1. R.W.K. Honeycombe, Proc. Third Int. Conf. on *Rapidly Quenched Metals*, University of Sussex, Brighton, 1978, 1-73.
2. H. Jones, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series E, No.114, 156-185.
3. L. Katgerman, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series E, No.114, 121-136.
4. T.R. Anantharaman, C. Suryanarayana, "*Rapidly Solidified Metals*". Trans Tech Publications, Switzerland, 1987.
5. B. Cantor, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series E, No.114, 3-27.
6. T.W. Clyne, R.A. Ricks, P.J. Goodhew, *Int. J. Rapidly Solidification*, **1**, 1984-85, 59-80.
7. H. Miura, S. Isa, K. Omuro, *Mater. Sci. Eng.*, **98**, 1988, 111-113.
8. J.M. Sater, S.C. Jha, T.H. Sanders, Jr., *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 31. Editado por A.K. Vasudevan y R.D. Doherty, Academic Press 1989, 409-443.
9. D.R. Harbur, J.W. Anderson, W.J. Maraman, *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 1969, 1055.
10. F. Duflos, B. Cantor, *Acta Metall.*, **30**, 1982, 323.

11. F. Duflos, B. Cantor, *J. Mat. Sci.*, **2 2**, 1987, 3765-3770.
12. S.J. Savage, F.H. Froes, *J. Metals*, **3 6**, 1984, 20-37.
13. J.H. Perepezko, "*Science and Technology of the Undercooled Melt*".
Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced
Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series
E, No.114, 29-51.
14. D. Turnbull, *J. Chem. Physics*, **2 0**, 1952,411-424.
15. J.H. Perepezco, J.S. Paik, "*Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline
Alloys*". Editado por B.H. Kear, B.C. Gissen y M. Cohen, Elsevier Science
1982, 49.
16. J.H. Perepezco, *Mater. Sci. Eng.*, **6 5**, 1984, 125.
17. W.J. Boettinger, S.R. Coriell, "*Science and Technology of the Undercooled
Melt*". Editado por P.R. Sham, H. Jones y C.M. Adam, Proc. NATO Avanced
Research Workshop, Federal Republic of Germany 1985, NATO ASI Series
E, No.114, 81-107.
18. N. Saunders, P. Tsakiropoulus, *Mater. Sci. Technol.*, **4**, 1988, 157-160.
19. L.- M. Pan, N. Saunders, P. Tsakiropoulos, *Mater. Sci. Technol.*, **5**, 1989, 609-
612.
20. W.W. Mullins, R.F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **3 5**, Number 2, 1964, 444-451.
21. E. Orowan, *Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys*, Institute of
Metals, London, 1948, 451.
22. M. Ashby, *Z. Metallkd.*, **5 5**, 1964, 5-17.
23. O.D. Sherby, P. Burke, *Progress in Mat. Sci.*, **1 3**, 1967, 376-389.
24. W.E. Frazier, M.J. Koczak, "*Dispersion Stregthened Aluminium Alloys*".
Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988,
573-602.
25. J.W. Martin, "*Micromechanisms in Particle Hardened Alloys*", Cambridge,
Cambridge University Press, 1980.

26. J.D. Embury, D.J. Lloyd, T.R. Ramachandran, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 31. Editado por A.K. Vasudevan y R.D. Doherty, Academic Press 1989, 579-601.
27. Hall, E.O., *Proc. Phys. Soc.*, **64**, London 1951, 747.
28. H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 3-30.
29. "*Strengthening Methods in Crystals*". Editado por A.Kelly y R.B. Nicholson, Elsevier, New York 1971.
30. C.M. Adam, "*Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*". Editado por B.H. Kear, B.C. Giessen, and M.H. Cohen, Elsevier Science 1982, 411-422.
31. D.J. Skinner, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 181-198.
32. J.A. Hawk, P.K. Mirchandani, R.C. Benn and H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 517-538.
- 33.- Y.-W. Kim, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 157-180.
- 34.- J.A. Hawk, P.K. Mirchandani, R.C. Benn, H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 551-572.
- 35.- I.G. Palmer, M.P. Thomas, G.J. Marshall, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 217-242.
- 36.- E. Artz, J. Rösler, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 31-56.
- 37.- J.A. Hawk, L.M. Angers, H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual

Meeting, Arizona, 1988, 337-554.

CAPITULO IV

POLVOS ATOMIZADOS

4.1.- OBTENCION Y ESTUDIO DEL MATERIAL

Se obtuvo material en forma de polvo, mediante el método de atomización centrífuga (AC), de las cinco aleaciones con la composición nominal siguiente:

% atómico	% en masa
Al - 3Cr - 0.3Mo	Al - 6.3Cr - 1.0Mo
Al - 3Cr - 1Ni	Al - 6.3Cr - 2.1Ni
Al - 3Cr - 3Ni	Al - 6.3Cr - 6.1Ni
Al - 3Cr - 1Si	Al - 6.3Cr - 1.0Si
Al - 3Cr - 3Si	Al - 6.3Cr - 3.0Si

Los polvo obtenidos se tamizaron y se distribuyeron en tres grupos según el diámetro de partícula:

Grupo P - Diámetro de partícula menor de 50 μm

Grupo E - Diámetro de partícula entre 50 y 100 μm

Grupo G - Diámetro de partícula entre 100 y 125 μm

El polvo del grupo E era el más numeroso y el que se utilizó para la obtención del material en forma de barras extruidas.

Se realizaron análisis químicos del polvo atomizado mediante absorción atómica para comprobar su composición real y determinar el nivel de impurezas.

El estudio del material consistió en una caracterización microestructural del polvo bruto de solidificación de los distintos grupos. Se determinaron las fases presentes y el parámetro de red de la solución sólida Al- α , mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX). La morfología externa del polvo y la microestructura

de las secciones internas del mismo se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Se hizo microanálisis cualitativo y cuantitativo mediante dispersión de energía (EDX), con el fin de relacionar los precipitados que se observaban mediante MEB con las fases identificadas por DRX y determinar la composición de las partículas de polvo con diversos tipos de microestructura.

En el polvo bruto de solidificación se realizaron ensayos de dureza (HV) en los tres grupos de polvo con el fin de establecer una relación dureza-tamaño de partícula.

El material bruto de solidificación se sometió a tratamientos térmicos de seis horas a 300, 350, 400, 450 y 500°C, con la intención de comprobar su estabilidad térmica frente a la extrusión. Una cantidad suficiente de polvo, según los ensayos a los que iba a ser sometido, se encapsulaba en tubos de vidrio que se sellaban bajo presión de argón a 3×10^4 Pa, antes de ser introducido en un horno con control automático de temperatura. De esta forma se evitaba la oxidación del polvo atomizado durante los tratamientos térmicos.

Para cada tratamiento térmico dado, se determinaban las fases presentes en la aleación mediante DRX, se observaba la microestructura mediante MEB y se realizaban microanálisis de los precipitados mediante EDX. También se hizo un seguimiento de la dureza del material frente a los tratamientos térmicos.

Al final de este capítulo se incluye un cuadro donde se resume de forma esquemática los tratamientos y ensayos a los que se ha sometido el polvo atomizado (figura 4.1).

4.1.1.- ATOMIZACION CENTRIFUGA

La atomización del material se realizó en L'Ecole Nationale Supérieure des

Mines de Nancy (ENSMN). El método de atomización centrífuga consiste en impeler un chorro de la aleación fundida hacia el centro de una copela o pequeño crisol, que gira a gran velocidad. El líquido forma una capa sobre el fondo de la copela que, por efecto de la fuerza centrífuga, es empujada hacia la periferia. La película de líquido se hace inestable y se rompe en filamentos. Cuando la fuerza de la tensión superficial que retiene el extremo del filamento resulta menor que la fuerza centrífuga, el extremo se corta y se transforma en gotas. Las gotas se desplazan por la atmósfera refrigerante y, para reducir su energía superficial, adoptan una forma esférica.

En la figura 4.2 se ha representado un esquema del dispositivo de atomización. Este está situado dentro de una cuba o vasija de acero inoxidable con las siguientes dimensiones: diámetro externo 1.4 m, altura 1.0 m. La aleación, en forma de lingote cilíndrico, se coloca dentro de un crisol de grafito, recubierto de nitruro de boro. El crisol es de forma cilíndrica, con un diámetro externo de 45 mm, un espesor de pared de 10 mm y una altura de 220 mm. En el fondo del crisol se ha perforado un agujero de 1 mm de diámetro que se ha prolongado hacia abajo mediante un tubo. La aleación se calienta por inducción, y su temperatura se mide mediante un termopar.

El agujero está inicialmente cerrado. Cuando la aleación alcanza la temperatura adecuada para la atomización, de 100 a 200 °C por encima de su temperatura de líquidus, el tapón que cierra el crisol se abre mediante un dispositivo neumático y se aplica una sobrepresión para empujar la aleación a través del agujero.

El chorro de aleación fundida cae sobre la copela de grafito que ha sido precalentada a 700-800 °C por inducción. La distancia entre el tubo del crisol y el fondo de la copela es de 10 mm. Las dimensiones de esta son : 44 mm de diámetro con bordes en ángulo recto de 3 mm de altura. Para hacerla girar a gran velocidad, 2.4×10^4 a 3×10^4 revoluciones por minuto, se utiliza una turbina

alimentada por hidrógeno.

El polvo se recolecta en un recipiente de 1.3 m de diámetro y se desliza por gravedad hasta un contenedor.

En el crisol se coloca una masa de 300 a 400 g de aleación. La vasija se cierra y se hace vacío hasta alcanzar una presión ligeramente por debajo de 1Pa, para llenarla a continuación de helio de alta pureza ($H_2O + H_2 < 50$ ppm) a presión atmosférica.

Antes de comenzar la atomización, se hace una medida del contenido en oxígeno. Para comenzar, éste tiene que ser inferior al 1%. La salida del chorro de aleación fundida se sigue por vídeo, de forma que pueda ajustarse la sobrepresión aplicada si disminuye el flujo de líquido que sale del crisol. Este esta comprendido entre 1 y 5 gs^{-1} , y puede variar por obstrucciones en el orificio o tubo del crisol provocadas por partículas de óxido insolubles.

Las variables del proceso son: la sobrepresión aplicada, la temperatura de atomización de la aleación fundida y la velocidad de rotación de la copela. Estas tres variables han de ser elegidas de forma apropiada para evitar los depósitos de material en las paredes de la vasija y los depósitos en la copela, que afectarían al rendimiento del proceso y a la calidad del polvo.

4.1.2.- DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES

- Difracción de rayos X.

Para la realización de los ensayos de DRX, determinación de fases y medida de parámetros de red, se utilizó un difractómetro Philips semiautomático controlado por un Microprogramador PW 1710 y equipado con discriminador de altura de impulsos. Se empleó la radiación K_{α} del cobre y para la eliminación de la radiación K_{β} se utilizó un monocromador de cristal curvo de fluoruro de litio. El

polvo se fijaba en un portamuestras giratorio mediante una cola adecuada.

El parámetro de red se determinó mediante el procedimiento de Cohen (1). Para ello se midieron los ángulos (θ) correspondientes a los cuatro máximos de mayor ángulo de difracción. Estos ángulos se determinan por un sistema automatizado de barrido por escalones. Con cada uno de estos máximos se obtiene un valor del parámetro de red que se representa en función de $\cos^2\theta$. Ajustando estos valores a una recta por el método de mínimos cuadrados, se determina la ordenada en el origen, valor correspondiente a $\cos^2\theta=0$, que proporciona la mejor estimación posible del parámetro de red.

- Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

Para la observación de la superficie externa de los polvos atomizados mediante MEB, éstos se situaban directamente sobre el portamuestras. Para la observación de secciones internas, el polvo se embutía en baquelita y se procedía a su pulido, y en algunos casos, a su ataque con ácido fluorhídrico al 0.5%. Posteriormente se metalizaba con oro la superficie de la probeta donde estaba el polvo listo para su observación y se montaba ésta en el portamuestras.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol JXA 840 equipado con sistema de microanálisis mediante espectrómetros de dispersión de longitudes de onda y de dispersión de energía y sistema analítico Link AN10000.

La microestructura se observó siempre mediante electrones secundarios. La caracterización microanalítica de la muestra se realizó mediante la técnica de dispersión de energía (EDX): de forma cualitativa, se comparaban los espectros tomados en zonas de distinto contraste de la muestra; de forma cuantitativa se determinó la composición global de las partículas de polvo. Para los análisis cuantitativos se tomaba una ventana suficientemente grande de forma que cubriera prácticamente toda la sección de la partícula, salvo la zona periférica. La

determinación de la composición se realizaba procesando la señal por un programa de corrección denominado ZAF (2). La bondad del análisis puede estimarse a partir del parámetro denominado "índice de ajuste" que debe tomar valores entre 1 y 2.

- Ensayos de dureza

Para la realización de ensayos de dureza se utilizaron las probetas preparadas para MEB, tras el pulido. Se realizaba una sola indentación en el centro de cada partícula de polvo, de forma que quedara suficientemente alejada de los bordes de la partícula. Esta medida debe entenderse como la dureza del material pues afectaba a todos los elementos constituyentes del mismo, matriz y precipitados. Se medían como mínimo quince huellas, estimándose el error como el error cuadrático medio de los datos considerados. El error relativo en las medidas varía con las aleaciones entre un 3% y un 15%, lo que, tras los resultados del estudio, puede atribuirse a la variabilidad en las microestructuras de las partículas de polvo en cada aleación.

Para la realización de las microdurezas se utilizó un microdurómetro marca Matsuzawa Seiki Co. Ltd. Se aplicó un penetrador de diamante con una carga de 10 g durante 15 s.

4.2.- RESULTADOS

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en el estudio de los polvos atomizados de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si. En un primer punto se presenta la caracterización del material tras la atomización. En un segundo punto se presenta la evolución microestructural del polvo atomizado tras ser sometido a tratamientos térmicos de seis horas a temperaturas entre 300 y 500°C.

4.2.1.- CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DEL POLVO ATOMIZADO

El polvo atomizado de las cinco aleaciones se analizó químicamente, mediante absorción atómica, para determinar la composición real y las impurezas presentes en el mismo. Los resultados se dan en la tabla 4.1.

Las concentraciones de las impurezas detectadas son inferiores en dos ordenes de magnitud a las de los aleantes principales, por lo que su efecto en las características microestructurales y propiedades de la aleación pueden, en principio, ignorarse.

Las aleaciones, especialmente las de níquel, presentan ligeras desviaciones respecto a la composición nominal. En la aleación 1Ni el contenido en aleantes está por debajo del contenido nominal, mientras que en la aleación 3Ni es superior al nominal. La aleación 0.3Mo presenta un aumento en el contenido de cromo y una disminución en el contenido de molibdeno respecto a los valores nominales.

Mediante DRX se investigaron las fases presentes en los polvos atomizados de los tres grupos (ver tabla 4.5). Las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 1Si y 3Si son

bifásicas, detectándose las fases Al- α solución sólida y Al₁₃Cr₂. La aleación 3Ni es trifásica, detectándose, aparte de las dos fases anteriormente mencionadas, el intermetálico Al₃Ni.

TABLA 4.1

Análisis químico del polvo atomizado de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si. Se da el tanto por ciento atómico y en masa de los aleantes principales y de las impurezas detectadas.

Aleación	Aleantes				Impurezas					
	% atómico	Cr	Mo	Ni	Si*	Zn	Cu	Fe	Mg	Ti
0.3Mo	3.3	0.2	---	0.06	0.003	0.002	0.05	<0.001	<0.01	
1Ni	2.6	---	0.7	0.06	0.003	0.002	0.05	<0.001	<0.01	
3Ni	3.2	---	3.4	0.06	0.003	0.002	0.05	<0.001	<0.01	
1Si	2.9	---	---	1.09	0.003	0.002	0.05	<0.001	<0.01	
3Si	2.9	---	---	3.16	0.002	0.002	0.05	<0.001	<0.01	
	% masa	Cr	Mo	Ni	Si	Zn	Cu	Fe	Mg	Ti
0.3Mo	6.1	0.8	---	0.06	0.006	0.004	0.10	<0.001	<0.01	
1Ni	4.8	---	1.5	0.06	0.006	0.004	0.10	<0.001	<0.01	
3Ni	5.7	---	6.9	0.04	0.006	0.004	0.10	<0.001	<0.01	
1Si	5.4	---	---	1.10	0.006	0.004	0.10	<0.001	<0.01	
3Si	5.5	---	---	3.20	0.006	0.004	0.10	<0.001	<0.01	

* El silicio interviene como impureza en las aleaciones 0.3Mo, 1Ni y 3Ni, y como aleante en 1Si y 3Si.

Se midió el parámetro de red en los polvos del grupo E, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.2. En todas las aleaciones, el parámetro de red de la fase Al- α solución sólida es ligeramente menor que el parámetro del aluminio puro que es igual a 0.4049 nm, indicando que existen elementos aleantes en la solución sólida que disminuyen el parámetro de red de esta fase.

Las partículas de polvo de las cinco aleaciones y de los tres grupos se observaron mediante MEB, tanto la superficie externa como secciones preparadas metalográficamente.

Los polvos muestran una morfología esférica, lo que significa que la solidificación ha tenido lugar entre el momento en que las gotas abandonan la copela del atomizador y aquel en que alcanzan las paredes del mismo, habiéndose producido la esferoidización de las gotas de metal fundido antes de que la solidificación concluyese.

TABLA 4.2

Parámetro de red (en nm) medido en los polvos atomizados del grupo E, brutos de solidificación, para las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si.

Aleación	0.3Mo	1Ni	3Ni	1Si	3Si
Parámetro (Å)	0.4046	0.4043	0.4048	0.4047	0.4046

Las partículas de polvo presentan tres tipos principales de microestructura que se han identificado como: celular, globular y de rosetas, figura 4.3. Las características de estas microestructuras se describen a continuación:

- Celular: el volumen del polvo está ocupado por celdas de la fase Al- α solución sólida, con una ligera segregación de níquel en los bordes de celda en las aleaciones 1Ni y 3Ni. El tamaño de celda varía entre 2 y 10 μm , dependiendo de la aleación y del tamaño de partícula.

- Globular: se observan por todo el volumen de polvo unos precipitados de forma globular, identificados mediante EDX como ricos en cromo, embebidos en la matriz de Al- α solución sólida (s.s.). La densidad media es de unos 90 precipitados en 100 μm^2 . El tamaño de los precipitados globulares observados por MEB oscila de unas partículas de polvo a otras, con diámetros que van de décimas de micrómetro

y pueden llegar a alcanzar $1\mu\text{m}$.

- Rosetas: el volumen de la partícula está ocupado por precipitados finos con morfología de ramas dendríticas nucleadas a partir de un punto central, y rodeadas de matriz Al- α s.s. Estos conjuntos de precipitados con forma de roseta son ricos en cromo según resultados de EDX y están separados, dentro de la partícula de polvo, por franjas de matriz libres de precipitados. Su tamaño es de entre 3 y $10\mu\text{m}$, y su densidad media es de 1.5 precipitados en $100\mu\text{m}^2$.

También se han observado, en menor proporción, partículas donde se mezclan dos o tres de los tipos de microestructura mencionados previamente o, como en las aleaciones de silicio, donde aparece una microestructura totalmente diferente con precipitados en forma de estrella. En la figura 4.4 se muestran algunos ejemplos.

Los distintos tipos de estructura son similares en todas las aleaciones. La única diferencia observada se refiere a la aleación 3Ni, donde una red celular aparece superpuesta a los distintos tipos de microestructura, como se puede observar en la figura 4.5. La microestructura de tipo celular es típica de la aleación 1Ni.

Todos los precipitados que se observan en las partículas de polvo son ricos en cromo, según resultados de EDX, por lo que se identifican como el intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, de acuerdo con los resultados de DRX. En la figura 4.6 se presentan espectros obtenidos por EDX de la matriz y precipitados en las aleaciones 3Ni y 0.3Mo. En los espectros de la aleación 0.3Mo se observa, siempre, que el pico de molibdeno es mayor en los precipitados que en la matriz, por lo que éstos se identifican como $\text{Al}_{13}(\text{Cr},\text{Mo})_2$. En los espectros pertenecientes a la aleación 3Ni, el pico de níquel es de igual intensidad en la matriz y en los precipitados, lo que induce a pensar, unido a los resultados de DRX, que la red

celular que se observa superpuesta a los precipitados proviene de una segregación de Al_3Ni en borde de celda.

TABLA 4.3

Porcentajes de los tres tipos de microestructura característicos en los tres grupos de polvo de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si. Se indica también el tanto por ciento atómico de cromo medido en cada tipo de partícula. No se han indicado los porcentajes de otros tipos de partícula mezcla de los anteriores o diferentes a ellos. Este porcentaje puede hallarse por la diferencia a cien en cada caso.

Aleación	Microestructura					
	Celular		Globular		Rosetas	
	%partic.	%Cr	%partic.	%Cr	%partic.	%Cr
0.3Mo						
Grupo P	1	—	87	3.5	3	4.1
Grupo E	2	—	42	3.0	42	3.0
Grupo G	9	1.6	1	—	85	3.0
1Ni						
Grupo P	24	1.8	73	2.8	—	—
Grupo E	55	1.5	45	2.9	—	—
Grupo G	20	1.2	18	2.9	47	2.9
3Ni						
Grupo P	3	—	67	2.6	19	5.2
Grupo E	9	1.4	78	2.7	9	5.0
Grupo G	3	—	63	2.7	28	4.9
1Si						
Grupo P	—	—	94	3.0	6	7.0
Grupo E	6	—	69	2.7	11	5.8
Grupo G	—	—	58	2.7	23	3.0
3Si						
Grupo P	—	—	94	3.0	2	—
Grupo E	1	1.5	90	3.2	3	3.0
Grupo G	—	—	81	3.2	15	2.8

Los tres tipos de microestructura principales aparecen en mayor o menor abundancia, en función del aleante y del tamaño de polvo. Se hizo un recuento en

todas las aleaciones y cada grupo de polvo, sobre una 200 partículas, para establecer el porcentaje de cada microestructura en función de estas variables. Los resultados se indican en la tabla 4.3, junto a los resultados de microanálisis cuantitativo mediante los cuales se ha determinado la composición global de los polvos de distinta microestructura. Cada resultado corresponde a la composición de cinco a siete partículas de polvo, con una desviación típica de $\pm 0.5\%$.

En general, la microestructura de tipo globular es la que predomina, salvo en los siguientes casos:

- Aleación 0.3Mo, grupo E. El porcentaje de polvo de tipo rosetas es de 42%, igual al de polvo de tipo globular.
- Aleación 0.3Mo, grupo G. Predomina el polvo de tipo rosetas.
- Aleación 1Ni, grupo E. El porcentaje de polvo de tipo celular es un 10% superior al porcentaje de polvo globular.
- Aleación 1Ni, grupo G. Predomina la microestructura de tipo rosetas, siendo el porcentaje de polvo de tipo celular y globular de alrededor de un 20% en cada caso.

En las aleaciones 3Ni, 1Si y 3Si predomina la microestructura de tipo globular en los tres grupos de polvo. Cabe señalar que en estas aleaciones la microestructura de tipo rosetas es más abundante en el polvo del grupo G.

La microestructura de tipo celular se detecta principalmente en la aleación 1Ni en los tres grupos de polvo, siendo más abundante en el grupo E. En el resto de las aleaciones este tipo de microestructura es escasa.

La tabla 4.3 pone de manifiesto la existencia de una cierta heterogeneidad en la composición de los polvos atomizados. El contenido de cromo oscila entre un 1.2 y un 7% atómico como límites inferior y superior, en función de la aleación y el tipo de estructura. En general, se observa que las partículas de polvo de tipo celular tienen un contenido de cromo de alrededor del 1.5% atómico, la mitad del contenido nominal en las aleaciones estudiadas. En cuanto a la microestructura

de tipo rosetas, en las aleaciones 0.3Mo, 3Ni, y 1Si presenta contenidos de cromo por encima de la composición nominal de las aleaciones. La tendencia que se observa en los resultados de estas tres aleaciones es que cuanto menor es el tamaño de partícula con microestructura de tipo rosetas, mayor es el porcentaje de cromo en la misma. El tanto por ciento atómico de cromo para este tipo de microestructura va desde un 7%, en los polvos de la aleación 1Si grupo P, hasta un 2.8% en la aleación 3Si grupo G.

Los polvos de tipo globular tienen un contenido en cromo de prácticamente un 3%. La mayor distorsión ocurre en el grupo P de la aleación 0.3Mo, donde estos polvos alcanzan un 3.5% atómico de cromo en su composición.

La dureza Vickers de los polvos brutos de solidificación se presenta en la tabla 4.4. La aleación más dura es la 3Ni, las aleaciones 0.3Mo 1Ni y 3Si muestran el mismo nivel de dureza, siendo la aleación 1Si ligeramente más blanda. No se aprecian grandes diferencias en el valor de la dureza para una misma aleación en función del tamaño de polvo. Podría señalarse la tendencia al aumento de la dureza con el aumento del diámetro de polvo en las aleaciones 0.3Mo y 1Ni, y una disminución de la dureza en el grupo E de la aleación 3Ni frente a los otros dos grupos de polvo. Estas ligeras variaciones pueden relacionarse con el porcentaje de polvo de tipo rosetas en cada grupo de polvo, a la vista del resultado que se comenta a continuación.

En la aleación 3Ni, grupo G, se midió la dureza en los polvos de tipo globular y de tipo rosetas separadamente. Según los resultados experimentales, el valor de la dureza es un 31% mayor en los polvos de tipo rosetas que en los de tipo globular. Como se ve en la tabla 4.3 en los polvos de tipo rosetas del grupo G de la aleación 3Ni, el contenido de cromo es de un 4.9%, frente a un 2.7% en los polvos de tipo globular.

TABLA 4.4

Dureza Vickers de los tres grupos de polvo, bruto de solidificación, de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si.

Aleación	Dureza, número HV		
	Grupo P	Grupo E	Grupo G
0.3Mo	79±15	91±15	94±15
1Ni	87±15	94±15	96±15
3Ni	118±5	100±5	97±5 ^g / 141±10 ^r
1Si	78±4	78±6	71±4
3Si	84±3	87±4	84±6

g.....HV en polvos de tipo globular

r.....HV en polvos de tipo rosetas

4.2.2.- ESTABILIDAD DEL POLVO FRENTE A LOS TRATAMIENTOS TERMICOS.

Con los tratamientos térmicos a los que han sido sometidos los polvos de las cinco aleaciones (fig. 4.1) se produce la precipitación de nuevas fases en las aleaciones 1Ni, 1Si y 3Si. Las fases detectadas por DRX tras cada tratamiento térmico se exponen en la tabla 4.5. Los resultados de esta tabla son aplicables a los tres grupos de polvo estudiados.

Tras el tratamiento de 6 horas a 400°C, y temperaturas más elevadas, aparece la fase $Al_{13}Cr_4Si_4$ en las aleaciones 1Si y 3Si. En esta última, al mismo tiempo que desaparece la fase $Al_{13}Cr_2$, se detecta silicio tras el tratamiento a 300°C y trazas de silicio y de $Al_{13}Cr_2$ tras el tratamiento a 500°C. En la aleación 1Ni con los tratamientos térmicos precipita la fase Al_3Ni .

En la figura 4.7 se representa la altura del pico de DRX de la fase Al_3Ni , en la aleación 3Ni, correspondiente a la reflexión de la familia de planos (111). En los tres grupos, P, E y G, la intensidad del pico aumenta con la temperatura de tratamiento, a partir del tratamiento a 400°C en los grupos P y E, y a partir de

450°C en el grupo G, lo que se asocia a un aumento del volumen de precipitados de esa fase.

Los resultados de dureza en función de la temperatura de tratamiento, medida en el polvo del grupo E, para las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si, se presenta en la figura 4.8a. En la figura 4.8b se presentan los resultados medidos en el grupo G de la aleación 3Ni, para los polvos de tipo globular y de tipo rosetas. Se observa una tendencia general a que la dureza disminuya al aumentar la temperatura de tratamiento. La pérdida de dureza con los tratamientos térmicos solamente se debe tener en cuenta para las aleaciones 3Ni y 3Si, donde alcanza un 30%, y en la aleación 1Si donde llega al 20%. En las aleaciones 1Ni y 0.3Mo el error de medida es comparable al porcentaje de pérdida de dureza. En la aleación 3Ni, la microestructura de tipo rosetas resulta más estable que la estructura de tipo globular donde la pérdida de dureza alcanza un 43%, frente a un 25% en la primera.

Según la observación por MEB de la evolución de la microestructura con los tratamientos térmicos de los polvos de las aleaciones 0.3Mo, 1Si y 3Si, no se aprecian cambios en la distribución o tamaño de los precipitados, como puede observarse en la figura 4.9. En las aleaciones con silicio se han analizado cualitativamente los precipitados por EDX tras los distintos tratamientos térmicos. En la aleación 3Si, se detecta un cambio en la composición de los precipitados. Tras la solidificación los precipitados eran ricos en cromo respecto a la matriz, y ésta mostraba un mayor contenido en silicio. Analizados tras el tratamiento a 500°C, los precipitados son ricos en cromo y silicio, y la matriz está empobrecida en aleantes. En la aleación 1Si, sin embargo, no se aprecia un cambio de composición en los precipitados, que siempre son más ricos en cromo y silicio que la matriz, aunque la diferencia en el pico de cromo es notablemente mayor que en el pico de silicio.

Las aleaciones con níquel sufren un cambio microestructural apreciable con

los tratamientos térmicos, que consiste en la precipitación y crecimiento de la fase Al_3Ni , al tiempo que desaparece la red celular de fondo en la aleación 3Ni. Los precipitados del intermetálico Al_3Ni se distinguen por su contraste blanco, y han sido identificados mediante EDX, figura 4.10, frente a los precipitados de $Al_{13}Cr_2$ de contraste gris presentes en el polvos desde la solidificación.

TABLA 4.5

Fases detectadas mediante DRX en los polvos de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si, brutas de solidificación y con tratamientos térmicos de seis horas a la temperatura indicada. En todos los casos está presente la fase Al- α solución sólida.

T (°C)	0.3Mo	1Ni	3Ni	1Si	3Si
S.T.	$Al_{13}(Cr, Mo)_2^+$	$Al_{13}Cr_2$	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$	$Al_{13}Cr_2$
350*	$Al_{13}(Cr, Mo)_2$	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$	$Al_{13}Cr_2$ Si
400	$Al_{13}(Cr, Mo)_2$	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$ $Al_{13}Cr_4Si_4$	$Al_{13}Cr_4Si_4$
450	$Al_{13}(Cr, Mo)_2$	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	—	—
500	$Al_{13}(Cr, Mo)_2$	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$ Al_3Ni	$Al_{13}Cr_2$ $Al_{13}Cr_4Si_4$	$Al_{13}Cr_4Si_4$ ($Al_{13}Cr_2$, Si)

+ Corroborado por EDX

* Para las aleaciones 1Si y 3Si, la temperatura de tratamiento fue de 300°C

() Detectadas trazas

La precipitación de Al_3Ni aparece con todos los tratamientos térmicos desde 350 a 500°C, y el tamaño de los precipitados aumenta con la temperatura de tratamiento. En los polvos de tipo rosetas los precipitados de Al_3Ni se

manifiestan como un punteado blanco en la periferia de las ramas de las rosetas. El punteado es muy fino para el tratamientos a 350°C, haciéndose más notable tras el tratamiento a 500°C, pero manteniéndose siempre en un tamaño de precipitado del orden de décimas de micrómetro, figura 4.11. En la microestructura de tipo globular, el intermetálico Al_3Ni precipita por toda la partícula con los tratamientos a temperaturas bajas. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento se observan precipitados de Al_3Ni situados de forma preferente en ciertas zonas de la partícula de polvo, figura 4.12. Con el tratamiento a 500°C, los precipitados de Al_3Ni alcanzan tamaños de hasta $3 \times 1 \mu m$ y se sitúan marcando fronteras de grano en las partículas de polvo, dejando la zona adyacente a las fronteras libres de precipitados de esta fase.

La microestructura de tipo celular en la aleación 1Ni también sufre una variación con los tratamientos térmicos. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento aparecen precipitados mayores de contraste blanco, identificados mediante EDX como Al_3Ni . Las fronteras de celda pierden continuidad y se fraccionan en pequeños precipitados alineados, figura 4.13.

Los precipitados de $Al_{13}Cr_2$ en las aleaciones 1Ni y 3Ni, al igual que en las aleaciones 0.3Mo, 1Si y 3Si, no sufren ningún cambio apreciable en su tamaño, morfología y distribución en las partículas de polvo.

TRATAMIENTOS**ENSAYOS**

Aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si, 3Si

Seis horas a:

300°C

Absorción atómica

350°C

MEB y EDX

400°C

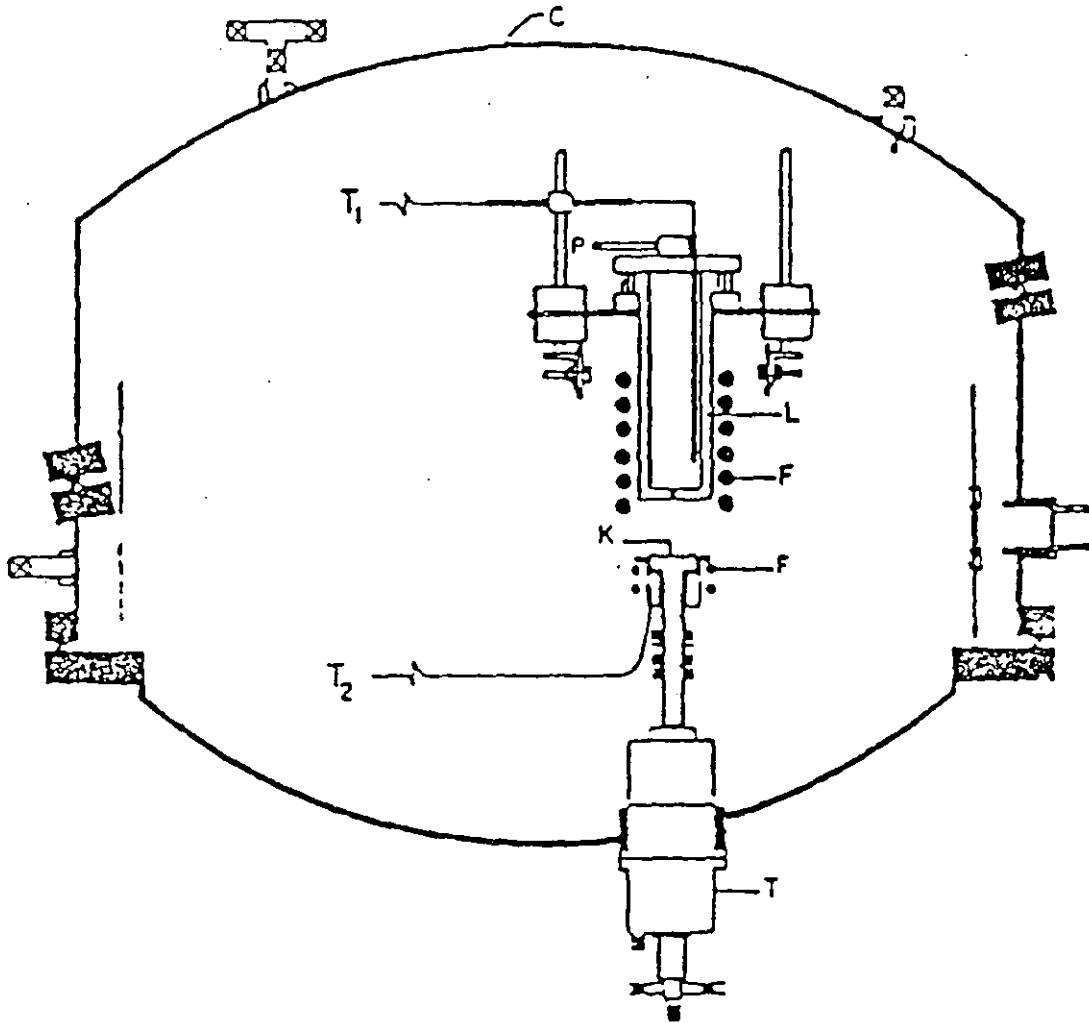
HV

450°C

DRX, fases y parámetros de red

500°C

Figura 4.1.- Cuadro de tratamientos térmicos y ensayos realizados sobre los polvos de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si.



- C - Vasija que encierra el dispositivo de atomización
- L - Crisol donde se funde el lingote
- F - Dispositivo de calentamiento por inducción
- K - Copela giratoria
- T - Turbina alimentada por hidrógeno
- T₁ - Temperatura del lingote fundido
- T₂ - Temperatura de la copela
- P - Sobrepresión

Figura 4.2.- Esquema del dispositivo de atomización.

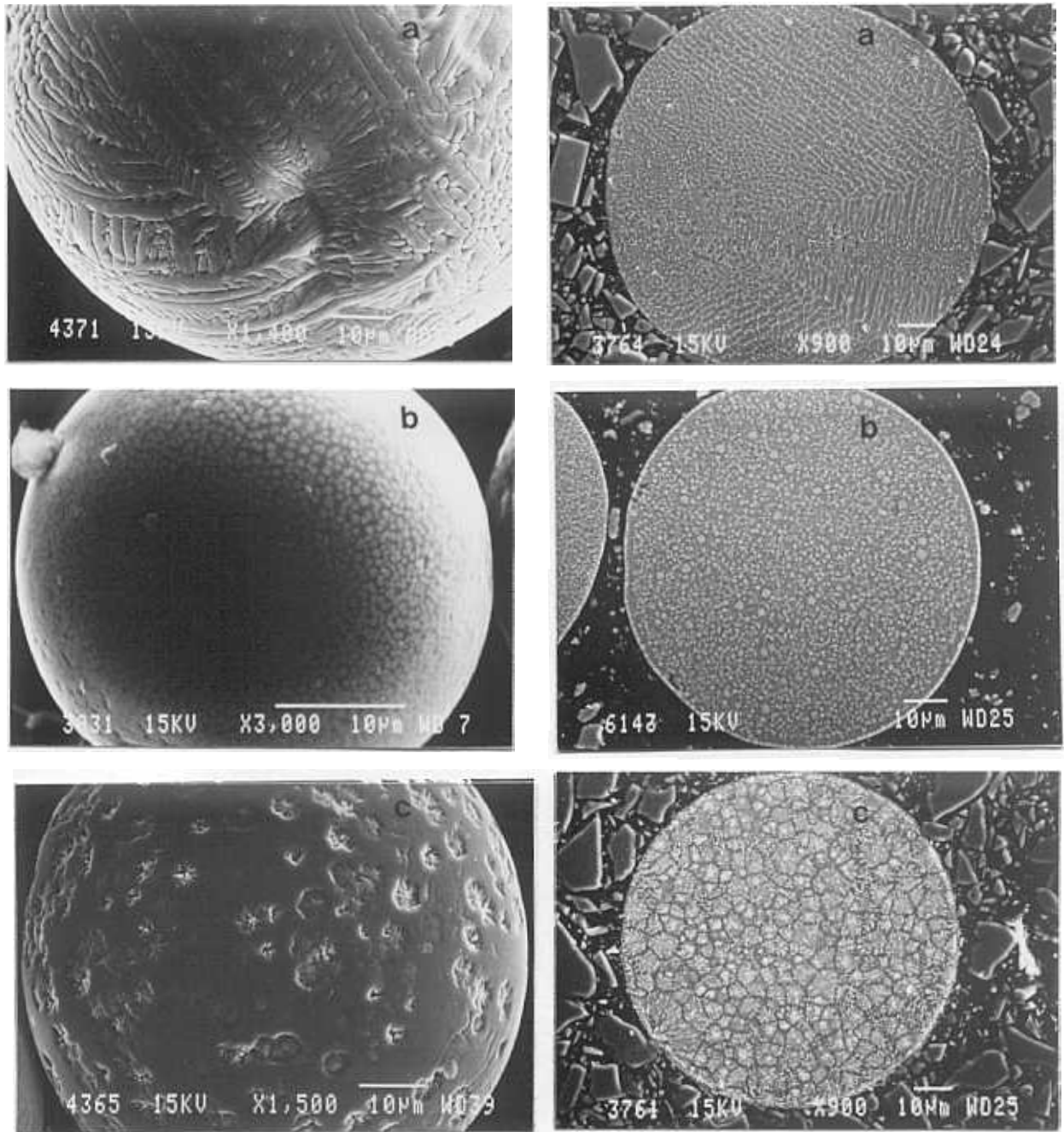


Figura 4.3.- Principales tipos de microestructuras observadas en los polvos brutos de solidificación de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si (MEB). A la izquierda se observa la superficie exterior, a la derecha la sección de las partículas de polvo
a) Celular; b) Globular; c)Rosetas.

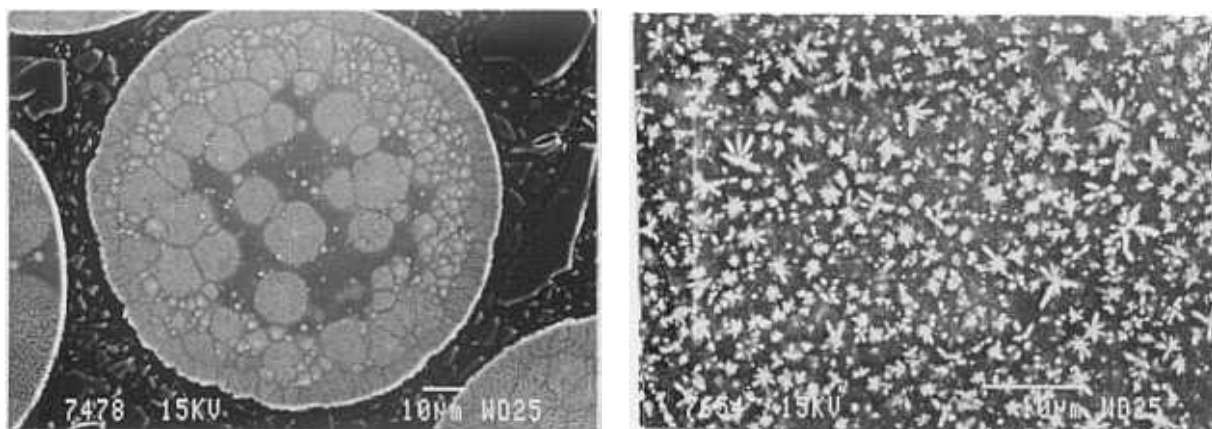


Figura 4.4.- Microestructuras poco frecuentes observadas en el polvo bruto de solidificación (MEB). Izquierda, mezcla de globular y rosetas, aleación 0.3Mo. Derecha, microestructura con precipitados en forma de estrellas, aleación 1Si.

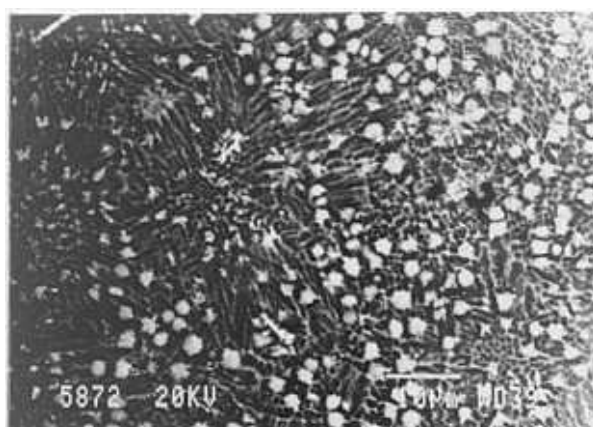


Figura 4.5.- Red celular superpuesta en la aleación 3Ni bruta de solidificación (MEB).

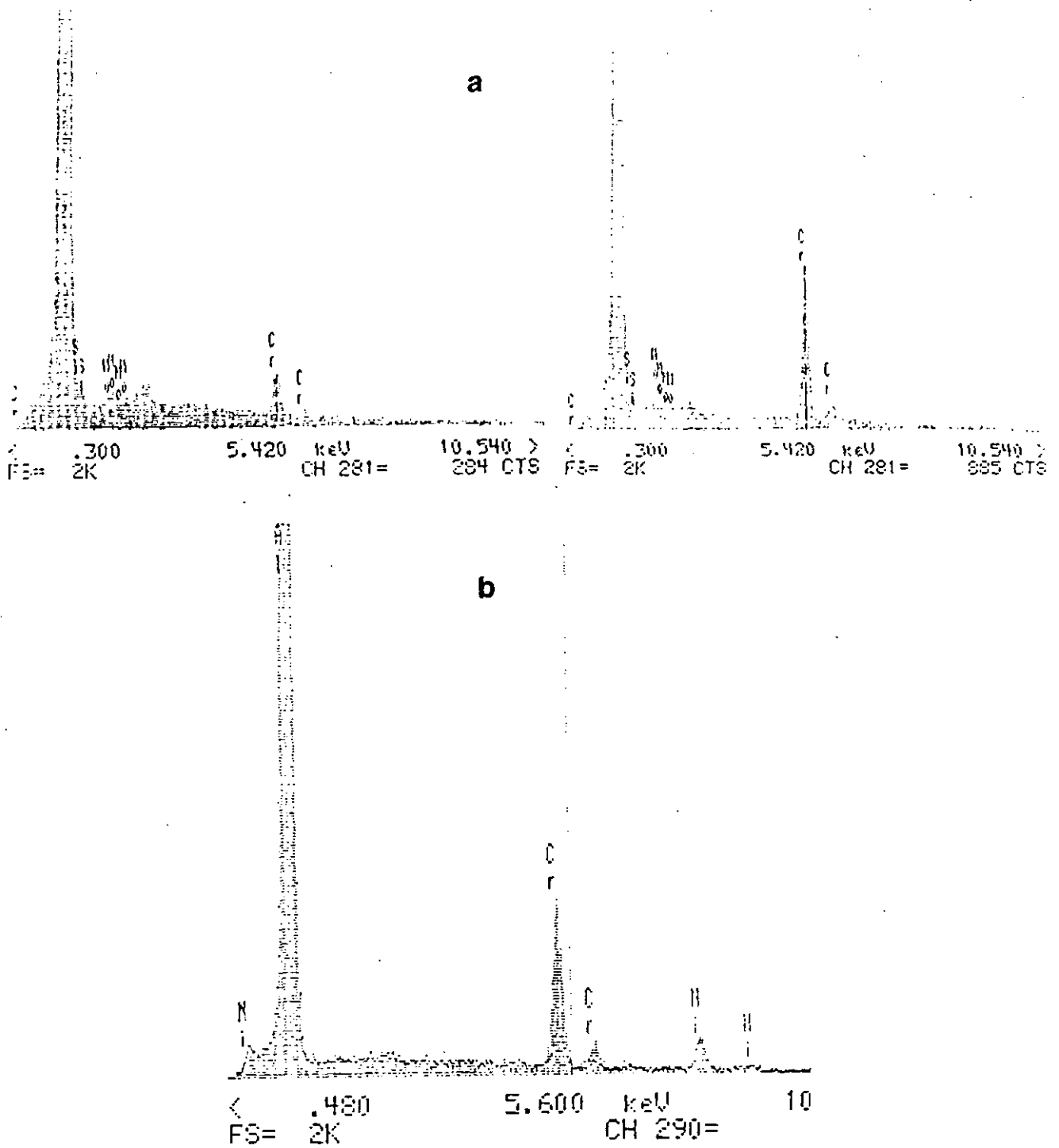


Figura 4.6.- Espectros obtenidos por EDX de la matriz y los precipitados en polvos brutos de solidificación. a) Aleación 0.3Mo, izquierda matriz, derecha precipitados; b) Aleación 3Ni, el espectro de puntos corresponde a la matriz, el espectro de barras a los precipitados.

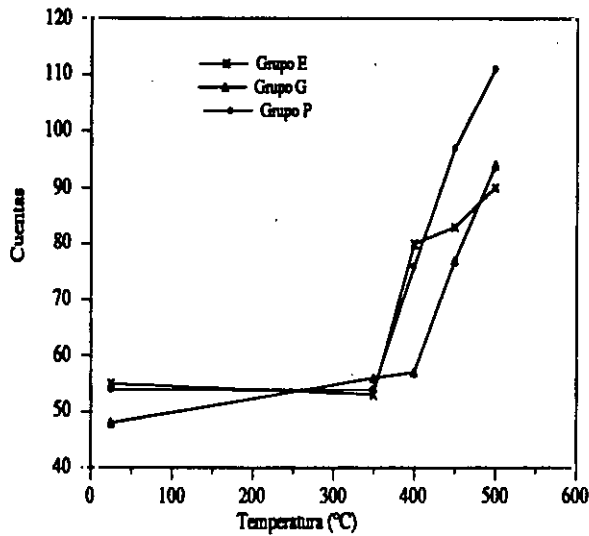


Figura 4.7.- Variación con la temperatura de tratamiento térmico de la intensidad del pico de DRX (en unidades arbitrarias) correspondiente a la reflexión (111) de la fase Al_3Ni , en el polvo de la aleación 3Ni.

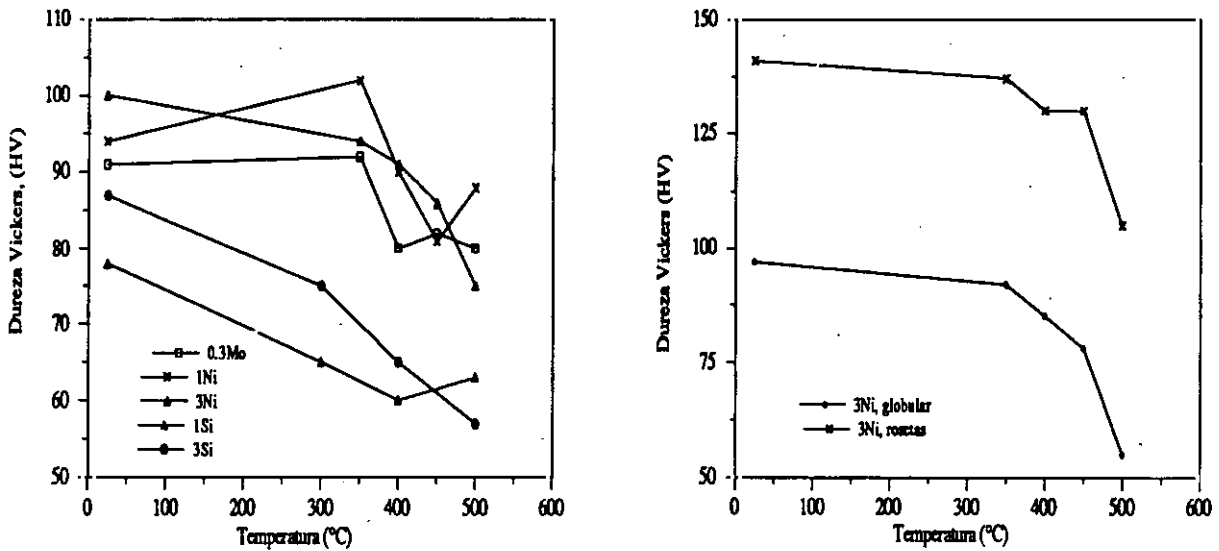


Figura 4.8.- Variación de la dureza Vickers en función del tratamiento térmico. Izquierda, resultados en el grupo E de polvo de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si. Derecha, resultados en el grupo G de la aleación 3Ni para polvo con microestructura tipo rosetas y tipo globular.

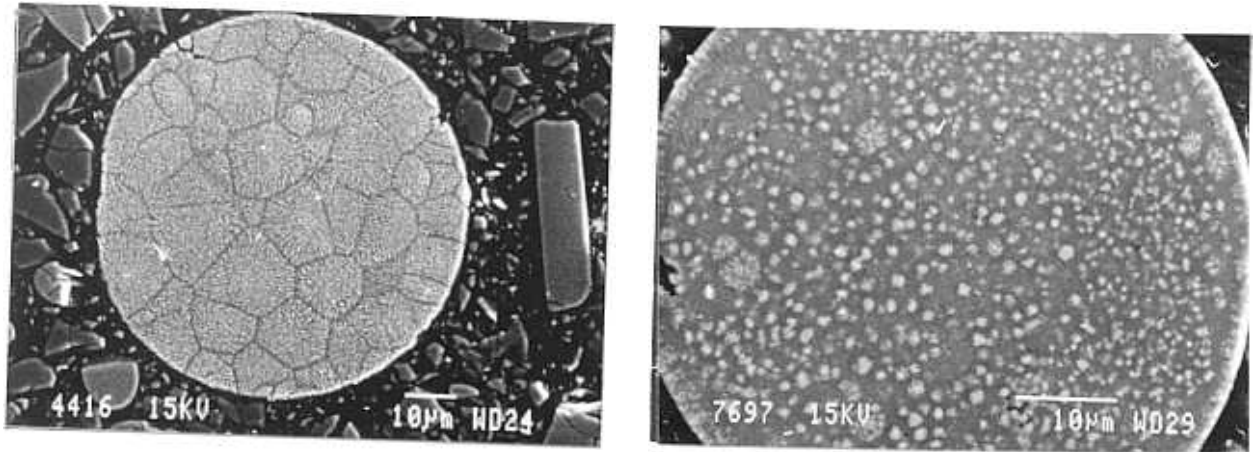


Figura 4.9.- Evolución de la microestructura de los polvos con los tratamientos térmicos (MEB). Izquierda, aleación 0.3Mo tratada 6h a 500°C, microestructura de rosetas. Derecha, aleación 1Si tratada 6h a 500°C, microestructura globular.

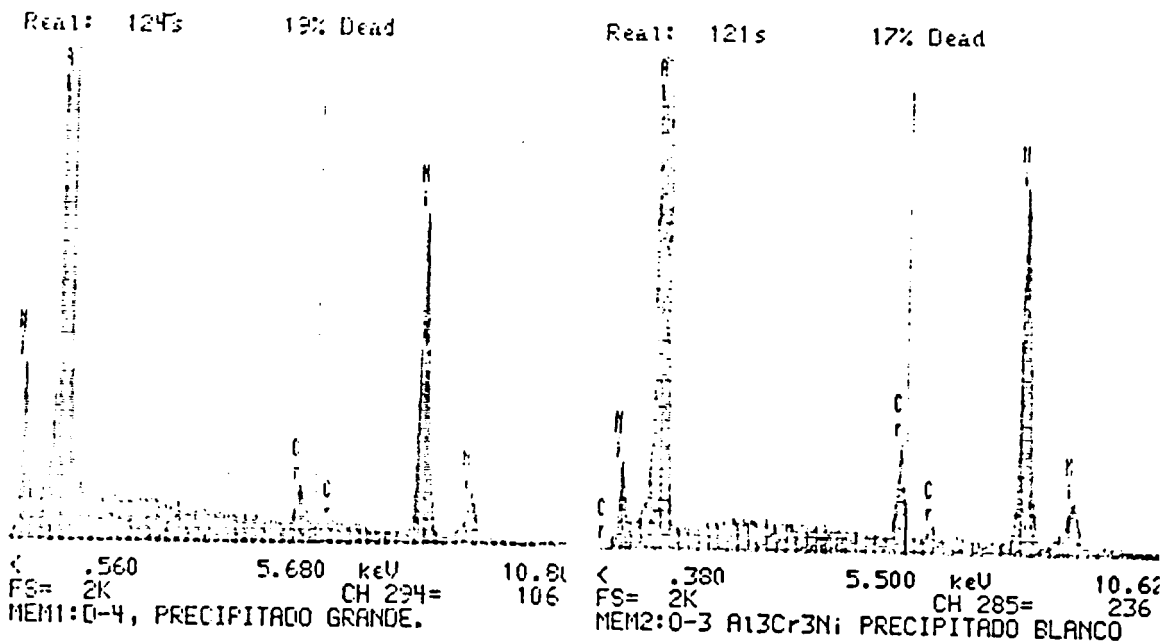


Figura 4.10.- Espectros obtenidos mediante EDX de los precipitados de contraste blanco en las aleaciones 1Ni y 3Ni tratadas térmicamente. Izquierda, aleación 1Ni tratada 6h a 500°C. Derecha, aleación 3Ni tratada 6h a 450°C.

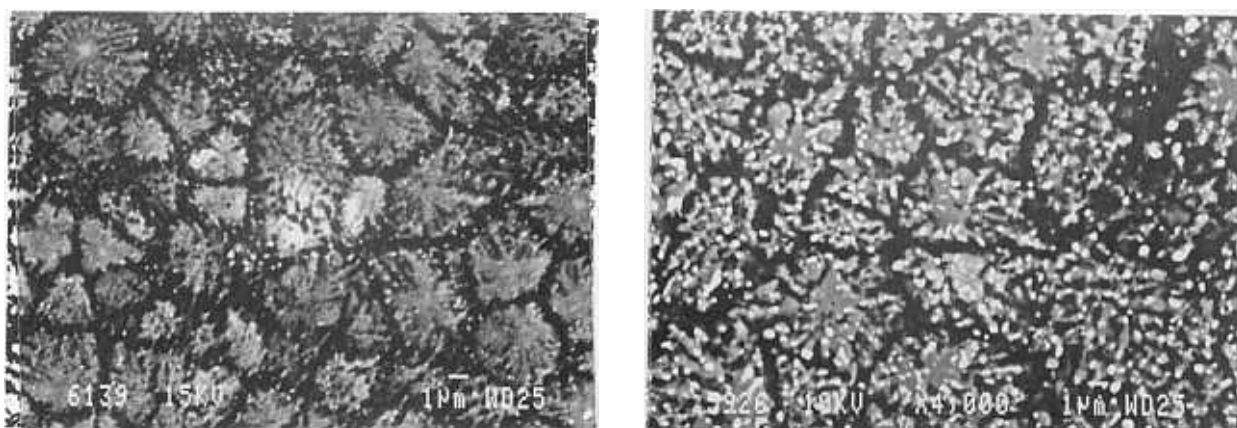


Figura 4.11.- Evolución de la microestructura tipo rosetas con los tratamientos térmicos en las aleaciones con níquel (MEB). Izquierda, aleación 3Ni tratada 6h a 350°C. Derecha, aleación 3Ni tratada 6h a 500°C.

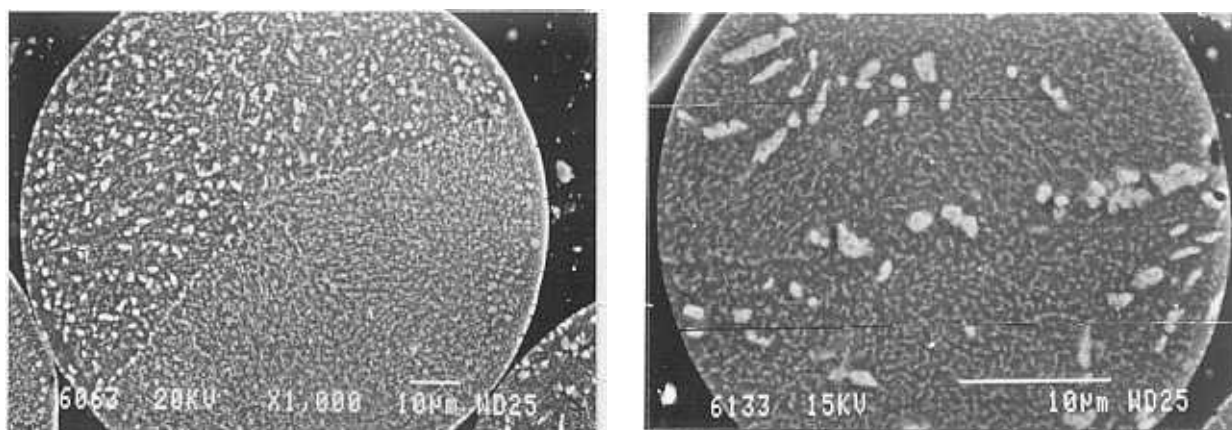


Figura 4.12.- Evolución de la microestructura tipo globular con los tratamientos térmicos en las aleaciones con níquel (MEB). Izquierda, aleación 3Ni tratada 6h a 450°C. Derecha, aleación 3Ni tratada 6h a 500°C.

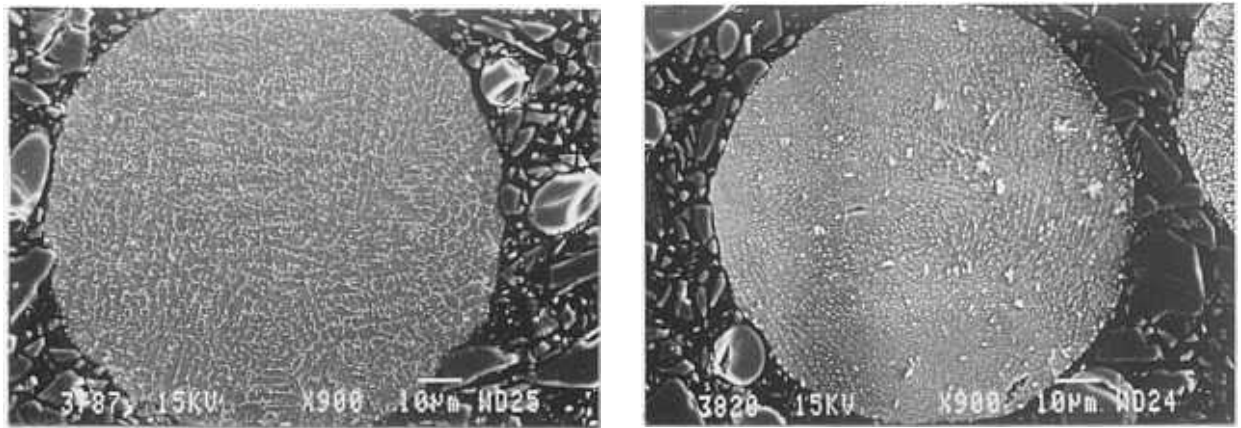


Figura 4.13.- Evolución de la microestructura tipo celular con los tratamientos térmicos en la aleación 1Ni (MEB). Izquierda, tratada 6h a 350°C. Derecha, tratada 6h a 500°C.

4.3.- REFERENCIAS

1. B.D. Cullity, "*Elements of X-Ray Diffraction*". Addison Wesley Publishing Company, Inc., Second Edition, 1978,
2. P. Adeva, G. Caruana, M. Aballe, *Rev. Metal.*, CENIM, **18**, 1982, 21-31.

CAPITULO V

BARRAS EXTRUIDAS

5.1.- OBTENCION Y ESTUDIO DEL MATERIAL

Las cinco aleaciones sobre las que se realizó este trabajo se obtuvieron en forma de barras extruidas a partir del polvo del Grupo E, es decir, de 50 a 100 μm de diámetro. De las barras, se mecanizaron las probetas adecuadas para el estudio microestructural y de propiedades mecánicas, desechando el material de los extremos de la barra donde es fácil encontrar heterogeneidades.

En primer lugar se estudió el efecto del proceso de extrusión sobre la microestructura y las propiedades físicas del material. Se observaron mediante MEB probetas brutas de extrusión y se determinaron las fases presentes mediante DRX. Se realizó análisis químico, para determinar el contenido de aleantes, mediante absorción atómica a partir de limaduras de las barras extruidas y se determinó la densidad del material mediante la técnica de la balanza de Mohr.

En segundo lugar se estudió la estabilidad microestructural de las aleaciones frente a tratamientos térmicos en el rango de temperaturas de su posible utilización.

Las aleaciones 0.3Mo y 1Ni fueron sometidas a un amplio espectro de tratamientos térmicos: tres tiempos de tratamiento, 16, 256 y 1000 horas, y cuatro temperaturas, 250, 300, 400 y 500°C. En el material así tratado, se determinaron las fases presentes mediante DRX. Se observó su microestructura mediante MEB, realizando microanálisis cualitativo sobre los precipitados, y se sometió a ensayos de dureza y tracción a temperatura ambiente, de forma que pudieran relacionarse los cambios microestructurales con las variaciones en las propiedades mecánicas.

Tras este estudio, se consideró que los tratamientos más representativos eran los de 256 horas a 300, 400 y 500°C, que se emplearon para el estudio del resto de las aleaciones. El material tratado de las aleaciones 3Ni, 1Si y 3Si, se sometió a un estudio idéntico al descrito anteriormente para las aleaciones 0.3Mo

y 1Ni.

Como complemento a los ensayos mecánicos, se realizó un estudio mediante MEB de las fracturas de las probetas de tracción, brutas de extrusión y con tratamientos térmicos.

Por último, se determinaron las propiedades mecánicas de las aleaciones dentro del rango de temperatura de posible utilización. Para ello se realizaron ensayos de tracción a las temperaturas de 100, 200 y 300°C, en probetas tratadas durante 256 horas a la temperatura de ensayo.

En algunas aleaciones se realizaron ensayos complementarios. En las aleaciones 1Ni, 1Si y 3Si, se midió el módulo de Young. Este ensayo se realizó en la ENSMN mediante una técnica ultrasónica de ecos pulsados. Probetas adecuadas de las barras brutas de extrusión de las aleaciones 1Ni y 0.3Mo se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), con la intención de determinar el tamaño de grano y de los dispersoides presentes en estas aleaciones.

Mediante microscopía cuantitativa se determinó el tamaño de precipitado en las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 1Si y 3Si tras un tratamiento de 256 horas a 500°C. La determinación se hizo mediante un analizador de imagen Kontron Ibas 2, capaz de discriminar 256 niveles de gris, sobre micrografías de MEB. El tamaño de precipitado se midió mediante la técnica del círculo equivalente en superficie.

Al final de este capítulo se incluye un cuadro resumen de los tratamientos y ensayos realizados en las distintas aleaciones, figura 5.1.

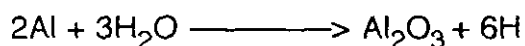
5.1.1.- EXTRUSION

Antes de proceder a la extrusión del material, es necesario realizar una

serie de procesos que aseguren la buena calidad del material extruido. Un problema importante son las moléculas de agua que se fijan por adsorción sobre la capa de óxido que recubre la superficie de las partículas de polvo durante los procesos de tamizado, transporte y almacenamiento.

Los polvos se obtuvieron en atmósfera de helio. Sin embargo, para evitar completamente la reacción de oxidación de la superficie de los polvos, se requiere una presión parcial de oxígeno inferior a 10^{-48} Pa (1). Por tanto hay que aceptar que las partículas de polvo están recubiertas de una fina capa de óxido Al_2O_3 de aproximadamente un nanometro de espesor (2). Por otra parte, la manipulación de polvo de aluminio sin oxidación puede ser muy peligrosa.

Durante la manipulación del polvo, las moléculas de agua del aire se fijan por adsorción a la capa de alúmina. Durante la consolidación a temperatura elevada estas moléculas pueden liberarse de la capa de óxido y reaccionar con las superficies de aluminio que aparecen durante la deformación de los polvos. En la reacción se produce hidrógeno atómico:



Los átomos de hidrógeno difunden rápidamente en el aluminio y pueden formar burbujas de hidrógeno molecular. Estas burbujas provocan una marcada degradación de la ductilidad y de la tenacidad de la aleación (3). Para evitar este fenómeno es necesario liberar a las partículas de polvo de las moléculas de agua adsorbidas en la capa de alúmina sometiéndolas a un proceso de desgasificación.

La desgasificación consiste en calentar el polvo en vacío a una temperatura suficientemente alta para acelerar la liberación de las moléculas de agua y durante un tiempo suficiente para asegurarse de que éstas han sido eliminadas. Para la desgasificación del polvo, unos 200 g, éste se introducía en un cilindro de una aleación Al-Mg (5457) con las siguientes dimensiones: 100 mm de altura, 45

mm de diámetro exterior y 1.5 mm de espesor. Las condiciones para que la desgasificación se realizara adecuadamente consistían en mantener el contenedor a una temperatura de $320\pm 10^{\circ}\text{C}$ durante 2.5 ± 0.25 horas, conectado a un equipo de vacío, con el que se alcanzaba una presión de 10^{-5} Pa. Se dejaba enfriar el contenedor conectado al equipo de vacío, y se cerraba por aplastamiento del tubo y luego se soldaba.

Las condiciones de extrusión fueron las siguientes:

- Diámetro de entrada y de salida en la matriz: 45 mm y 9 mm respectivamente
- Relación de extrusión 25:1
- Semiángulo de la matriz: 45°
- Lubricante: grasa de grafito
- Temperatura de extrusión: $320-350^{\circ}\text{C}$
- Precalentamiento del contenedor a la misma temperatura que la matriz durante una hora
- Masa de polvo en el contenedor: 200 g aproximadamente
- Longitud de la barra obtenida: 2 m aproximadamente.

El material del contenedor produce una capa envolvente en la barra que es eliminada por mecanización.

5.1.2.- DESCRIPCION DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES

- Difracción de rayos-X , Microscopía electrónica de barrido y Dureza Vickers.

Los aparatos y técnicas de ensayo utilizadas son iguales a los ya descritos en el apartado 4.2.1, por lo que no se insiste en este punto.

Se prepararon probetas cilíndricas de secciones transversales de las barras

extruidas de 8 mm de diámetro y de 3 mm de altura. Estas probetas se cortaron con una cortadora de disco refrigerada, de forma que ambas bases del cilindro fueran paralelas para facilitar la realización de ensayos de dureza, y evitar que se produjeran grandes deformaciones o cambios estructurales durante el corte.

Los tratamientos térmicos se dieron en un horno con control automático de temperatura y las probetas se enfriaron en aire. Cada probeta se utilizaba en primer lugar para los ensayos de DRX. Luego se pulía hasta un acabado con pasta de diamante para su observación por MEB y para los ensayos de dureza. En algunos casos las probetas se atacaron con ácido fluorhídrico al 0.5% para mejorar el contraste.

También se prepararon probetas de secciones longitudinales de las barras con la misma cortadora y se embutieron en baquelita para su observación por MEB.

Las condiciones del ensayo de dureza fueron: carga de 1000 g, tiempo de actuación 30 s. Los resultados se obtuvieron a través de la media de nueve medidas realizadas en la misma probeta. La distancia entre huellas fue suficiente para evitar cualquier interferencia del campo de tensiones generado en las indentaciones realizadas previamente. El error en las medidas de dureza es aproximadamente de $\pm 5\text{HV}$, lo que supone un error relativo de un 5%.

En cuanto al estudio fractográfico, las probetas de tracción fracturadas se montaron directamente sobre un portamuestras de MEB. El portamuestras permitía el giro de forma que las fracturas pudieran observarse desde distintos ángulos.

- Ensayos de tracción

Para el estudio de las propiedades mecánicas de las cinco aleaciones, se mecanizaron en un torno probetas cilíndricas, normalizadas según la especificación E 8-61T. ASTM, "Tension Testing of Metallic Materials". Las características de las probetas eran: 4 mm de diámetro y 16 mm de longitud útil.

Tras los tratamientos térmicos, sobre la superficie de las probetas se realizó un acabado con lija P 600 para evitar posibles zonas de concentración de tensiones donde se facilitara la rotura de la misma.

Los ensayos a temperatura ambiente de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni y 3Ni, y los ensayos a temperatura elevada de todas las aleaciones se realizaron en el CENIM. Los ensayos a temperatura ambiente de las aleaciones 1Si y 3Si se realizaron en la ENSMN.

Para los ensayos de tracción realizados se utilizó una máquina INSTRON, con una celda de carga de 5000 kg. La curva carga-alargamiento se registró en papel continuo. En los ensayos a temperatura elevada se utilizó un extensómetro marca INSTRON, refrigerado por agua y con calibración electrónica, con una longitud calibrada de 16 mm, registrándose el alargamiento del extensómetro en el mismo gráfico que la curva carga-alargamiento. La velocidad de deformación fue de $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ en los ensayos a temperatura ambiente, y de $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en los ensayos a temperatura elevada.

Se midieron la resistencia a la tracción (RT), el límite elástico convencional para una deformación remanente del 0.2% (LE) y el alargamiento a rotura (%A).

Se hicieron ensayos en dos probetas sometidas al mismo tratamiento, y se tomó como valor del ensayo el valor medio de las dos probetas para las diferentes características medidas. La diferencia en los valores medidos en ambos ensayos era habitualmente del orden de un 4%, alcanzando en ocasiones el 10%.

- Microscopía electrónica de transmisión

Las muestras para MET se prepararon a partir de discos transversales cortados de la barra extruida mediante electroerosión. Estos discos se adelgazaban con lija hasta un espesor de 10 a 30 μm y se cortaban varios a un tamaño de 3 mm de diámetro con un troquel adecuado. A continuación se realizaba un electropulido para adelgazar los discos, con un equipo Tenupol de la

compañía Struers de electropulido de doble chorro. El reactivo utilizado fue metanol + 33% de ácido nítrico a una temperatura de -30°C y variando la tensión entre 10 y 50V.

Para la observación de las muestras se utilizó un microscopio Philips EM420 de 120 kV con detector de dispersión de energía y analizador EDAX, en el Centro de Investigaciones Biológicas (CSIC).

5.2.- RESULTADOS

Este apartado se ha estructurado de forma que en el primer punto se exponen los resultados obtenidos en el estudio comparativo de las cinco aleaciones, destacando las características comunes que se han puesto de manifiesto durante el mismo. En el segundo punto se han incluido los estudios particulares realizados en algunas aleaciones, destacando los resultados de interés para esta investigación.

5.2.1.- ESTUDIO COMUN A TODAS LAS ALEACIONES

5.2.1.1.- Microestructura de las barras brutas de extrusión

La observación mediante MEB de los cortes transversales y longitudinales de las barras muestra claramente que el material ha sido obtenido a partir de polvo extruido. Las partículas de polvo se alargan en la dirección de extrusión y las secciones circulares se reducen a diámetros de entre 10 y 30 μm . Esta deformación, teniendo en cuenta que se ha partido de partículas de polvo con diámetros de entre 50 y 100 μm , se corresponde bien con la reducción en área de 25:1 debida al proceso de extrusión.

Salvo en los extremos de las barras extruidas, donde son de esperar defectos en la compactación del material, no se observaron partículas de óxido, poros o grietas excepto en la aleación 1Si, resultado que se comentará posteriormente.

Los valores de densidad son muy próximos al valor teórico, calculado suponiendo que los elementos aleantes se encuentran en solución sólida, como

se muestra en la tabla 5.1. También se indica la composición real de la barra según análisis químicos, mediante absorción atómica.

TABLA 5.1

Valor de la densidad de las barras extruidas obtenido mediante ensayo (M), y valor según calculo teórico (T) , junto con la composición real.

Aleación		0.3Mo	1Ni	3Ni	1Si	3Si
Densidad X 10 ³ (kg/m ³)	M	2.80	2.79	2.95	2.81	2.80
	T	2.81	2.81	2.87	2.78	2.79
Composición real (%at.)		3.20 Cr 0.24 Mo	2.88 Cr 1.05 Ni	2.79 Cr 3.05 Ni	2.95 Cr 1.09 Si	2.98 Cr 3.16 Si

Es de destacar el mayor contenido en cromo de la aleación 0.3Mo, así como el exceso de silicio frente al contenido en cromo en la aleación 3Si.

Los resultados de DRX se presentan en la tabla 5.2, donde se indican las fases intermetálicas detectadas para cada uno de los tratamientos térmicos a los que han sido sometidas las aleaciones. Tras la extrusión se detecta en todas las aleaciones la fase $Al_{13}Cr_2$, que en el caso de la aleación 0.3Mo se trata de $Al_{13}(Cr, Mo)_2$, según corroboran los resultados de EDX. En las aleaciones 1Ni y 3Ni se detecta además Al_3Ni , lo que indica que en la aleación 1Ni se ha producido durante la extrusión la precipitación de esta fase (como era de esperar a la vista de los resultados obtenidos para polvos tratados). En la aleación 3Si, aparecen trazas de Si puro, como en el polvo sin tratamiento.

Las partículas de polvo se distinguen gracias a su diferente microestructura. En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran micrografías de cortes transversales de las cinco aleaciones y de un corte longitudinal de la aleación 0.3Mo, respectivamente. En la figura 5.2 se observa que las aleaciones 0.3Mo y 1Ni

presentan la microestructura más heterogénea, y se distinguen muy bien los distintos tipos de partícula. En las aleaciones 3Ni, 1Si y 3Si, la microestructura es bastante homogénea.

TABLA 5.2

Fases intermetálicas detectadas por DRX en las barras brutas de extrusión y tras los tratamientos térmicos de 256 horas a la temperatura indicada. En todos los casos está presente la fase Al- α solución sólida.

Aleación	0.3Mo	1Ni	3Ni	1Si	3Si
Sin tratamiento	Al ₁₃ (Cr, Mo) ₂ *	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂	Al ₁₃ Cr ₂ (Si)
256h 300°C	Al ₁₃ (Cr, Mo) ₂	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₁₃ Cr ₄ Si ₄	(Al ₁₃ Cr ₂) Al ₁₃ Cr ₄ Si ₄
256h 400°C	Al ₁₃ (Cr, Mo) ₂	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₁₃ Cr ₄ Si ₄	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₁₃ Cr ₄ Si ₄
256h 500°C	Al ₁₃ (Cr, Mo) ₂	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₂ Al ₁₃ Cr ₄ Si ₄	(Al ₁₃ Cr ₂) Al ₁₃ Cr ₄ Si ₄

* Apoyado en resultados de EDX

() Detectadas trazas

En la aleación 0.3Mo se distinguen polvos de tipo globular, de rosetas y escasos polvos de tipo celular. Se puede observar, figura 5.3, que las rosetas se han alargado en la dirección de extrusión como un todo de forma que se siguen distinguiendo sus fronteras libres de precipitados. En la aleación 3Ni, se observan dos tipos de zonas, figura 5.4, una de contraste más oscuro con precipitados muy finos distribuidos de forma homogénea, y otra de contraste más claro donde se distinguen dos tipos de precipitados. Unos de mayor tamaño y contraste gris que

han sido parcialmente disueltos por el ataque y otros de menor tamaño y contraste blanco que se agrupan de forma preferente alrededor de los precipitados anteriormente citados. La precipitación más fina corresponde al intermetálico Al_3Ni , recogiendo los resultados obtenidos en el polvo y corroborándolo por EDX en las barras, siendo los precipitados de mayor tamaño de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$. En la aleación 1Ni se distinguen estas mismas zonas, siendo las de contraste negro más abundantes, y la precipitación de Al_3Ni menos abundante en la sección de la barra. Las zonas de contraste más oscuro se identifican con polvo de tipo celular, donde la extrusión ha provocado la precipitación del intermetálico Al_3Ni y las zonas de contraste claro con polvo de tipo globular.

La microestructura de las aleaciones de silicio es homogénea y, en general, proveniente de polvos de tipo globular. Se pueden identificar algunas partículas de polvo con microestructura de tipo rosetas en la aleación 1Si, donde es habitual encontrar grietas y poros alrededor de estas partículas, figura 5.5, y de tipo celular en la 3Si.

Se ha estimado el tamaño del intermetálico Al_3Ni en micrográficas de MEB de la aleación 3Ni, mediante microscopía cuantitativa, en zona de polvos de tipo celular. El tamaño medio encontrado fue de $0.28 \mu\text{m}$ con el 87% de los precipitados medidos con un diámetro entre 0.15 y $0.40 \mu\text{m}$.

5.2.1.2.- Evolución microestructural con los tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos producen en todas las aleaciones un crecimiento de los precipitados en mayor o menor grado, y en las aleaciones 1Si y 3Si, la aparición de la fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$, tabla 5.2. Los tratamientos térmicos son más largos que los dados al polvo, por lo que es de esperar que los efectos sean más notables.

El crecimiento de los precipitados de la fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ sólo es apreciable

según las observaciones por MEB tras el tratamiento térmico a 500°C. En la aleación 0.3Mo, tras este tratamiento, se distinguen las zonas provenientes de polvos globulares y de polvos de tipo rosetas, donde los precipitados adoptan formas típicas de un crecimiento con coalescencia de precipitados.

En las aleaciones 1Si y 3Si, la fase $Al_{13}Cr_4Si_4$ se detecta por DRX tras el tratamiento a 300°C, mientras que en el polvo aparecía tras el tratamiento a 400°C. La microestructura de la aleación 1Si es similar a la de la 0.3Mo. Tras los tratamientos a 400 y 500°C, en la aleación 1Si, se han identificado mediante EDX precipitados ricos en cromo, aunque habitualmente el microanálisis muestra que los precipitados son ricos en cromo y en silicio. En general, en la aleación 1Si, es imposible distinguir por su morfología o microanálisis si los precipitados son del intermetálico $Al_{13}Cr_4Si_4$ o del $Al_{13}Cr_2$. Tras el tratamiento a 500°C la microestructura de esta aleación es igual a la de la aleación 0.3Mo, observándose un crecimiento general de precipitados con coalescencia de los mismos en zonas de polvos de tipo rosetas, figura 5.6. La única diferencia apreciable entre las aleaciones 1Si y 0.3Mo es que las zonas provenientes de polvos de tipo rosetas muestran un mayor tamaño y densidad de precipitados en la aleación 1Si. Cabe recordar que la concentración de Cr en los polvos de tipo rosetas de la aleación 1Si, alcanza un 5.8%at.

La fase Al_3Ni en las aleaciones con níquel, y la fase $Al_{13}Cr_4Si_4$ en la aleación 3Si, muestran un proceso de maduración más rápido que la fase $Al_{13}Cr_2$. La fase Al_3Ni crece ya durante el tratamiento a 300°C. Con los tratamientos a 400 y 500°C el crecimiento de los precipitados de Al_3Ni es apreciable y se observa un proceso de coalescencia, figura 5.7. En las aleaciones 1Ni y 3Ni se observa también la fase $Al_{13}Cr_2$, de contraste gris oscuro, parcialmente oculta bajo los precipitados de Al_3Ni de contraste más claro, que sufre el mismo proceso de maduración que en la aleación 0.3Mo.

Los precipitados de la fase $Al_{13}Cr_4Si_4$ sufren un notable proceso de

crecimiento tras el tratamiento a 500°C en la aleación 3Si. La morfología de este intermetálico tras el tratamiento es perfectamente distinguible de las otras fases estudiadas, pues presenta precipitados con formas geométricas más definidas y de mayor tamaño. Los resultados de EDX muestran que los precipitados son ricos en cromo y silicio. La aleación 3Si mantiene una microestructura similar a las de 1Si y 0.3Mo para tratamientos a temperaturas inferiores.

Mediante microscopía cuantitativa se ha estimado el tamaño de precipitado en micrografías de MEB en las aleaciones 0.3Mo y 1Si, en zonas de tipo globular, en la aleación 3Si y en la aleación 1Ni, tras un tratamiento de 256 horas a 500°C. Los resultados se presentan en la tabla 5.3. La morfología de los precipitados de las zonas provenientes de polvos de tipo rosetas en las aleaciones 0.3Mo y 1Si, así como la del intermetálico Al_3Ni cuando se ha producido coalescencia de precipitados, es difícil de asimilar a una morfología esférica. Los precipitados se unen formando cadenas con una cierta direccionalidad en el caso del intermetálico de níquel, figura 5.7, y se ramifican en todas direcciones en el caso de las aleaciones 0.3Mo y 1Si, figura 5.6.

En la figura 5.8 se presentan cortes transversales de las cinco aleaciones, tras el tratamiento térmico de 256h a 500°C. En todas las aleaciones la microestructura es bastante homogénea por toda la barra. Las aleaciones 0.3Mo y 1Si presentan un aspecto similar. En las aleaciones con níquel se observa el crecimiento de los precipitados del intermetálico Al_3Ni . En la aleación 3Si se ha producido un crecimiento de precipitados acompañado de un cambio de morfología de los mismos

5.2.1.3.- Propiedades mecánicas.

Los resultados de los ensayos de tracción a temperatura ambiente se presentan en la tabla 5.4. Los resultados de resistencia a la tracción y de dureza

se presentan en forma gráfica en la figura 5.9. Cualitativamente se observa la misma variación de estas propiedades con los tratamientos térmicos para todas las aleaciones.

TABLA 5.3

Diámetro medio de precipitados en micrómetros, medido en micrografías de MEB de probetas tratadas 256h a 500°C. Diámetros límites del intervalo donde se acumula el 80% de precipitados contados.

Aleación	fase	Φ medio	Φ min.	Φ max.
0.3Mo	$Al_{13}Cr_2$	1.08	0.8	1.4
1Ni	Al_3Ni	1.58	0.8	2.2
1Si	$Al_{13}Cr_2-Al_{13}Cr_4Si_4$	0.92	0.6	1.2
3Si	$Al_{13}Cr_4Si_4$	1.48	0.8	2.2

De las barras brutas de extrusión, la más resistente es la de la aleación 3Ni, con un LE de casi 400 MPa y una dureza de 150 HV. La menos resistente es la de la aleación 0.3Mo, con un valor de LE de unos 270 MPa y una dureza de 80HV.

En la figura 5.9 se observa que tras el tratamiento a 300°C, las propiedades de resistencia de las cinco aleaciones permanece prácticamente sin cambios. Tras el tratamiento a 500°C, la caída de propiedades es apreciable en todas las aleaciones, siendo las aleaciones 0.3Mo y 1Si las que presentan una menor variación.

En la figura 5.10 se presenta un diagrama de barras con el tanto por ciento de pérdida de LE, respecto al valor sin tratamiento, para las cinco aleaciones, con los tratamientos a 300, 400 y 500°C. En esta figura se observa de forma más clara la estabilidad térmica de las distintas aleaciones frente a la pérdida de propiedades mecánicas. Las aleaciones 0.3Mo y 1Si sufren pérdidas desde un 7 a un 25%, a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento. Con los

tratamientos a 300 y 500°C la estabilidad de ambas aleaciones es similar, mientras que la 0.3Mo se muestra más estable tras el tratamiento a 400°C. Estas dos aleaciones presentan una mejor estabilidad que el resto. Las aleaciones de níquel, tras el tratamiento a 500°C, sufren una pérdida de algo más del 40% de LE, y la pérdida en la aleación 3Si casi alcanza un 60%.

TABLA 5.4

Resultados de los ensayos de tracción a temperatura ambiente, en probetas tratadas 256 horas a la temperatura indicada.

T, °C	0.3Mo	1Ni	3Ni	1Si	3Si
RESISTENCIA A LA TRACCION, MPa					
Sin tratamiento	280	364	460	309	309
300	280	338	444	272	252
400	247	316	349	242	244
500	225	235	280	233	168
LIMITE ELASTICO (0.2%), MPa					
Sin tratamiento	271	354	395	280	285
300	246	312	387	259	227
400	234	283	292	222	217
500	215	203	230	210	121
ALARGAMIENTO A ROTURA, %					
Sin tratamiento	18	16	10	25	27
300	20	16	10	29	31
400	21	11	4	23	28
500	17	11	4	22	30

Mientras que la pérdida de LE es suave y continua a medida que aumenta la temperatura de tratamiento en la aleación 0.3Mo, en el resto se puede observar un aumento brusco de la pérdida de LE a determinadas temperaturas. Para la aleación 1Ni a 500°C, para la aleación 3Ni a 400 y 500°C, para la aleación 1Si a

400°C y para la aleación 3Si a 300 y 500°C.

El alargamiento a rotura de todas las aleaciones en el estado bruto de extrusión presenta un valor superior al 10%. La adición de silicio a las aleaciones Al-Cr les confiere gran ductilidad, alcanzando un valor de alargamiento a rotura medio de 25 a 30% independientemente del tratamiento térmico que hayan sufrido. La aleación 0.3Mo presenta también gran ductilidad, con valores entre 17 y 20% para todos los tratamientos térmicos. En las aleaciones con níquel se detecta una menor ductilidad que empeora al aumentar el contenido de níquel. El valor del alargamiento a rotura varía de 16% en la aleación 1Ni a 10% en la aleación 3Ni, ambas sin tratamiento térmico. Para estas aleaciones se observa además una caída en el valor del alargamiento a rotura cuando han sido sometidas a tratamiento térmico a 400 y 500°C, disminuyendo a 11% en la aleación 1Ni y a 4% en la 3Ni.

Los resultados de los ensayos de tracción realizados a temperatura elevada se dan en la tabla 5.5. En la figura 5.11 se muestra la evolución de los valores de LE con la temperatura de ensayo. El LE disminuye para todas las aleaciones al aumentar la temperatura de ensayo. En los ensayos a 300°C todas las aleaciones tienen un LE de unos 130 MPa, siendo el resultado para la aleación 0.3Mo ligeramente superior, 150 MPa.

En general todas las aleaciones muestran una disminución del valor del alargamiento a rotura en los ensayos a temperatura elevada frente al valor obtenido en ensayos a temperatura ambiente. Las aleaciones de Ni presentan una aguda caída en este valor en el ensayo a 100°C, alcanzando en los ensayos a 200 y 300°C prácticamente el valor obtenido en el ensayo de la barra bruta de extrusión a temperatura ambiente. Las aleaciones 1Si, 3Si y 0.3Mo muestran una pérdida de ductilidad en todos los ensayos en caliente. La caída del valor del alargamiento a rotura es fuerte en todos los ensayos para la aleación 0.3Mo, y en los ensayos a 200 y 300°C para las aleaciones 1Si y 3Si.

Las curvas de tracción presentan en algunos casos dientes de sierra, característicos de un fenómeno de envejecimiento dinámico por deformación. En la figura 5.12 se presentan las curvas de los ensayos de las probetas de 1Si y 1Ni realizados a 300°C, donde aparece claramente el serrado antes y tras alcanzar la tensión máxima. En las aleaciones 3Ni y 3Si también aparece el serrado de las curvas de tracción en los ensayos a 300°C.

TABLA 5.5

Propiedades mecánicas en ensayos a temperatura elevada después de un tratamiento de 256 a la temperatura de ensayo

T, °C	0.3Mo	1Ni	3Ni	1Si	3Si
RESISTENCIA A LA TRACCION , MPa					
Temp. ambiente	280	364	460	309	309
100	265	310	----	255	275
200	240	235	310	210	210
300	170	164	160	142	147
LIMITE ELASTICO (0.2%), MPa					
Temp. ambiente	271	354	395	280	285
100	253	260	----	243	258
200	225	215	275	197	200
300	150	130	135	129	135
ALARGAMIENTO A ROTURA, %					
Temp. ambiente	18	16	10	25	27
100	5	1	4 *	14	20
200	4	10	11	8	5
300	7	15	13	6	10

* Probeta ensayada sin tratamiento térmico previo

5.2.1.4.- Fractografía

La morfología de las probetas sin tratamiento consiste en un relieve de plataformas escalonadas a distintos niveles, con tamaño y forma variables y con una influencia clara del origen pulvimetalúrgico del material. A grandes aumentos se observa claramente que las plataformas corresponden a roturas a través de las partículas originales del polvo, mientras que los escalones son producto del despegue de dichas partículas, figura 5.13.

Desde el punto de vista microfractográfico, todas las fracturas son dúctiles, con microdeformaciones plásticas en forma de cúpulas, formadas como consecuencia de la nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades, a partir de partículas de segunda fase.

El modo de fractura interpartícula de polvo da lugar a dos morfologías características muy abundantes en las probetas sin tratar. La primera morfología es la que se produce cuando partículas de polvo individuales se comportan de manera similar a grandes partículas de segunda fase, nucleándose en ellas cúpulas de gran tamaño y de pequeño desarrollo, figura 5.14. El microanálisis realizado sobre estas partículas de polvo revela que contienen una mayor proporción de elementos aleantes que el resto. La segunda morfología consiste en un relieve de plataformas de tamaño variable, cuya superficie es normal a la dirección de tracción, unidas entre sí por escalones que siguen la dirección longitudinal de la probeta. A mayores aumentos, se observa que la superficie de las plataformas corresponde a una rotura a través de las partículas de polvo, con microdeformaciones plásticas en forma de cúpulas de tamaño variable nucleadas en los dispersoides. En los escalones que unen las plataformas, la rotura ha sucedido a lo largo de la intercara de las partículas de polvo siendo apreciable cierta microdeformación plástica.

Conforme aumenta la temperatura de tratamiento, se observa una paulatina

disminución de la rotura interpartícula, desapareciendo prácticamente para los tratamientos más severos, figura 5.15. En este caso la superficie de fractura está totalmente ocupada por cúpulas de tamaño bastante uniforme que han crecido en relación a las probetas sin tratar, figura 5.16, y tienen su origen en los precipitados de las fases intermetálicas presentes en la aleación.

5.2.2.- OTROS ENSAYOS

5.2.2.1.- Módulo de Young

En la ENSMN se midió el módulo de Young de las aleaciones 3Ni, 1Si y 3Si, cuyo valor se da en la tabla 5.6. Este valor es superior al del aluminio puro de 72.4GPa. La aleación 3Ni presenta el módulo más elevado, no encontrándose diferencia en las aleaciones de Si.

TABLA 5.6

Módulo de Young medido por ensayo en la ENSMN.

Aleación	E (GPa)
1Ni	90.4
1Si	85.4
3Si	85.7

5.2.2.2.- Microscopía electrónica de transmisión.

La microestructura de las barras de las aleaciones 0.3Mo y 1Ni brutas de

extrusión se observó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). Se presentan los resultados obtenidos para cada una de las aleaciones.

Aleación 1Ni

Se observan dos tipos de microestructura diferentes. Zonas de aglomerados de precipitados de tamaño entre 0.5 y 1 μm de diámetro con forma esférica, y zonas de precipitados entre 0.05 y 0.1 μm de diámetro, figura 5.17. Los granos tienen un tamaño entre 0.5 a 1.5 μm , mucho menor que el que se observaba en las partículas de polvo de las aleaciones 1Ni y 3Ni, al precipitar el intermetálico Al_3Ni sobre las fronteras de grano por efecto de los tratamientos térmicos (figura 4.12). Los precipitados grandes, figura 5.17 arriba, muestran una zona central que ha sido atacada durante el electropulido, rodeada de una zona periférica formada por un aglomerado de pequeños precipitados.

Se realizaron análisis semicuantitativos, mediante EDX, de la matriz y los diversos precipitados. Los resultados se muestran en la tabla 5.7. La matriz está ligeramente sobresaturada en Cr. Los análisis de los precipitados pequeños muestran que son ricos en Ni y prácticamente no tienen cromo, identificándose como la fase Al_3Ni . Los precipitados grandes tienen una zona central más rica en cromo, que se identifica como la fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, siendo la periferia rica en cromo y níquel, lo que corrobora el hecho de que los precipitados de Al_3Ni han nucleado sobre la fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, tal como se observaba por MEB.

Aleación 0.3Mo

Al observar por TEM la microestructura de esta aleación, se aprecian precipitados de un diámetro medio de 0.2 μm , figura 5.18. Estos precipitados se unen a lo largo de distintas direcciones, dejando zonas libres de precipitados entre las distintas ramas de tamaño comparable al de los precipitados, figura 5.18.

TABLA 5.7

Microanálisis de los precipitados y la matriz de la aleación 1Ni, en observaciones de MET.

	%at. Al	%at. Cr	%at. Ni
Matriz	99.62	0.31	0.07
Ppo. 0.05-0.1 μm	88.60	0.38	11.02
Ppo. 0.5-1 μm :			
centro	86.62	11.08	2.29
periferia	88.03	7.48	4.48

5.2.2.3.- Propiedades mecánicas de las aleaciones 0.3Mo y 1Ni

En las aleaciones 0.3Mo y 1Ni se han realizado ensayos de tracción y se ha medido la dureza de probetas tratadas 16, 256 y 1000 horas a, 150, 250, 300, 400 y 500°C. En la tabla 5.8 se dan los resultados de dureza para ambas aleaciones, y en las figuras 5.19 se presentan los resultados obtenidos para el límite elástico.

La dureza de estas aleaciones se mantiene sin variación hasta los tratamientos a 400 y 500°C. Cuanto mayor es la temperatura y tiempo de tratamiento, menor es el valor de la dureza. Para la aleación 0.3Mo la máxima pérdida es de un 21%, y para la 1Ni es de un 36%. La aleación 0.3Mo se sigue manteniendo más estable con los tratamientos de 1000 h.

TABLA 5.8

Valor de la dureza en unidades Vickers (HV) de las aleaciones 0.3Mo y 1Ni para las temperaturas y tiempos de tratamiento indicados.

Temperatura	16h	256h	1000h
Aleación 0.3Mo			
Sin tratamiento	80.5	80.5	80.5
150°C	82.5	82	83
250°C	83	81.5	83.5
300°C	82	82	83.5
400°C	78.5	76	76
500°C	73.5	68.5	64.5
Aleación 1Ni			
Sin tratamiento	107	107	107
150°C	107	107	107
250°C	108	107	108
300°C	107	103	104
400°C	98	95	88.5
500°C	82	73.5	68

TRATAMIENTOS TERMICOS

ENSAYOS

Aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si, 3Si

Sin tratamiento
300 °C - 256 horas
400 °C - 256 horas
500 °C - 256 horas

Densidad
DRX, MEB, EDX, HV
Tracción a temperatura ambiente
Fractografía

100 °C - 256 horas
200 °C - 256 horas
300 °C - 256 horas

Tracción a la temperatura
del tratamiento

Aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni

Combinación de las siguientes
temperaturas y tiempos:
150, 250, 300, 400 y 500 °C
16, 256, y 1000 horas

HV
MEB, EDX en algunas muestras
Tracción a temperatura ambiente

Aleaciones 0.3Mo, 1Ni

Sin tratamiento

MET

Aleación 3Ni

Sin tratamiento

Tracción a 100, 200, y 300 °C

Figura 5.1.- Tratamientos térmicos y ensayos realizados sobre las barras extruidas de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si.

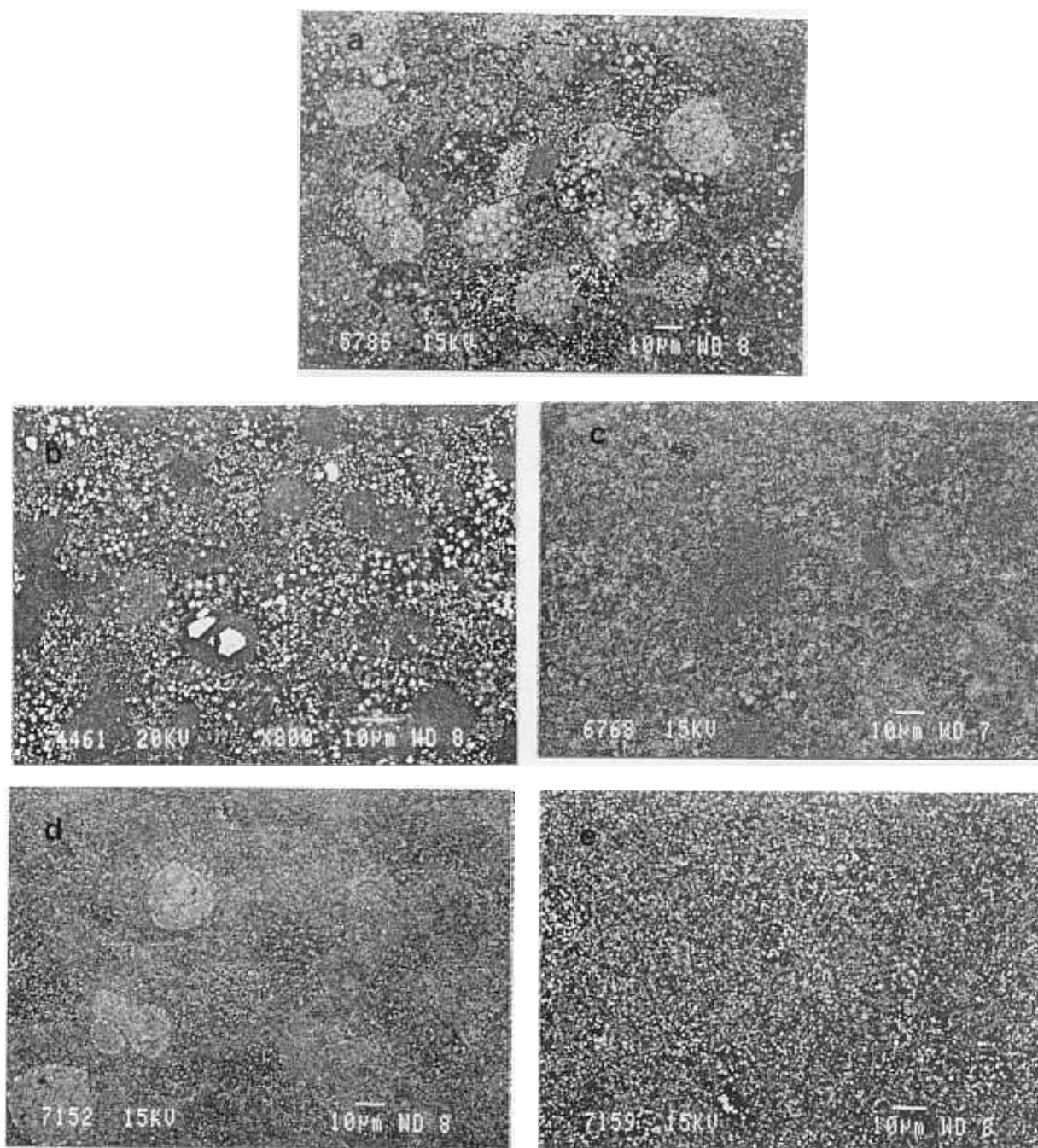


Figura 5.2.- Secciones transversales de las barras brutas de extrusión (MEB). a) 0.3Mo. b) 1Ni. c) 3Ni. d) 1Si. e) 3Si.

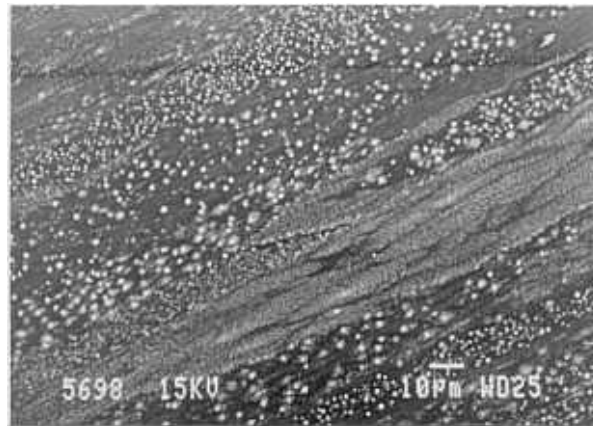


Figura 5.3.- Sección longitudinal de la barra bruta de extrusión de la aleación 0.3Mo (MEB)

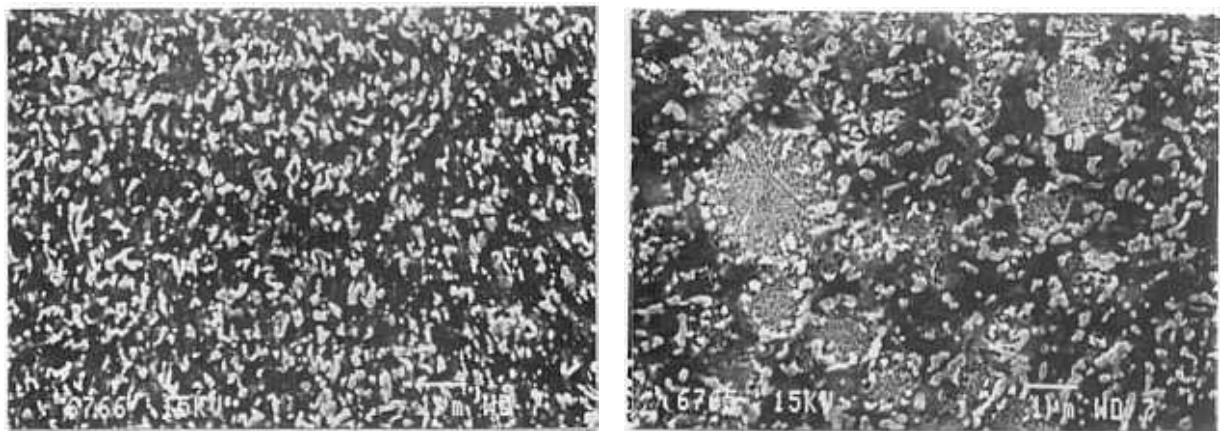


Figura 5.4.- Zonas con distinta microestructura en las barras brutas de extrusión de las aleaciones con níquel (MEB). Izquierda, zona proveniente de partículas de polvo tipo celular, aleación 3Ni. Derecha, zona proveniente de partículas de polvo tipo globular, aleación 3Ni.

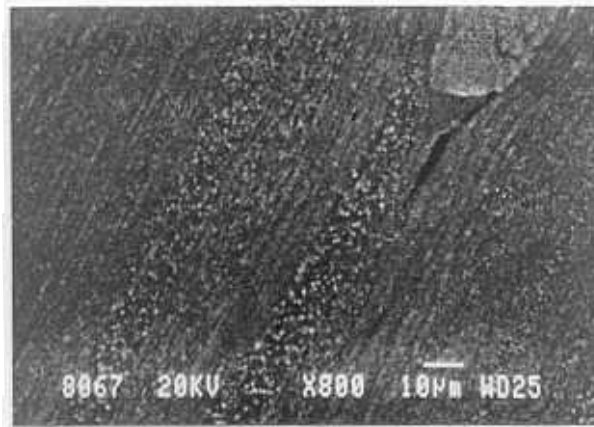


Figura 5.5.- Grieta originada en una partícula de polvo tipo rosetas en la barra bruta de extrusión de la aleación 1Si (MEB).

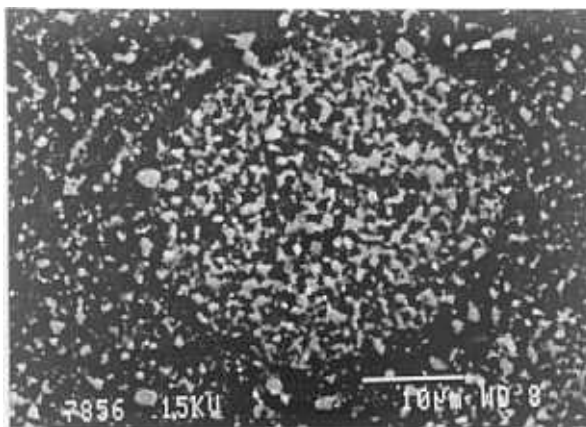


Figura 5.6.- Crecimiento de precipitados por coalescencia en zonas provenientes de partículas de polvo tipo rosetas (MEB). Aleación 1Si tratada 256 h a 500°C.

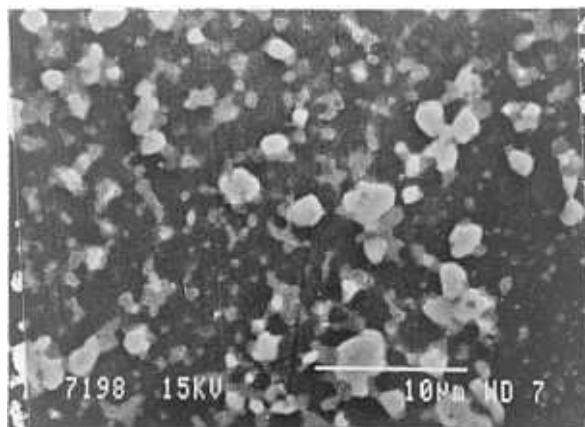


Figura 5.7.- Crecimiento de precipitados en las aleaciones con níquel (MEB). Los precipitados de contraste blanco son del intermetálico Al_3Ni , los de contraste gris del $Al_{13}Cr_2$. Aleación 3Ni tratada 256 h a 500°C

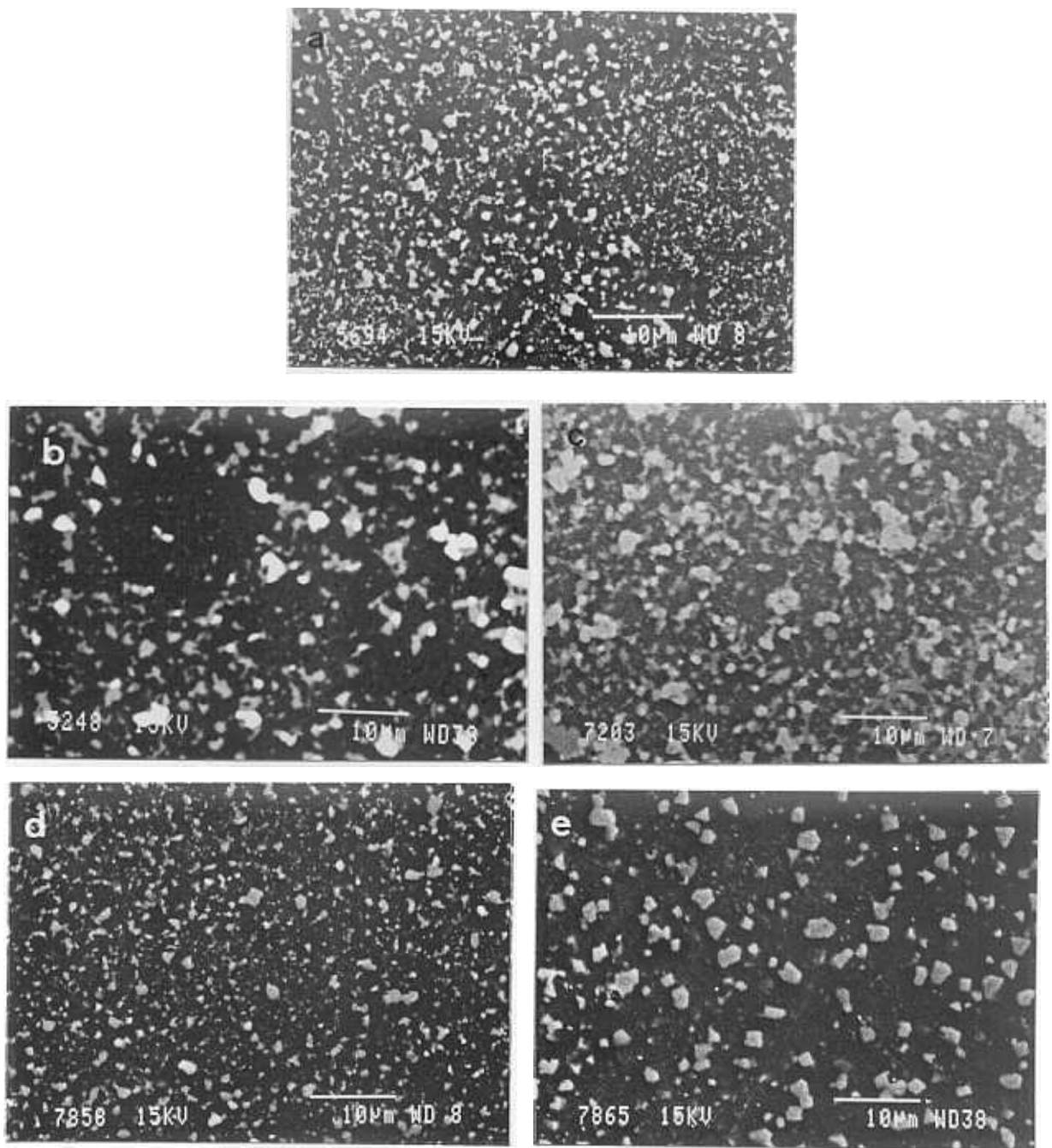


Figura 5.8.- Secciones transversales de las barras extruidas tras un tratamiento térmico de 256 h a 500°C (MEB). a) 0.3Mo. b) 1Ni. c) 3Ni. d) 1Si. e) 3Si.

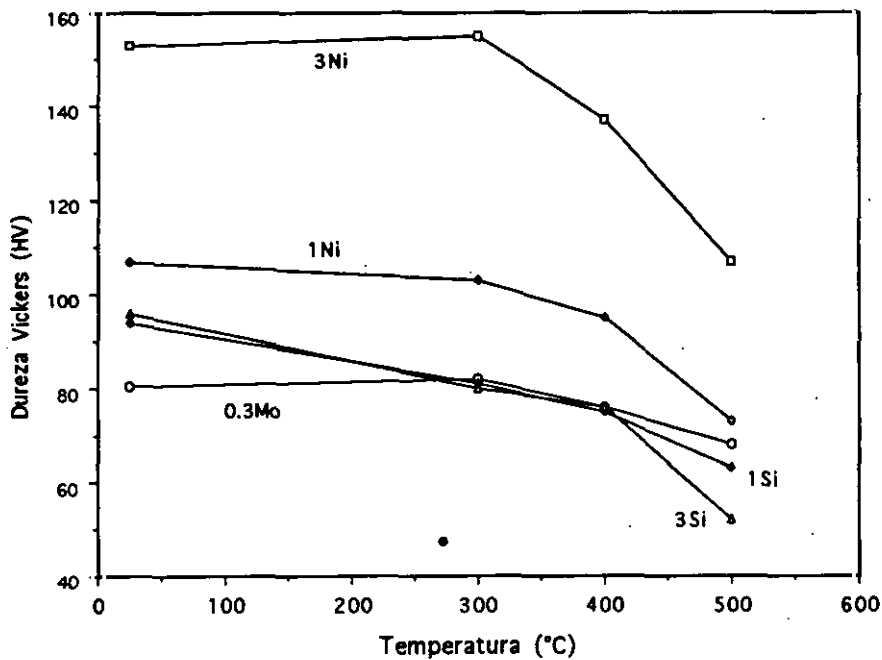
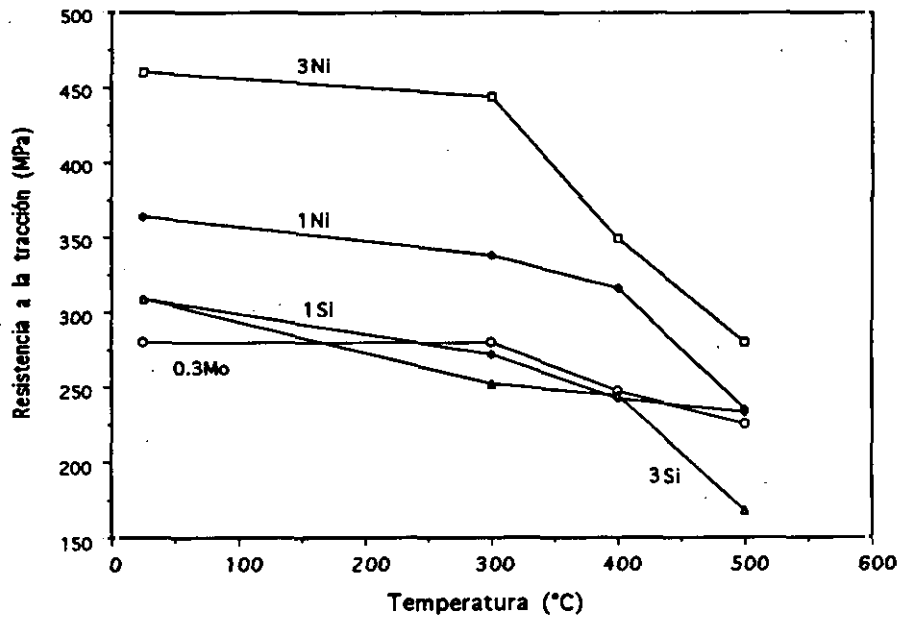


Figura 5.9.- Resistencia a la tracción y dureza de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si, en función de la temperatura de tratamiento térmico tras 256 h de tratamiento. Ensayos realizados a temperatura ambiente.

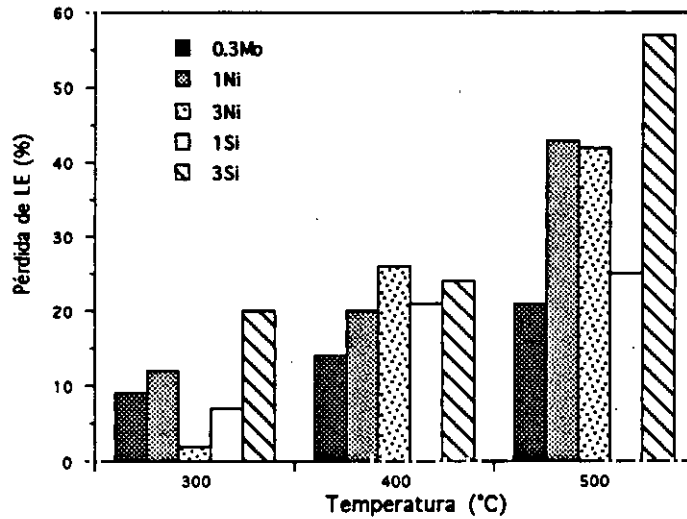


Figura 5.10.- Pérdida de límite elástico de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si en función de la temperatura de tratamiento térmico, respecto al valor en probetas brutas de extrusión. Tiempo de tratamiento 256 h. Ensayos realizados a temperatura ambiente.

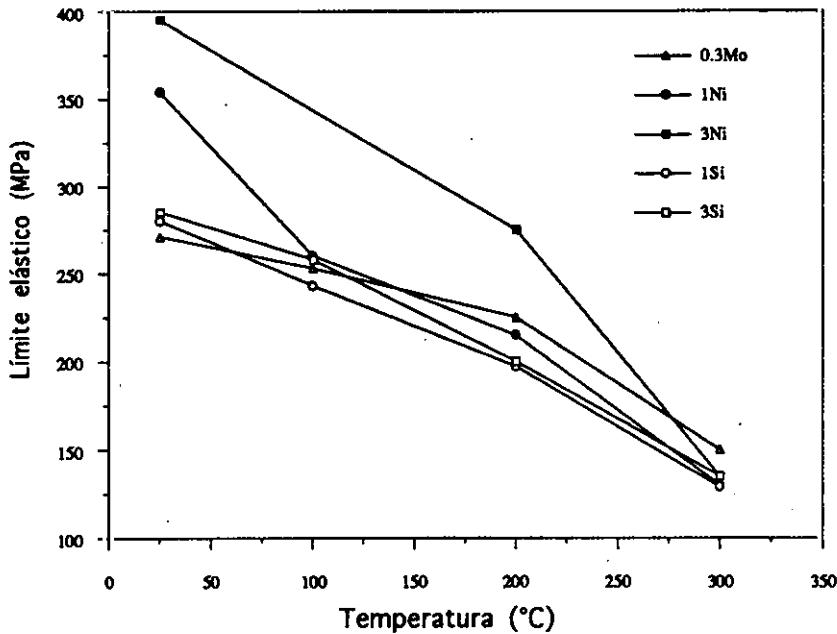


Figura 5.11.- Límite elástico en función de la temperatura de ensayo de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si. Probetas tratadas previamente 256 h a la temperatura de ensayo.

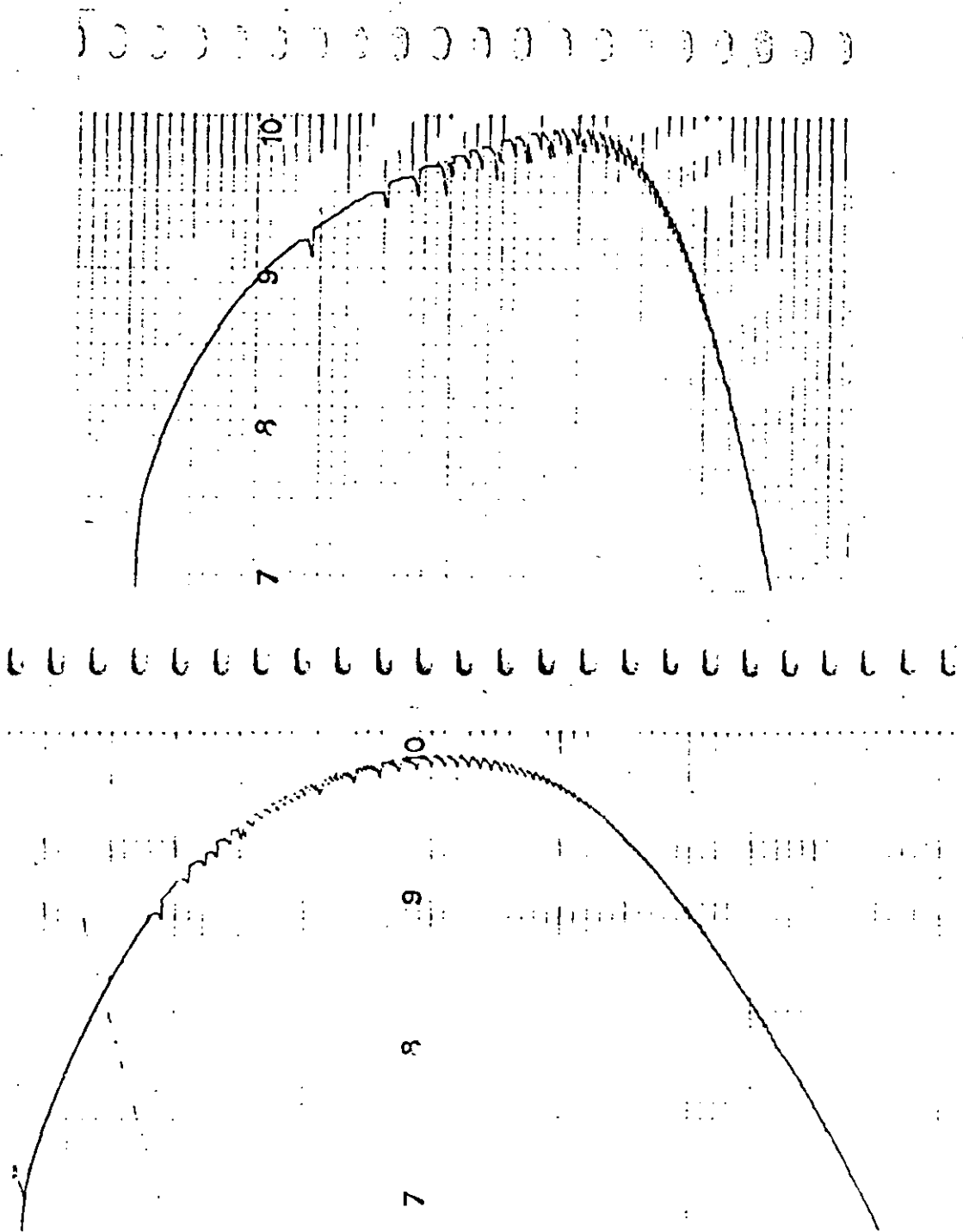


Figura 5.12 .-Curvas registradas en los ensayos de tracción realizados a 300°C mostrando dientes de sierra. Las probetas fueron tratadas previamente 256 h a la temperatura de ensayo. Arriba, aleación 1Si. Abajo, aleación 1Ni.

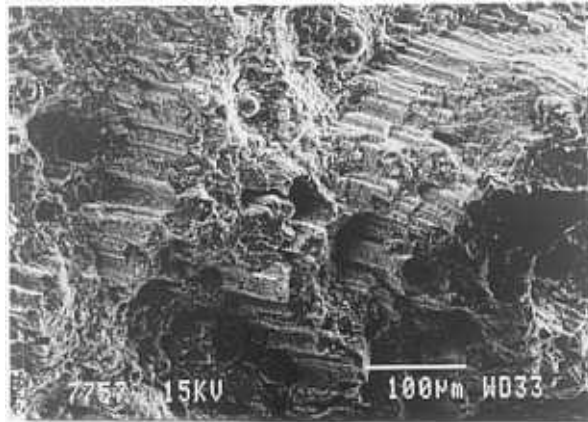


Figura 5.13.- Plataformas y escalones de la superficie de fractura de las barras brutas de extrusión (MEB). Aleación 1Si.

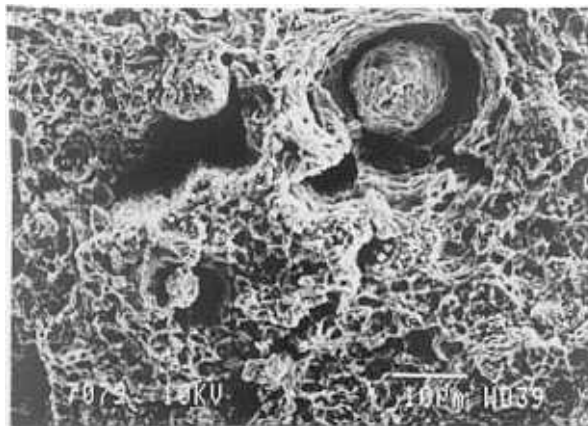


Figura 5.14.- Partícula de polvo actuando como nucleante de una cúpula en la superficie de fractura de probetas de las barras brutas de extrusión (MEB) Aleación 0.3Mo.

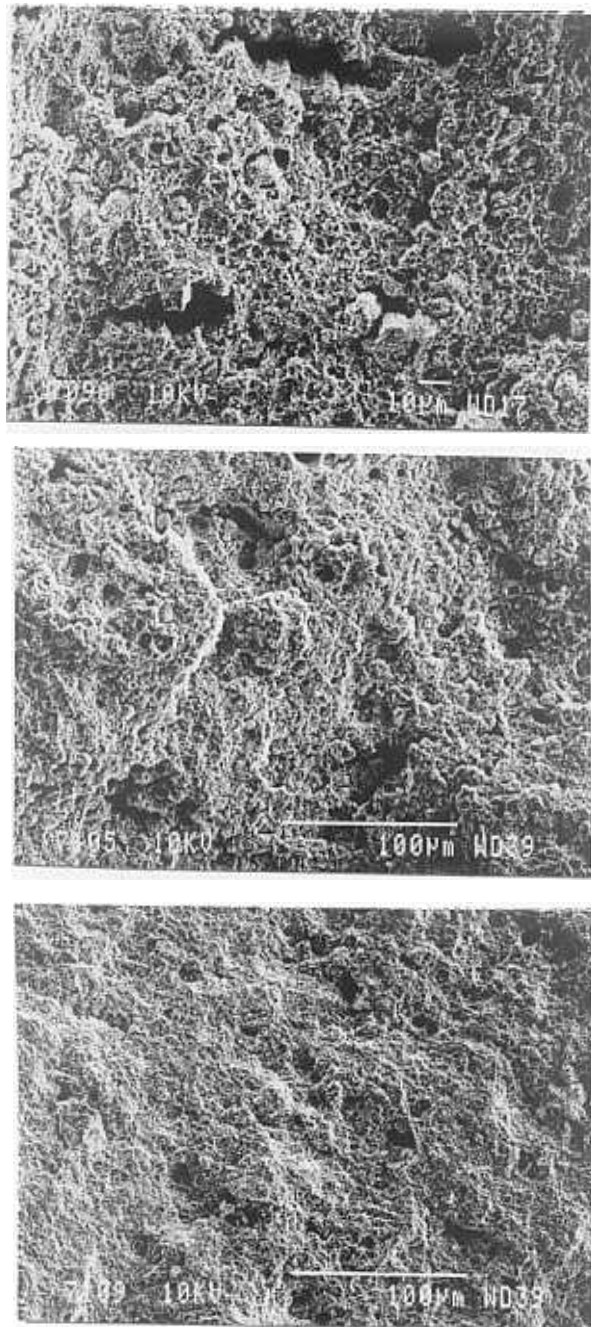


Figura 5.15.- Evolución de la superficie de fractura con los tratamientos térmicos, aleación 0.3Mo (MEB). Arriba, bruta de extrusión. Medio, tratada 1000 h a 300°C. Abajo, tratada 1000 h a 500°C

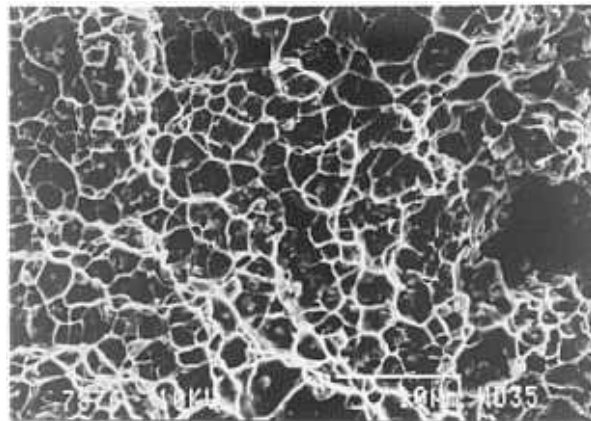
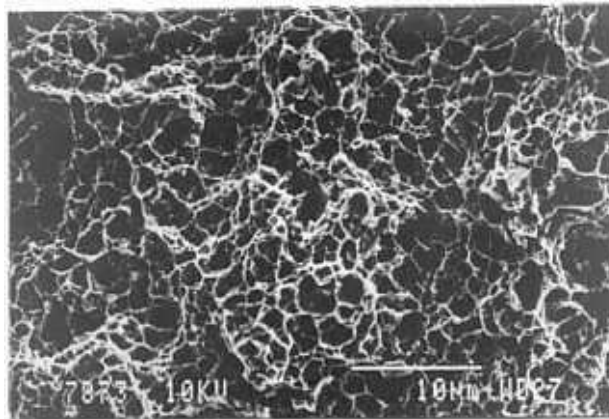
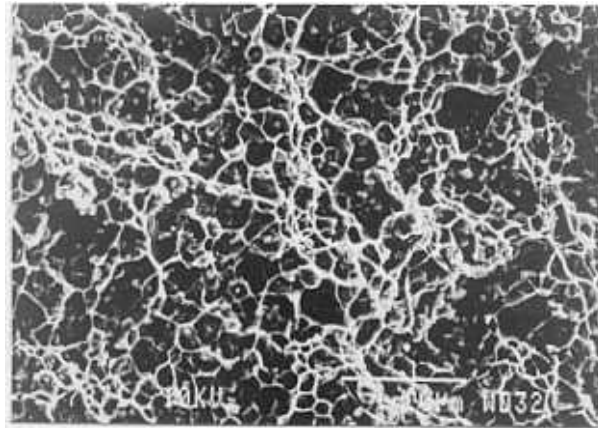


Figura 5.16.- Superficie de fractura de probetas de barras extruidas tratadas 256 h a 500°C (MEB). Arriba, 1Si. Centro, 1Ni. Abajo, 3Ni.

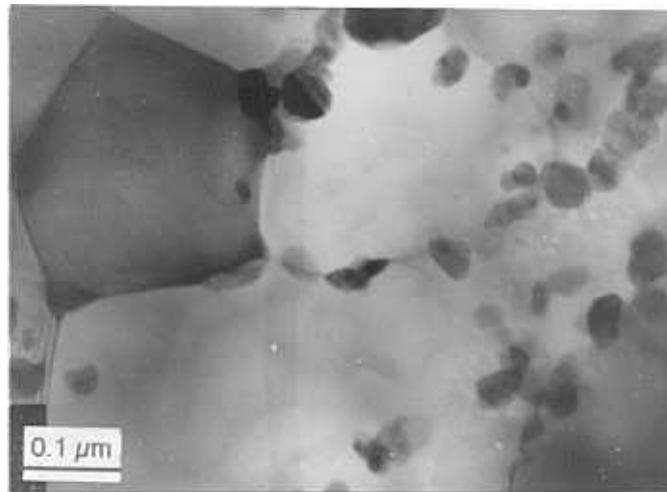
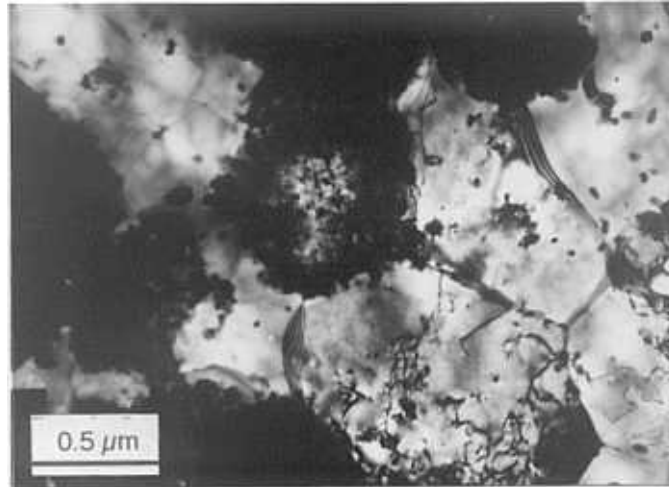


Figura 5.17.- Zonas de distinta microestructura observadas en la aleación 1Ni bruta de extrusión (MET). Arriba, aglomerados de precipitados de $Al_{13}Cr_2$ y Al_3Ni . Abajo, precipitados de Al_3Ni .

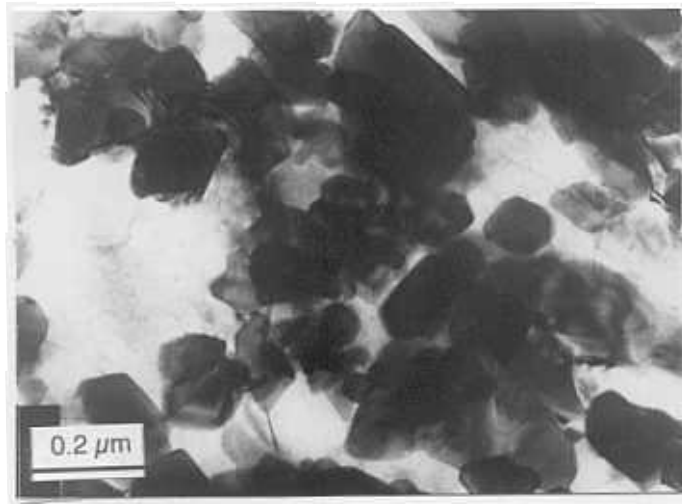


Figura 5.18.- Precipitados del intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ en la aleación 0.3Mo bruta de extrusión (MET).

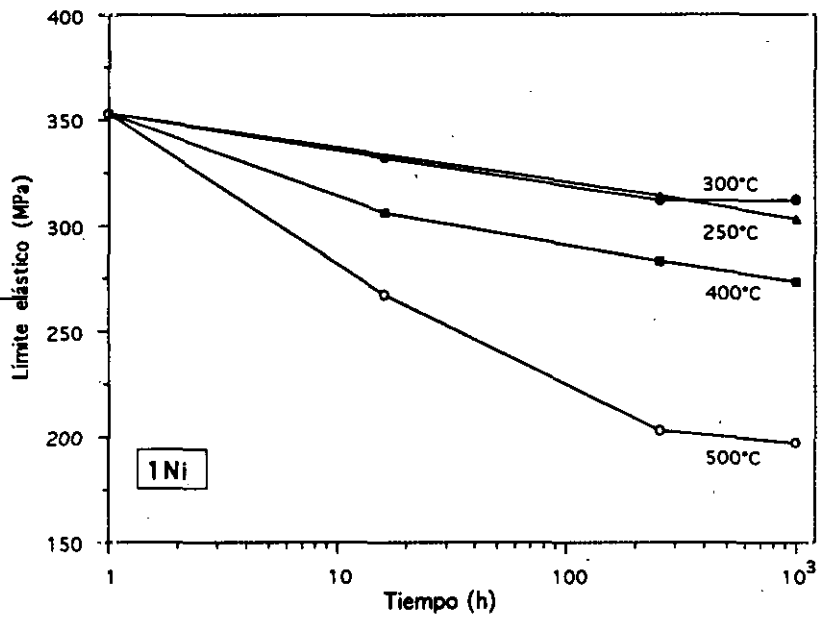
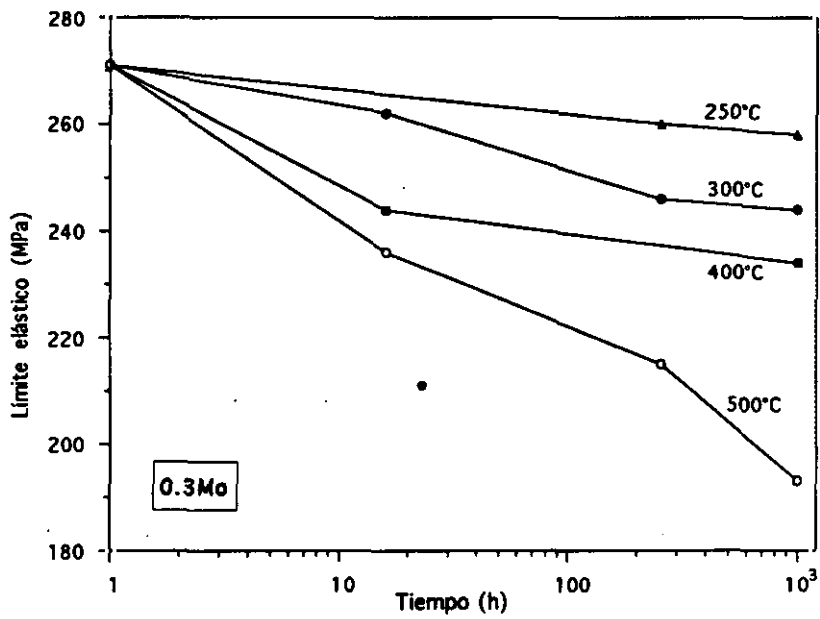


Figura 5.19.- Límite elástico en función del tiempo de tratamiento térmico para distintas temperaturas de las aleaciones 0.3Mo y 1Ni. Ensayos realizados a temperatura ambiente.

5.3.- REFERENCIAS

1. L.S. Darken, R.S. Gurry, "*Physical Chemistry of Metals*". MacGraw-Hill 1953.
2. T.J. Carney, J.E. Castle, P. Tsakirooulos, M.B. Waldron, J.F. Watts, "*Key Engineering Materials*". Trans Tech Publications 1989.
3. Y.W. Kim, F.H. Froes, *8th Int. Leichtmetalltagung Leoben*, Wien 1987, 756.

CAPITULO VI

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

6.1.- MICROESTRUCTURA DE SOLIDIFICACION

El estudio de los polvos atomizados muestra que se han obtenido tres tipos de microestructura de solidificación: celular, globular y rosetas. Estos tipos de microestructura han sido observados en diversos trabajos sobre polvo atomizado de Al-Cr o Al-Cr-X (X= Zr y Fe principalmente)(1, 2, 3, 4). En general, los resultados de estos trabajos indican que a medida que se aumenta el contenido de cromo o el tamaño de polvo se obtienen microestructuras de tipo globular y de rosetas, favoreciendo la obtención de microestructuras celulares y sin partición la disminución del contenido de cromo y del tamaño de partícula.

Tsakiropoulos y col. (3, 5, 6) han realizado un estudio (como ya se ha expuesto brevemente en el Capítulo III), sobre aleaciones Al-Cr y Al-Zr, basado en consideraciones termodinámicas. En este estudio se determina un mapa de nucleación preferente de las fases Al- α y Al₁₃Cr₂ en función del contenido de cromo y del diámetro de partícula, figura 6.1, o de la velocidad de enfriamiento, puesto que estos dos últimos parámetros están unívocamente relacionados. Las partículas con diámetro y contenido de cromo dentro de la zona de nucleación preferente de la fase Al- α tendrán microestructuras celulares o sin partición, es decir, una matriz de Al- α más o menos sobresaturada con fronteras de celda empobrecidas en cromo. Las partículas con diámetro y contenido de cromo dentro de la zona de nucleación preferente de la fase Al₁₃Cr₂ presentarán microestructuras con intermetálicos primarios de esta fase. En la frontera entre ambas zonas del mapa de nucleación, siempre según el estudio referenciado, la microestructura estará determinada por criterios de crecimiento competitivo de fases.

En principio, la investigación realizada en el presente trabajo debería

conducir a determinar la influencia del tercer aleante en la microestructura de las partículas de distintos diámetros, para un contenido de cromo del 3%. Sin embargo, al observar la tabla 4.3 se ve que el contenido de cromo de las partículas, analizado mediante EDX, es distinto en muchos casos del 3% nominal. Por tanto, el contenido de cromo se ha convertido en otra variable, lo que dificulta la evaluación del efecto del tercer aleante sobre la microestructura. Las variaciones en la composición partícula a partícula pueden deberse a fluctuaciones de temperatura en la copela giratoria durante la atomización que, en unos momentos, da lugar a la solidificación de intermetálicos, reduciendo así la concentración del caldo, y en otros, a su redisolución, aumentando la concentración del líquido. También podría deberse a falta de homogeneidad en el caldo en el propio crisol de fusión, por tener un escaso sobrecalentamiento. Los resultados de la tabla 4.3 coinciden con los resultados expuestos por otros autores: bajos contenidos en cromo se corresponden con microestructura celular, altos contenidos en cromo con intermetálicos primarios identificados por DRX como $Al_{13}Cr_2$ (tabla 4.5).

En primer lugar se va a analizar la influencia del contenido de cromo en la microestructura de los polvos atomizados. Para ello, se van a contrastar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los predichos por Saunders y Tsakirooulos (5), entrando en el mapa de nucleación con los tamaños de partícula y contenidos de cromo de la tabla 4.3. Previamente es necesario modificar el mapa de nucleación obtenido por estos autores, que está basado en la utilización de un atomizador por gas a alta presión, HPGA (High Pressure Gas Atomization), dado que en nuestro trabajo se ha utilizado la técnica de la atomización centrífuga (AC). A continuación se describen brevemente los pasos seguidos en la referencia 5 para obtener el mapa de nucleación, dejando constancia de qué parámetros son característicos de la técnica de atomización:

1) Se determina la frecuencia de nucleación crítica, $J_{d,crit}$, que origina la formación de un núcleo dentro de una partícula de polvo de diámetro d , en función de t_f , siendo t_f el tiempo total para que se complete el enfriamiento de la partícula de polvo bajo condiciones isotérmicas. La frecuencia de nucleación crítica se calcula según la fórmula (5):

$$J_{d,crit} = [t_f (4\pi/3) (d/2)^3]^{-1} \quad [6-1]$$

2) t_f se estima según la fórmula dada por Clyne y col. (7) (ver Capítulo III, fórmulas [3-2] y [3-3]):

$$t_f = d (C \Delta T_{sup} + \Delta H_f) / 6 h_i \Delta T_i \quad [6-2]$$

donde: C es la capacidad calorífica del líquido
 ΔT_{sup} es el sobrecalentamiento
 ΔH_f es el calor latente de fusión de la aleación líquida
 ΔT_i es el valor, promediado en el tiempo, de la temperatura de la intercara caldo/medio ambiente
 h_i es el coeficiente de transferencia de calor de la gota al medio.

El valor del parámetro h_i depende de la velocidad relativa gota/gas y, por tanto, de la técnica de atomización. Saunders y Tsakiropoulos han tomado los valores de h_i de la referencia 7 para velocidades relativas gota/gas de 1000 ms^{-1} , correspondientes a una atomización mediante HPGA.

3) Se calcula la frecuencia de nucleación homogénea (8), J_n , para las fases de

interés, en función de la entropía molar de fusión de cada fase y de la temperatura.

4) Igualando la frecuencia de nucleación homogénea a la frecuencia crítica de nucleación:

$$J_n = J_{d,crit} \quad [6-3]$$

se determina para cada fase el subenfriamiento crítico y la temperatura crítica de nucleación, T_{cn} , para una composición dada en función del diámetro de polvo.

Saunders y Tsakirooulos han calculado la temperatura crítica de nucleación para las fases Al- α , Al₁₁Cr₂ y Al₁₃Cr₂ en función de la concentración de cromo, C_{cr} , y del diámetro de polvo, d . Han obtenido valores de T_{cn} para partículas con las siguientes características:

$$d < 500\mu\text{m}$$

$$C_{cr} < 4\%at$$

La fase que predomina en la nucleación es aquella cuya temperatura crítica de nucleación es más alta. Para las composiciones y tamaños de partícula estudiados, el valor de T_{cn} para la fase Al₁₁Cr₂ siempre es menor que los valores obtenidos para alguna de las otras fases estudiadas, por lo que la nucleación de esta fase nunca es preferente. Este resultado teórico se corrobora en los resultados experimentales de este trabajo ya que en las partículas de polvo no se detectan intermetálicos de la fase Al₁₁Cr₂.

Las zonas del mapa de nucleación de Saunders y Tsakirooulos (fig. 6.1) se han determinado tal como se indica en la tabla 6.1.

TABLA 6.1

Condiciones que determinan las zonas de nucleación del mapa obtenido por Saunders y Tsakiropoulus (ref.5)

ZONA DE NUCLEACION	CONDICION EN FUNCION DE C_{cr} y d
Fase Al- α	$T_{cn} (Al-\alpha) > T_{cn} (Al_{13}Cr_2)$
Fase $Al_{13}Cr_2$	$T_{cn} (Al-\alpha) < T_{cn} (Al_{13}Cr_2)$
Línea frontera	$T_{cn} (Al-\alpha) = T_{cn} (Al_{13}Cr_2)$

El parámetro que se ve directamente afectado por el cambio de método de atomización es el coeficiente de transferencia de calor de la gota al medio ambiente h_i , por el hecho de variar la velocidad relativa gota/gas. Al modificarse los valores de h_i cambiarán los valores de t_f y, en consecuencia, los de $J_{d,crit}$. Sin embargo, los valores de J_n , que dependen exclusivamente de parámetros termodinámicos, no se ven afectados por el cambio de método de atomización. En un atomizador centrífugo se alcanzan velocidades de enfriamiento menores para iguales diámetros de partícula, por lo que el tiempo t_f será mayor que en un HPGA. Dos partículas con igual composición e igual velocidad de enfriamiento en un HPGA y en un AC, tienen valores iguales de $J_{d,crit}$ y J_n , y por tanto iguales temperaturas críticas de nucleación para las fases Al- α , $Al_{11}Cr_2$ y $Al_{13}Cr_2$. Para adaptar el mapa de nucleación de un HPGA a un AC, bastará con calcular los diámetros de partícula que para igual composición química tienen la misma velocidad de enfriamiento utilizando un AC y un HPGA.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor h_i se aplica la fórmula (3):

$$h_i = (K_g/d) \{2.0 + 0.6[(V d \rho_g / \eta_g)^{0.5} (C_g \eta_g / K_g)^{0.3}]\} \quad [6-4]$$

donde: d es el diámetro de la gota
 K_g es la conductividad térmica del gas
 ρ_g es la densidad del gas
 η_g es la viscosidad dinámica del gas
 C_g es la capacidad calorífica del gas
 V es la velocidad relativa de la gota respecto del gas.

Tanto en el HPGA como en el AC el gas es helio, y las constantes tienen los valores (3):

$$K_g = 0.20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\rho_g = 0.18 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\eta_g = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ N s m}^{-2}$$

$$C_g = 950 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

En el caso de atomización centrífuga, con una pequeña copela de 44 mm de diámetro girando a unas 27.000 r.p.m., la velocidad relativa gota/gas es de unos 60 ms⁻¹. Aplicando a la ecuación [6-4] tanto los valores de $V=60$ como de $V=1000$ ms⁻¹, se obtienen los valores de h_i correspondientes a los dos métodos de atomización. En la figura 6.2 se han representados los valores de h_i frente al tamaño de partícula para ambas velocidades gota/gas, en escala semilogarítmica.

En una gota bajo condiciones isotérmicas, la velocidad de enfriamiento antes de que se inicie la solidificación, ε , puede estimarse cómo (3):

$$\varepsilon = 6 h_i (T - T_g) / dC \quad [6-5]$$

donde: T_g es la temperatura del gas
C es la capacidad calorífica del aluminio y sus aleaciones
($2.5 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$) (3).

Siguiendo a estos autores, y considerando que la gota se va enfriando progresivamente, $T - T_g$ se ha tomado como un valor medio igual a $[(T_p - T_f)/2] + T_f - T_g$, donde T_p y T_f son las temperaturas de colada y de fusión. Considerando que las aleaciones estudiadas en este trabajo se colaron a 1300 K y funden a 1000 K, el valor medio de $T - T_g$ es de 850 K. Aplicando los valores antes mencionados a la ecuación [6-5], se encuentra que las velocidades de enfriamiento de las gotas para ambas velocidades relativas gota/gas son los representados en la figura 6.3. Con estos datos es posible establecer una equivalencia, en cuanto a velocidad de enfriamiento, entre los diámetros de las partículas atomizadas a 60 ms^{-1} y los empleados por Saunders y Tsakirooulos (5) y Pan, Saunders y Tsakirooulos (6) trabajando a 1000 ms^{-1} , lo que permite transformar el mapa de nucleación preferente de las fases Al- α y Al₁₃Cr₂ establecido por estos autores. En la figura 6.4 se representa el mapa de nucleación preferente para los dos métodos de atomización. El efecto producido por el cambio de método de atomización en el mapa de nucleación es pequeño aunque no despreciable. Consiste en un desplazamiento de la línea frontera de un 0.2%at de Cr, aproximadamente, hacia concentraciones menores. Para la misma concentración de cromo, el tamaño de polvo tiene que ser reducido significativamente, según el mapa de nucleación, para obtener la misma microestructura en un AC respecto a un HPGA. Este efecto es mayor al aumentar el diámetro de la partícula.

Situando los resultados experimentales de las cinco aleaciones estudiadas en el mapa de nucleación corregido para un atomizador centrífugo, figura 6.5, se observa que las microestructuras de tipo celular se sitúan en la zona de

nucleación preferente de la fase Al- α , mientras que las microestructuras globulares y de rosetas, lo hacen en la zona de nucleación preferente del intermetálico Al₁₃Cr₂, de acuerdo con los resultados teóricos expuestos previamente. Los resultados experimentales encajan perfectamente en el mapa de nucleación para las cinco aleaciones estudiadas. Por tanto, parece que la adición de níquel, silicio y molibdeno a las aleaciones Al-Cr no modifica sustancialmente las zonas de nucleación preferente de las fases Al- α y Al₁₃Cr₂ y, en consecuencia, las condiciones de composición y tamaño de partícula con las que se obtienen microestructuras celulares y microestructuras con intermetálicos.

Tsakiropoulos y col. (6) han recalculado el mapa de nucleación preferente considerando la nucleación heterogénea de todas las fases implicadas. La línea frontera, en el nuevo mapa, se desplaza aproximadamente un 1% at. hacia contenidos de cromo menores, lo que resultaría en desacuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo. Sin embargo, un desplazamiento menor, alrededor de un 0.5% at., sí se ajustaría a los resultados. La falta de resultados experimentales para partículas con composiciones cercanas a la línea frontera no permite sacar conclusiones en relación a la modificación en el mapa de nucleación calculada en la ref.6, al considerar la nucleación heterogénea.

Es posible hacer otra división en tres subzonas, en función de los resultados experimentales, en la zona de nucleación preferente de la fase Al₁₃Cr₂. En la figura 6.6 están marcadas como A, B y C. En la subzona A se obtienen microestructuras de tipo globular y en la subzona C microestructuras de tipo rosetas. La subzona B marca la frontera entre ambos tipos de microestructura, encontrándose tanto microestructura globular como de rosetas. De esta forma se determinan intervalos de composición-diámetro de partícula donde puede obtenerse un tipo u otro de microestructura, lo que puede resultar útil para el diseño de nuevas aleaciones. Se puede ver en la figura 6.6 que al disminuir el

tamaño de partícula es necesario aumentar el contenido de cromo para conseguir microestructuras de tipo rosetas. La observación mediante MEB descubre una diferencia esencial entre la microestructura de tipo globular y de tipo rosetas: la nucleación del intermetálico $Al_{13}Cr_2$ es considerablemente más abundante en las partículas de tipo globular. Esto podría deberse bien a que las partículas globulares solidifican con mayor subenfriamiento que las de tipo rosetas, bien a la presencia en las partículas globulares de nucleantes que favorezcan una nucleación de tipo heterogéneo. Dado que el cromo entra a formar parte de los precipitados, está claro que para una misma cantidad de cromo en la partícula el crecimiento de muchos núcleos dará lugar a la formación de pequeños precipitados, mientras que si hay pocos núcleos podrán desarrollarse más, originando así la diferencia entre los precipitados globulares y los de tipo rosetas. Ioannidis y Sheppard (2) consideran los precipitados globulares y las rosetas como intermetálicos primarios, y atribuyen la formación de microestructuras de tipo rosetas a un menor grado de subenfriamiento. En cualquier caso, en el presente trabajo se determinan las zonas [composición - tamaño de partícula] dentro de las que es esperable obtener microestructuras de tipo globular o microestructuras de tipo rosetas para aleaciones Al-Cr-X ($X = Mo, Ni, Si$), obtenidas mediante atomización centrífuga.

Para estudiar el efecto que producen el molibdeno, el níquel y el silicio en la microestructura de las partículas de polvo, dentro de la zona de nucleación preferente de la fase $Al_{13}Cr_2$, se van a considerar los resultados para partículas con una composición prefijada. Para ello, se extraen de la tabla 4.3 los tipos de microestructura y sus porcentajes para las partículas con concentraciones entre 2.5 y 3.5 % de cromo. La tabla 6.2 se ha construido con estos datos haciendo un balance al 100%, y en la figura 6.7 se ha representado el porcentaje de microestructura tipo globular frente al tamaño de partícula para las cinco aleaciones. El intervalo de composición elegido es asimilable a la composición

nominal de las aleaciones, 3%Cr.

TABLA 6.2

Porcentajes de microestructuras tipo globular y de tipo rosetas, en las cinco aleaciones estudiadas, para partículas con un contenido de cromo asimilable al 3% nominal. Los porcentajes se han obtenido haciendo un balance al 100% entre los dos tipos de microestructura.

ALEACION		MICROESTRUCTURA	
		Globular (%)	Rosetas (%)
0.3Mo	Grupo P	100	0
	Grupo E	50	50
	Grupo G	0	100
1Ni	Grupo P	100	0
	Grupo E	100	0
	Grupo G	28	72
3Ni	Grupo P	100	0
	Grupo E	100	0
	Grupo G	100	0
1Si	Grupo P	100	0
	Grupo E	100	0
	Grupo G	72	28
3Si	Grupo P	100	0
	Grupo E	97	3
	Grupo G	84	16

El comportamiento del níquel y del silicio en estas aleaciones es muy diferente al del molibdeno. El níquel y el silicio se diluyen en la fase Al- α , segregándose el níquel en frontera de celda y, para contenidos del 3%, según los resultados de DRX (tabla 4.5), probablemente formando la fase Al₃Ni. Este resultado es similar al obtenido en aleaciones Al-Cr-Fe (9), y parece característico de aleaciones ternarias donde el tercer aleante forma con el aluminio un diagrama de fases eutéctico con una baja solubilidad sólida. La microestructura celular observada en la aleación 1Ni, es similar a la obtenida por Perepezko y col.

(10) en polvos atomizados con una velocidad de enfriamiento de 500 Ks^{-1} en aleaciones Al -3%Ni (en masa). Así mismo, en polvos atomizados de Al - 6.1%Ni (en masa), estos autores detectan un tipo de microestructura que consiste en celdas de Al- α con el intermetálico Al_3Ni precipitado en frontera de celda, lo que coincide con los resultados obtenidos en este trabajo.

En cuanto al molibdeno, según los resultados de EDX, entra a formar parte de los precipitados de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, siendo estos realmente de $\text{Al}_{13}(\text{Cr},\text{Mo})_2$ (11), por lo que esta aleación sería similar a una aleación Al-Cr binaria, con un contenido en cromo del 3.3%. En aleaciones de base Al-Fe, la presencia de molibdeno parece que tampoco afecta a la secuencia de precipitación ni a la microestructura (12).

Si se define el diámetro de partícula frontera entre las zonas de microestructuras tipo globular y de tipo rosetas, para una composición de cromo del 3%, como aquel para el que se obtiene un 50% de cada tipo de microestructura, el efecto de los distintos aleantes queda claramente demostrado en la figura 6.7. En la aleación 0.3Mo el diámetro de partícula frontera está en el grupo E ($50\text{-}100\mu\text{m}$). En el resto de las aleaciones, el diámetro de partícula frontera, según se observa en la figura 6.7 es mayor. En las cinco aleaciones estudiadas, este diámetro aumenta en el orden:

0.3Mo ---> 1Ni ---> 1Si ---> 3Si ---> 3Ni

Por tanto, parece que la obtención de microestructura de tipo globular en los tamaños de partícula mayores, para una composición de un 3% de cromo, se favorece al aumentar la cantidad de tercer aleante. Esto queda claramente demostrado para los aleantes Ni y Si a la vista de los resultados experimentales obtenidos en las aleaciones 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si.

6.2.- CONSOLIDACION DEL MATERIAL

En este subcapítulo se va a discutir la posibilidad de transformar el polvo atomizado de las aleaciones Al-Cr-X estudiadas, en un material masivo a través de un proceso de extrusión. Para ello se revisará la estabilidad de los polvos atomizados frente a los tratamientos térmicos a los que han sido sometidos, similares a los del proceso de extrusión, y las características de las barras obtenidas tras la extrusión.

La microestructura de las partículas de polvo de las cinco aleaciones estudiadas no varía de forma apreciable con el tratamiento térmico de 300 a 350°C-6h, según los resultados de MEB. El único cambio que puede mencionarse es un ligero engrosamiento y disgregación de las fronteras de celda de la estructura celular, marcados por la segregación de la fase Al_3Ni en las aleaciones 1Ni y 3Ni (figura 4.13). En la aleación 1Ni la dureza aumenta ligeramente tras el tratamiento a 350°C (fig. 4.8), indicando que la precipitación de la fase Al_3Ni puede resultar beneficiosa para las propiedades mecánicas de la aleación.

Para temperaturas de tratamiento más elevadas, se detectan dos cambios notables:

- Una transformación en estado sólido en las aleaciones 1Si y 3Si, donde la fase $Al_{13}Cr_2$ se transforma, parcialmente en la primera aleación y totalmente en la segunda, en la fase $Al_{13}Cr_4Si_4$, según indican los resultados de DRX (tabla 4.5).
- Una transformación microestructural en las aleaciones 1Ni y 3Ni, en la que los precipitados de la fase Al_3Ni crecen principalmente en frontera de grano.

La aleación 0.3Mo es estable frente a todos los tratamientos dados al polvo desde 300 a 500°C. Sólo se detecta una tendencia a la pérdida de dureza que

puede asociarse con la pérdida de cromo en la solución sólida (13, 14). La transformación de fase que tiene lugar en las aleaciones 1Si y 3Si, llevando a estas aleaciones a la configuración de fases estable según el diagrama de equilibrio (15, 16), no está asociada con ningún cambio microestructural apreciable. Los resultados de EDX muestran que en la aleación 1Si no es posible distinguir entre dispersoides de los intermetálico $Al_{13}Cr_2$ y $Al_{13}Cr_4Si_4$, lo que indica que en esta aleación la transformación de fase ocurre parcialmente en la zona externa de los dispersoides de $Al_{13}Cr_2$. En estas aleaciones también se aprecia una pérdida de dureza que se asocia con el empobrecimiento de la matriz en aleantes, principalmente Si. Para un tratamiento de 6 horas, la transformación en estado sólido mencionada se detecta a una temperatura mínima de 400°C.

Las aleaciones 1Ni y 3Ni presentan un gran cambio microestructural con los tratamientos térmicos a temperaturas por encima de 350°C, sufriendo los precipitados de Al_3Ni un crecimiento apreciable. El proceso de maduración de la fase Al_3Ni se encuentra ligado al tipo de microestructura de la partícula de polvo. Para partículas de tipo globular, se aprecia un fuerte engrosamiento de los precipitados, que se sitúan principalmente en frontera de grano y adoptan formas rectangulares con dimensiones típicas de $3 \times 1 \mu m$. Se pierde así la homogeneidad de la distribución de precipitados de Al_3Ni en la matriz. En los polvos de tipo celular también se aprecia un considerable crecimiento de algunos precipitados de Al_3Ni situados en las fronteras de celda y de grano, aunque se mantiene una distribución bastante uniforme de precipitados por toda la partícula de polvo. En los polvos de tipo rosetas se aprecia también un crecimiento de los precipitados de Al_3Ni , pero su tamaño permanece por debajo del micrómetro. En este tipo de polvos, los precipitados de Al_3Ni crecen sobre los brazos de los dispersoides de $Al_{13}Cr_2$. El impacto del diferente grado de engrosamiento de los precipitados de Al_3Ni con los tratamientos térmicos en polvos de tipo globular y de rosetas puede observarse en los resultados de dureza para la aleación 3Ni (figura

4.8). Con el tratamiento a 500°C la dureza del polvo de tipo globular sufre una pérdida del 43%, mientras que para el tipo rosetas la pérdida sólo alcanza un 25%, respecto de la dureza en el polvo tras la atomización en ambos casos. A la vista de los resultados microestructurales y de dureza, se puede afirmar que la microestructura de tipo rosetas favorece la estabilidad de la dispersión de Al_3Ni frente a los tratamientos térmicos.

Teniendo en cuenta que las temperaturas de extrusión utilizadas en este trabajo han sido de 320 a 350°C, se puede predecir que la microestructura de los polvos no se verá afectada negativamente por el proceso térmico asociado a la extrusión en ninguna de las aleaciones estudiadas.

En cuanto a la temperatura de extrusión que pudiera utilizarse con estas aleaciones, parece que no será decisiva para las aleaciones 0.3Mo, 1Si y 3Si, aunque en estas últimas a partir de 400°C se provoca un cambio de fase en los precipitados, si bien este no conlleva cambios microestructurales apreciables. En las aleaciones 1Ni y 3Ni la temperatura de extrusión debe mantenerse por debajo de 350°C si no se quiere provocar un crecimiento de los precipitados de Al_3Ni , que influiría negativamente en las propiedades mecánicas de la aleación.

Antes de analizar los efectos del proceso de extrusión, se debe resaltar el hecho de que se parte de un material microestructuralmente heterogéneo: las partículas de polvo dentro del grupo E (50-100 μm de diámetro) presentan distintas microestructuras y composiciones. Las aleaciones 1Ni y 0.3Mo presentan dos tipos de microestructura diferenciada en proporciones de alrededor del 50%: globular y celular la aleación 1Ni, y globular y de rosetas la aleación 0.3Mo. En la aleación 1Ni la composición de las partículas es muy diferente según la microestructura: 1.5% Cr el tipo celular y 2.9% Cr el tipo globular. Al observar la tabla 4.2, se advierte que el menor parámetro de red de la solución sólida Al- α de los polvos brutos de solidificación corresponde a la aleación 1Ni, lo que indica que la presencia de partículas de tipo celular es suficiente para influir sobre el valor del

parámetro de red. Las aleaciones 3Ni, 1Si y 3Si presentan una mayoría clara de microestructura globular en el polvo del grupo E. En la aleación 1Si cabe destacar un 11% de partículas de tipo rosetas con un elevado porcentaje de cromo, 5.8%. Los efectos de la heterogeneidad en la microestructura de las partículas de polvo se observan claramente en la figura 5.2, donde las micrografías de las aleaciones 0.3Mo y 1Ni presentan zonas de distinto contraste, mientras que las aleaciones 3Ni, 1Si y 3Si muestran un contraste homogéneo en toda la sección.

La extrusión conduce a un material bien consolidado en el que no se observan grietas, el óxido proveniente del polvo no se detecta mediante MEB y la densidad medida es prácticamente igual que la teórica (tabla 5.1). Únicamente en la aleación 1Si se detectan algunas grietas que parten o rodean a polvos de tipo rosetas. Hay que tener en cuenta que este tipo de polvos en la aleación 1Si contiene un 5.8% de Cr, lo que les confiere una gran dureza que puede dificultar el proceso de deformación de la partícula durante la extrusión, originando así grietas a su alrededor.

Como era de esperar, tras la extrusión se observa la precipitación de la fase Al_3Ni en las aleaciones 1Ni y 3Ni. Los precipitados de $Al_{13}Cr_2$ permanecen estables, y no ocurre ninguna transformación de fase en las aleaciones 1Si y 3Si.

Durante la extrusión de las partículas de polvo se origina una fuerte deformación en caliente de la aleación, lo que da lugar a un material consolidado con dos características particulares:

- Desarrollo de una "textura de fibra"
- Recristalización.

Con el término "textura de fibra" se quiere indicar el alargamiento de las partículas de polvo en la dirección de extrusión, por lo que las fronteras entre partículas se orientan paralelas al eje de la barra extruida (figura 5.3). En este

trabajo solamente se han medido las propiedades mecánicas en probetas longitudinales lo que, en principio, conducirá a las propiedades más favorables del material, puesto que es lógico pensar que las fronteras entre partículas son las zonas más débiles.

Los resultados obtenidos en la observación mediante MET en la aleación 1Ni indican que el tamaño de grano en la barra extruida está entre 0.5 y 1.5 μm , lo que supone una fuerte reducción frente al tamaño de grano en el polvo, que se estima en alrededor de 25 μm . El tamaño de grano en el polvo se puede observar en la figura 4.12, donde la maduración de los precipitados de Al_3Ni tras los tratamientos térmicos marca las fronteras de grano. Por tanto, se puede deducir que el proceso de deformación en caliente provoca una recristalización del material conduciendo a un tamaño de grano fino, que contribuirá positivamente a mejorar la resistencia del material. Al ser esto una consecuencia del proceso de extrusión, ya detectada por otros autores (17, 18), se pueden extender los resultados encontrados en la aleación 1Ni al resto de las aleaciones estudiadas. El tamaño de grano se puede correlacionar con el contenido total de dispersoides a través de la fórmula de Zenner(17,18). Diversos autores han encontrado un buen acuerdo entre los resultados experimentales de tamaño de grano, medido en secciones normales a la dirección de extrusión, y el predicho por la fórmula de Zenner, en aleaciones Al-Cr-Zr (19), Al- Y_2O_3 (17) y Al-C (18), estimado mediante la fórmula:

$$d = 4/3 (r / f_v) \quad [6-6]$$

donde: d es el tamaño de grano
 r es el radio de dispersoide
 f_v es la fracción de volumen de dispersoides.

La fracción de volumen de precipitados que hay que considerar es $f_v=0.21$, correspondiente a la dispersión de $Al_{13}Cr_2$, dado que el Al_3Ni precipita durante la extrusión (tabla 6.5). El rango de tamaño de grano medido mediante TEM en la barra extruida de la aleación 1Ni es de $0.5 \mu m$ a $1.5 \mu m$. Aplicando la fórmula [6-6], el rango de tamaño de grano correspondería a un radio de dispersoide comprendido entre $0.08 \mu m$ y $0.24 \mu m$, rango en el que está incluido el radio medio de dispersoide de $Al_{13}Cr_2$, $r=0.1 \mu m$, medido mediante TEM en las barras extruidas.

6.3.- ESTABILIDAD MICROESTRUCTURAL DE LAS BARRAS EXTRUIDAS FRENTE A LA TEMPERATURA

En este punto se va a discutir la estabilidad de las distintas dispersiones de intermetálicos presentes en estas aleaciones, $Al_{13}Cr_2$, $Al_{13}(Cr,Mo)_2$, Al_3Ni y $Al_{13}Cr_4Si_4$, en relación al tamaño de dispersoide. Como se ha descrito en el Capítulo I, el desarrollo de estas aleaciones se basa, en principio, en aprovechar la resistencia que una dispersión de precipitados incoherentes confiere a la matriz a través del mecanismo de Orowan. El parámetro clave que determina la efectividad de este mecanismo es la distancia interpartícula, que para una fracción de volumen de dispersoides constante, está directamente relacionada con el tamaño de dispersoide. Se va a comparar las observaciones microestructurales y las medidas de propiedades mecánicas a temperatura ambiente tras los diversos tratamientos térmicos, intentando relacionar la resistencia mecánica de las aleaciones con las características de la dispersión de intermetálicos.

En general, los tratamientos térmicos provocan una homogeneización aparente de la microestructura, de forma que tras el tratamiento a $500^{\circ}C$ -256 h, el material ha perdido su aspecto pulvimetalúrgico, y ya no es posible distinguir las fronteras entre partículas de polvo con distintas microestructuras (fig.5.9), ni siquiera en las aleaciones 0.3Mo y 1Ni que tan heterogéneas resultaban tras la extrusión.

La estabilidad térmica de los dispersoides de $Al_{13}Cr_2$ es suficientemente conocida (20, 21, 22, 23), y en este trabajo se demuestra una vez más. Un aumento en el tamaño de los dispersoides de $Al_{13}Cr_2$ sólo es apreciable tras el tratamiento térmico a $500^{\circ}C$ en las aleaciones 1Ni, 3Ni y 0.3Mo. Lo mismo ocurre en la aleación 1Si, en la que los precipitados están constituidos por las dos fases intermetálicas $Al_{13}Cr_2$ y $Al_{13}Cr_4Si_4$, y que designaremos cómo: $[Al_{13}Cr_2-$

$Al_{13}Cr_4Si_4$]. Por lo tanto, la resistencia que la dispersión de precipitados de $Al_{13}Cr_2$ aporte a estas aleaciones variará poco por efecto de la temperatura de tratamiento. Si se observa la evolución del límite elástico medido a temperatura ambiente tras los tratamientos térmicos en la aleación 0.3Mo, se aprecia que la pérdida tras un tratamiento a 400°C es sólo de un 12% (figura 5.10), achacable a un tratamiento de recocido. Por tanto, dentro del pretendido rango de utilización de estas aleaciones, entre 100 y 300°C, la dispersión de $Al_{13}Cr_2$ y de $Al_{13}(Cr, Mo)_2$ se mantiene estable sin variaciones que afecten de forma negativa a la resistencia de la aleación. La fase Al_3Ni crece ligeramente durante el tratamiento a 300°C. Cabe señalar que, en las aleaciones con silicio, por efecto de los tratamientos de 256h, la reacción en estado sólido por la que los precipitados de $Al_{13}Cr_2$ se transforman en $Al_{13}Cr_4Si_4$ perdiendo la solución sólida Al- α el silicio disuelto, tiene lugar a una temperatura de 300°C, y no se traduce en cambios morfológicos apreciables de la dispersión. Esta transformación en el polvo atomizado con los tratamientos de 6 h sucede a 400°C.

Hasta 300°C, con tratamientos de 256 h, las dispersiones de $Al_{13}Cr_2$, $Al_{13}(Cr, Mo)_2$, Al_3Ni , [$Al_{13}Cr_2-Al_{13}Cr_4Si_4$] y $Al_{13}Cr_4Si_4$ presentes en las diversas aleaciones estudiadas permanecen estables, por lo que su aportación a la resistencia de las aleaciones debe mantenerse tras una exposición a temperaturas iguales o inferiores a 300°C. Efectivamente, las propiedades mecánicas medidas a temperatura ambiente reflejan unas pérdidas menores del 10% en las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni y 1Si, que se consideran poco significativas. Estas pérdidas se asocian con los efectos de recocido del tratamiento térmico, y con pérdidas de aleantes en la solución sólida. Este último efecto puede ser importante en la aleación 3Si que refleja una pérdida de casi un 20% de límite elástico.

Las dispersiones de $Al_{13}(Cr, Mo)_2$ y de [$Al_{13}Cr_2-Al_{13}Cr_4Si_4$] de las aleaciones 0.3Mo y 1Si son las más estables frente a todos los tratamientos

térmicos, lo que se refleja en una curva Resistencia Mecánica - Temperatura de Tratamiento con una pendiente mínima (fig. 5.9), alcanzando la mayor pérdida de límite elástico un valor de 20% tras el tratamiento a 500°C (fig. 5.10).

Los dispersoides de Al_3Ni crecen con los tratamientos a 400 y 500°C, observándose un proceso de coalescencia (fig. 5.7), lo que se refleja en una pérdida acusada de propiedades mecánicas, un 40% de pérdida de límite elástico en ambas aleaciones. La aleación 1Ni, tras el tratamiento a 500°C, presenta unos valores de resistencia mecánica similares a los de las aleaciones 0.3Mo y 1Si, siendo los valores de la aleación 3Ni superiores en unos 60 MPa.

La aleación 3Si mantiene, tras los tratamientos térmicos, valores de resistencia similares a los de las aleaciones 0.3Mo y 1Si, salvo tras el tratamiento a 500°C. Después de ser sometida a este tratamiento la morfología de la dispersión de $Al_{13}Cr_4Si_4$ se hace muy diferente a la de $Al_{13}Cr_2$, hecho que viene asociado con una fuerte pérdida de resistencia, un 55% de límite elástico, quedando ésta claramente por debajo de las del resto de aleaciones estudiadas.

Parece que las pérdidas en el valor del límite elástico a temperatura ambiente, tras los tratamientos térmicos, pueden relacionarse de forma cualitativa con la falta de estabilidad de las distintas dispersiones presentes en las aleaciones. En el apartado siguiente se presenta una discusión sobre las propiedades mecánicas de estas aleaciones.

En cuanto al proceso de maduración de las distintas dispersiones de intermetálicos presentes en las aleaciones estudiadas, cualitativamente se observa que los precipitados de la fase Al_3Ni sufren el crecimiento más rápido, siendo la morfología de los precipitados la correspondiente a un proceso de crecimiento y coalescencia. Con el tratamiento a 500°C, los dispersoides de la fase $Al_{13}Cr_4Si_4$ presentan un crecimiento mayor que los de la fase $Al_{13}Cr_2$, y que los precipitados de $[Al_{13}Cr_2-Al_{13}Cr_4Si_4]$ en la aleación 1Si. Además, sufren un

cambio morfológico adoptando formas geométricas simples. Se van a examinar estos resultados de forma comparativa, en relación con los supuestos adoptados en la elección de aleantes para aleaciones de aluminio para alta temperatura (12, 20, 24, 25), es decir:

- baja difusividad en la matriz
- fase dispersa termodinámicamente estable
- baja energía de la intercara matriz - dispersoide.

Todas las fases consideradas son termodinámicamente estables. En cuanto a la difusividad de los distintos aleantes en la matriz, el silicio difunde con mayor rapidez. Sin embargo, teniendo en cuenta que el silicio está implicado en el crecimiento de una fase con cromo, y suponiendo un proceso de crecimiento de precipitados controlado por difusión, será el elemento que tenga menor difusividad el que controle la velocidad de crecimiento (26). Por tanto, el crecimiento de los dispersoides de la fase $Al_{13}Cr_4Si_4$ no tendría por qué ser mayor que el de los de la fase $Al_{13}Cr_2$. En cuanto a los datos de difusión del cromo y del níquel en la matriz de aluminio, los valores que se encuentran en la literatura (12, 25, 27) muestran discrepancias tanto en los coeficientes de difusión como en la energía de activación, como ya han hecho notar otros autores (28). En general, los datos encontrados en la literatura coinciden en dar al níquel un coeficiente de difusión menor que el del cromo, y al cromo una energía de activación mayor. Si los datos de difusión son escasos y confusos, los datos de energías de intercara son prácticamente inexistentes.

Existen fórmulas (análisis de Lifshitz - Wagner (25, 26)) para predecir el crecimiento de los precipitados según que el proceso más lento dentro del fenómeno global de maduración sea el paso a través de la intercara matriz-precipitado, o la difusión de aleantes a través de la matriz, o bien a través de frontera de grano o subestructura. El crecimiento de los precipitados observado

experimentalmente en aleaciones Al-Fe estaba de acuerdo con las predicciones basadas en un proceso controlado por difusión por frontera de grano a 500°C, y por difusión a través de la red a 600°C (23). Sin embargo, han fracasado otros intentos de aplicar estos modelos al proceso de maduración de intermetálicos en aleaciones Al-Fe-Ce (12). También se observó experimentalmente (23), que el crecimiento de los dispersoides de $Al_{13}Cr_2$ era menor que el de los de Al_3Ni .

El hecho observado en este trabajo sobre la maduración más rápida de los dispersoides de $Al_{13}Cr_4Si_4$ frente a los de $Al_{13}Cr_2$ parece descartar un proceso controlado por difusión a través de la red o frontera de grano, que sería similar en ambos casos, pues es lógico suponer que el elemento que controla el proceso es el cromo. La opción que queda, por tanto, es un proceso de maduración controlado por la intercara matriz-precipitado. En cuanto a la rápida maduración de los dispersoides de Al_3Ni , se debe recordar la tendencia de estos precipitados, claramente observada en el material en forma de polvo, a crecer en frontera de grano, lo que induce a pensar en un proceso controlado por difusión a través de frontera de grano y subestructura. Así mismo, su tendencia a nuclear sobre los precipitados de $Al_{13}Cr_2$, y la relación entre la maduración de los precipitados de Al_3Ni y el tipo de microestructura del polvo, globular o de rosetas, puede indicar una alta energía de intercara con la matriz de aluminio.

6.4.- PROPIEDADES MECANICAS

6.4.1.- RESISTENCIA

En primer lugar, a nivel estrictamente práctico, se comparan en la figura 6.8 los resultados obtenidos en este trabajo para el límite elástico (LE) de las cinco aleaciones estudiadas, con los objetivos prefijados para las aleaciones de base Al-Metal de Transición, previamente expuestos en la figura 1.1. La aleación 3Ni alcanza los objetivos cuando se ensaya a temperatura ambiente. Sin embargo, al ensayarla a temperatura elevada su límite elástico es inferior al de los objetivos, aumentando la diferencia con la temperatura de ensayo. El límite elástico de la aleación 1Ni no llega a alcanzar los objetivos prefijados para ninguna temperatura de ensayo, siendo su límite elástico igual al de las aleaciones con molibdeno y silicio en los ensayos a temperatura elevada. Las aleaciones 0.3Mo, 1Si y 3Si presentan una variación del límite elástico con la temperatura de ensayo similar a la de la línea de objetivos, siendo su límite elástico unos 150 MPa inferior al requerido en todo el intervalo de temperaturas de ensayo. También se observa en la figura 6.8 que las considerables diferencias en el valor del LE de las cinco aleaciones en los ensayos a temperatura ambiente, desaparecen cuando se ensayan a 300°C. Según los resultados discutidos en los puntos 2 y 3 de este capítulo, la morfología y tamaño de los precipitados pueden considerarse prácticamente invariable en todas las probetas ensayadas. Por tanto, los resultados obtenidos son similares a los encontrados por otros autores en diferentes aleaciones de base Al-Metal de Transición (12, 17, 29, 30) (Capítulo 3, punto 3.2 y figura 3.6), en los que se observa cómo, dentro de distintos grupos de aleaciones, se alcanza un mismo valor del LE al aumentar la temperatura de ensayo.

A continuación se va a analizar la resistencia de las aleaciones estudiadas. En un primer apartado se calcula la tensión de Orowan, τ_0 , debida a los distintos dispersoides presentes en cada aleación. Una vez cuantificada τ_0 , se busca la relación con el límite elástico obtenido en los ensayos a temperatura ambiente, y a temperatura elevada. También se considera la posible contribución a la resistencia de un mecanismo de refuerzo por frontera de grano. Por último, a partir de los resultados obtenidos en este estudio, se discuten unos criterios fundamentales para el desarrollo de las aleaciones de base Al-Cr.

6.4.1.1.- Tensión de Orowan.

El valor de la tensión de Orowan se calcula según la fórmula [3-16]:

$$\tau_0 = \{ (0.81 G b) / (2\pi (1-\nu)^{1/2}) \} \{ \ln (2r / r_0) / (\lambda - 2r) \}$$

La distancia interpartícula, λ_s , se determina en función de la fracción de volumen de precipitados, f_v , y del radio medio de los mismos, r , a través de la fórmula (32):

$$\lambda_s = (2/3)^{1/2} [(\pi / f_v)^{1/2} - 2] r \quad [6-7]$$

Esta fórmula se utiliza en aleaciones con altas fracciones de volumen de dispersoides y distancias interpartícula comparables al radio medio de los mismos. λ_s es la distancia media en el plano entre las superficies de los dispersoides, no entre sus centros, y es equivalente al valor de $(\lambda - 2r)$ en la fórmula [3-16]. Utilizando estas dos fórmulas se obtiene τ_0 en función de la fracción de volumen

de precipitados y del radio medio de los mismos:

$$\tau_0 = \left\{ \frac{G b}{2\pi (1-\nu)^{1/2}} \right\} \left\{ \ln \left(\frac{2r}{r_0} \right) / \left[\left(\frac{\pi}{f_v} \right)^{1/2} - 2 \right] r \right\} \quad [6-8]$$

Se ha calculado τ_0 para los casos en los que se disponía de un valor experimental de tamaño de precipitado suficientemente fiable. El valor del módulo de cizalla, G , se ha calculado a partir de los resultados experimentales de módulo de Young (tabla 5.6), utilizándose un valor medio de 33.14 GPa para todas las aleaciones. Los valores de fracción de volumen de dispersoides se han calculado teóricamente, suponiendo que todo el soluto se encuentra precipitado en forma de intermetálico. En la tabla 6.3 se da la fracción de volumen de cada intermetálico en cada aleación. En la tabla 6.4 se dan los valores utilizados para el cálculo de la tensión de Orowan originada por las distintas dispersiones presentes en las aleaciones estudiadas, y el valor de τ_0 obtenido.

TABLA 6.3

Fracción de volumen de los distintos intermetálicos detectados en las correspondientes aleaciones.

	Al ₁₃ Cr ₂	Al ₃ Ni	Al ₁₃ Cr ₄ Si ₄
0.3Mo ¹	0.24		
1Ni	0.22	0.036	
3Ni	0.22	0.11	
1Si	0.14 ²		0.05 ²
3Si	0.22 ³		0.15 ⁴

1, se ha supuesto un 3.3% de cromo

2, se ha supuesto un 2% de cromo formando Al₁₃Cr₂ y un 1% de cromo formando Al₁₃Cr₄Si₄

3, correspondería al caso de la aleación bruta de extrusión

4, correspondería al caso de la aleación tras un tratamiento térmico de 300°C - 256h.

TABLA 6.4

Datos utilizados en el cálculo de la tensión de Orowan según la fórmula [6-8] Los valores de r son resultados experimentales. El resto de los parámetros se ha calculado tal como se indica en el texto.

Datos	Aleación	f_v	r (μm)	λ_s (μm)	τ_0 (MPa)
1	0.3Mo	0.24	0.1	0.13	70
2	0.3Mo	0.24	0.54	0.72	16
3	3Ni	0.11	0.037	0.10	77
4	1Ni	0.036	0.037	0.22	35
5	3Si	0.15	0.74	1.57	8
6	1Si	0.19	0.1	0.17	55
7	3Si	0.15	0.1	0.21	45

Se ha utilizado:

$$G = 33.14 \text{ GPa}$$

$$b = 2.8 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$$

DATO 1: Dispersión de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ en la aleación 0.3Mo bruta de extrusión

DATO 2: Dispersión de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ en la aleación 0.3Mo tratada 256h a 500°C

DATO 3: Dispersión de Al_3Ni en la aleación 3Ni bruta de extrusión

DATO 4: Dispersión de Al_3Ni en la aleación 1Ni bruta de extrusión

DATO 5: Dispersión de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ en la aleación 3Si tratada 256h a 500°C

DATO 6: Dispersión de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ - $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ en la aleación 1Si tratada 256h a 300°C

DATO 7: Dispersión de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ en la aleación 3Si tratada 256h a 300°C

Se han calculado los valores de τ_0 para las dispersiones de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ en la aleación 0.3Mo, y de Al_3Ni en las aleaciones 3Ni y 1Ni, en los tres casos para las aleaciones brutas de extrusión (datos 1, 3 y 4, tabla 6.4, respectivamente). También se han calculado los valores de τ_0 para las dispersiones de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ y $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ en las aleaciones 0.3Mo y 3Si tras un tratamiento térmico de 256h-500°C (datos 2 y 5, tabla 6.4, respectivamente). Los datos 6 y 7 de la tabla 6.4 corresponden a los valores de τ_0 debido a las dispersiones de $[\text{Al}_{13}\text{Cr}_2\text{-Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4]$ en la aleación 1Si y $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$ en la aleación 3Si, tratadas 256h a 300°C, en las

que tiene lugar una disminución de la fracción de volumen de dispersoides al precipitar la fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_4\text{Si}_4$. La tensión de Orowan, τ_o , es máxima para las dispersiones de Al_3Ni en la aleación 3Ni, y de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, en la aleación 0.3Mo bruta de extrusión. En las aleaciones 0.3Mo y 3Si tras un tratamiento térmico de 300°C-256h, el valor de τ_o disminuye considerablemente, siendo poco relevante.

6.4.1.2.- Mecanismos de refuerzos a temperatura ambiente

Es difícil estimar el valor del límite elástico experimental de una aleación a partir de la tensión de Orowan calculada teóricamente. Para hacerlo sería necesario conocer datos adicionales como la contribución de otros mecanismos de refuerzo (solución sólida, frontera de grano, etc.), así como conocer la relación entre la tensión crítica de cizalla resuelta y el límite elástico, que depende de la textura del material. En la literatura relacionada con las aleaciones Al-Metal de Transición pueden encontrarse algunos trabajos en los que se relaciona el LE experimental con la tensión de Orowan teórica, calculada para las características particulares de la dispersión o dispersiones presentes en las aleaciones. Skinner (30) calcula la tensión de Orowan para las dispersiones presentes en aleaciones del tipo Al-Fe-V-Si y estima el resto de los factores que contribuyen al LE suponiendo que son iguales para todas las aleaciones: el efecto del tamaño de grano, la solución sólida y los dispersoides de óxido. Frazier y col. (31) emplean un tratamiento algo distinto. Representan el límite elástico experimental de aleaciones Al-Ti, obtenidas por aleado mecánico, frente al valor de la tensión de Orowan calculada teóricamente para las dispersiones presentes en las aleaciones. De esta forma se determina la relación que existe entre ambos valores.

En este trabajo se va a hacer un tratamiento de los datos similar al realizado por Frazier y col. (31). En la figura 6.9 se han representado en abscisas los valores

de la tensión de Orowan de las aleaciones brutas de extrusión, extraídos de la tabla 6.4, y en ordenadas los valores de los límites elásticos correspondientes, obtenidos en los ensayos a temperatura ambiente (tabla 5.4). El valor de la tensión de Orowan para las aleaciones 1Ni y 3Ni se ha calculado sumando las contribuciones de las dispersiones de $Al_{13}Cr_2$ y de Al_3Ni (37). Para las aleaciones 1Si y 3Si, se ha tomado el mismo valor de la tensión de Orowan que para la aleación 0.3Mo. Se observa en la figura 6.9 que existe una correlación entre el LE y τ_0 en el sentido de que aquel aumenta al aumentar la tensión de Orowan. Los valores de la figura 6.9 se ajustan bien a la recta:

$$LE \text{ (MPa)} = 172 \text{ (MPa)} + 1.57 \tau_0 \text{ (MPa)}, \quad [6-9]$$

con un coeficiente de correlación de 0.979.

Se ha hecho una representación similar, figura 6.10, para los límites elásticos obtenidos en ensayos a temperatura ambiente de las aleaciones tratadas a 300°C-256h. Los valores de la tensión de Orowan sólo cambian para las aleaciones 1Si y 3Si, debido a la disminución de la fracción de volumen de dispersoides. Para estas aleaciones, en este caso, se utilizan los valores de τ_0 correspondientes a los datos 6 y 7 de la tabla 6.4. Los puntos de la figura 6.10 se ajustan bien a la recta (las tensiones en MPa):

$$LE = 157 + 1.52 \tau_0, \quad [6-10]$$

con un coeficiente de correlación de 0.98.

El límite elástico a temperatura ambiente de las aleaciones estudiadas se ajusta a una ecuación general del tipo:

$$LE = \Gamma + M\tau_o$$

[6-11]

El LE sería, por tanto, la suma de dos términos:

- Γ , que representa la contribución al LE independiente del mecanismo de refuerzo de Orowan,
- $M\tau_o$, que representa la contribución al LE debida a las dispersiones presentes en la aleación a través del mecanismo de refuerzo de Orowan, y que es proporcional a τ_o .

La ecuación [6-11] es análoga a la ecuación [3-19] y, por tanto, el factor M se identifica con el factor de Taylor. Se observa en las ecuaciones [6-9] y [6-10] que el factor M es prácticamente igual en ambas, indicando que el tratamiento térmico de 300°C-256h no modifica la textura de las aleaciones, como era de esperar. La contribución al LE debida al mecanismo de Orowan supone un 57% en la aleación 3Ni, un 45% en la aleación 1Ni y un 40% aproximadamente en las aleaciones 0.3Mo, 1Si y 3Si, todas ellas brutas de extrusión, tal como se calcula a partir de los valores de $M\tau_o$ de la ecuación [6-9] y del LE (tabla 5.4) para cada aleación.

La contribución al LE del término independiente de la tensión de Orowan, Γ , puede considerarse idéntica en todas las aleaciones. Por tanto, el valor de Γ depende de factores microestructurales comunes a todas las aleaciones estudiadas, que contribuyen a la resistencia a través de mecanismos de refuerzo distintos al de Orowan. El otro mecanismo de refuerzo que se considera importante en este tipo de aleaciones, es el de frontera de grano (27, 31, 17, 12). Según lo discutido anteriormente en el punto 2 del presente Capítulo, la estructura de granos se desarrolla durante el proceso de extrusión y está relacionada con la presencia de dispersoides de $Al_{13}Cr_2$, que puede considerarse idéntica en todas las aleaciones. Considerando lo anteriormente expuesto, se va a analizar el

término Γ suponiendo que proviene principalmente de un mecanismo de refuerzo por frontera de grano. El valor de Γ vendría dado por la fórmula de Hall-Petch:

$$\Gamma = Kd^{1/2} \quad [6-12]$$

donde: K es una constante que depende del material
 d es el tamaño de grano medio.

En la literatura existen datos para K en algunas aleaciones de aluminio convencionales (31): para aleaciones de Al-Mg-Zn el valor de K está comprendido entre 120 y $220\text{MPa}(\mu\text{m})^{1/2}$, para aleaciones de Al-Cu entre 75 y $125\text{MPa}(\mu\text{m})^{1/2}$. En el ya mencionado trabajo de Frazier y col. (31), para aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia se ha determinado experimentalmente un valor de $K=165\text{MPa}(\mu\text{m})^{1/2}$. Si se calcula K a partir de los valores obtenidos en este trabajo para el tamaño de grano medio, $d=1\mu\text{m}$, y $\Gamma=175\text{MPa}$, se obtiene un valor de $K=175\text{MPa}(\mu\text{m})^{1/2}$, que resulta en buen acuerdo con el valor obtenido por Frazier y col. (31). Por efecto del tratamiento térmico de $256\text{h}-300^\circ\text{C}$, se observa una disminución de un 10% en el valor de Γ , por lo que la contribución a la resistencia de las aleaciones estudiadas del término Γ resulta muy estable frente a dicho tratamiento.

6.4.1.3.- Mecanismos de refuerzo a temperatura elevada

Para determinar la relación entre el límite elástico experimental y la tensión de Orowan al elevar la temperatura de ensayo, se va a actuar de forma similar al apartado anterior. Se representan en ordenadas los valores experimentales del LE

para cada temperatura de ensayo y cada aleación, y en abscisas los valores de la tensión de Orowan (tabla 6.4) de cada aleación, figura 6.11. En las aleaciones 1Si y 3Si, como ya se ha comentado, se produce una disminución de la fracción de volumen de precipitados. Esto conlleva una reducción en τ_0 que se ha tenido en cuenta en la figura 6.11, tal como se hizo en la figura 6.10, para los ensayos de probetas tratadas 256h-300°C. Se representan también los valores del LE en ensayos a temperatura ambiente de probetas tratadas 256h-300°C, de forma que se garantiza que tienen igual microestructura que las probetas ensayadas a 300°C, siendo las diferencias en el LE entre ambos ensayos achacables exclusivamente a la distinta temperatura de ensayo y no a la microestructura.

Si se ajustan los puntos de la figura 6.11 para cada temperatura de ensayo a la ecuación general [6-11], se obtienen para Γ y M los valores presentados en la tabla 6.5. También se incluyen en esta tabla los valores del coeficiente de correlación obtenidos para cada recta, que muestran que se sigue manteniendo un buen ajuste a dicha ecuación.

TABLA 6.5

Valores de Γ y M calculados a partir del ajuste de las rectas de la figura 6.11, con el correspondiente coeficiente de correlación.

Ensayo	Γ (MPa)	M	coef. correlación
T ambiente (TT 256h-300°C)	157	1.52	0.98
100°C	178	0.98	0.926
200°C	147	0.82	0.882
300°C	138	-0.021	*

* Al ser el LE igual a una constante, no tiene sentido el cálculo del coeficiente de correlación.

Al deformar a temperatura elevada, se activa la difusión de vacantes, lo que

permite a las dislocaciones superar los dispersoides mediante un proceso de trepado local, disminuyendo así el valor de la tensión de Orowan respecto a su valor a baja temperatura, tal cómo considera la teoría de Brown y Ham (26, 38). Dado que las características de la matriz son similares en todas las aleaciones, la disminución en el valor de la tensión de Orowan a temperatura elevada puede cuantificarse a través del índice M, que ya no solamente está relacionado con la textura, sino que representa la contribución efectiva del mecanismo de Orowan a la resistencia de las aleaciones.

En la tabla 6.5 se observa que los valores de Γ y M disminuyen al aumentar la temperatura de ensayo, teniendo en cuenta que el valor de Γ presentado en la tabla para los ensayos a temperatura ambiente corresponde a probetas tratadas 300°C-256h. Para los ensayos a temperatura ambiente de probetas brutas de extrusión se obtiene un valor de $\Gamma=172$ MPa (ec. [6-9]), prácticamente igual al obtenido en los ensayos a 100°C. El valor de M en los ensayos a 300°C puede considerarse igual a cero, por tanto, la resistencia de las aleaciones a esta temperatura de ensayo es independiente de la tensión de Orowan, y coincide con el valor de Γ . La pérdida en Γ por efecto exclusivamente de la temperatura entre los ensayos a temperatura ambiente, $\Gamma=157$ MPa, y a 300°C, $\Gamma= 138$ MPa, es de un 12%. Al elevar la temperatura de ensayo, la contribución al LE independiente de la tensión de Orowan es muy estable. Sin embargo, la contribución efectiva del mecanismo de refuerzo de Orowan disminuye rápidamente al elevar la temperatura de ensayo, sufriendo una pérdida de un 100% al ensayar a 300°C.

6.4.1.4.- Diseño de las aleaciones de base Al-Cr

Según los resultados obtenidos en este trabajo, la resistencia de las aleaciones estudiadas puede dividirse en dos sumandos. Un sumando está

relacionado con las dispersiones presentes en la aleación, y aumenta linealmente con el valor de la tensión de Orowan en las distintas aleaciones estudiadas. A medida que aumenta la temperatura de ensayo, la contribución efectiva a la resistencia total de la aleación a través del mecanismo de Orowan va disminuyendo progresivamente, hasta que al ensayar a 300°C se anula, siendo la resistencia de la aleación independiente del tamaño y fracción de volumen de los dispersoides presentes en las distintas aleaciones. El otro sumando es independiente del mecanismo de refuerzo de Orowan y puede suponerse, en principio, que proviene principalmente de un mecanismo de refuerzo por frontera de grano, siendo similar en todas las aleaciones estudiadas. Esta contribución es muy estable tanto frente a los tratamientos térmicos hasta 300°C, como frente a la temperatura de ensayo.

A la vista de los resultados obtenidos en estas aleaciones, parece claro que cualquier intento de conseguir una aleación de base Al-Cr que cumpla los objetivos prefijados, debería enfocarse hacia un aumento del valor de Γ , limitándose la contribución a la resistencia a través del mecanismo de Orowan a temperatura ambiente, a la diferencia entre el LE requerido a temperatura ambiente y a 300°C. Según los objetivos prefijados, esta diferencia es de unos 80 MPa. La contribución a través del mecanismo de Orowan de la dispersión de $Al_{13}Cr_2$ en las aleaciones estudiadas, puede estimarse como $M\tau_0$:

$1.52 \times 70 \text{ MPa} = 106 \text{ MPa}$, que ya supera el límite buscado de 80 MPa. Por tanto, utilizar un tercer aleante como el níquel, que da origen a una dispersión que contribuye a aumentar sensiblemente la contribución al LE a través del mecanismo de Orowan, mejoraría la resistencia de la aleación a temperatura ambiente, pero no reportaría ningún beneficio a una temperatura de 300°C.

El objetivo sería entonces, aumentar el valor de Γ a temperatura ambiente hasta unos 350 MPa. Si se acepta, tal como apoyan los resultados

experimentales, que la contribución al LE independiente de la tensión de Orowan proviene principalmente de un mecanismo de refuerzo por frontera de grano, para aumentar el valor de Γ sería necesario disminuir el tamaño de grano. Utilizando el valor de K estimado en este trabajo en la ecuación de Hall-Petch, se deduce que para alcanzar el valor de Γ requerido, sería necesario un tamaño de grano de 0.24 μm . La estabilidad del tamaño de grano es muy importante, y se relaciona directamente con la presencia y estabilidad de la dispersión de $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$.

6.4.2.- DUCTILIDAD

Todas las fracturas observadas son dúctiles desde un punto de vista microfractográfico, con microdeformaciones plásticas en forma de cúpulas formadas como consecuencia de la nucleación, crecimiento y coalescencia de microcavidades a partir de partículas de segunda fase, como es habitual en materiales cúbicos centrados en las caras. La morfología de las fracturas es característica de este tipo de materiales, habiéndose observado en distintas aleaciones de aluminio fabricadas a partir de polvos extruidos (33). Según lo observado en estos materiales, la fractura probablemente ocurre mediante un proceso que consta de dos pasos sucesivos, denominado "cavidades en placa" ("void sheet") (34), que suele presentarse en materiales dúctiles que poseen partículas de segunda fase con dos tamaños diferentes. De acuerdo con este mecanismo, la fractura se iniciaría a partir de las partículas más grandes de la segunda fase por formación de cavidades, puesto que es bien conocido que la tensión necesaria para nuclear una cúpula es proporcional a $L^{-1/2}$, siendo L el radio de la partícula (25). Posteriormente, y a tensiones más elevadas, se formarían por un proceso de cizalladura, hileras de pequeñas cavidades en

direcciones cercanas a la de tracción, generadas en las partículas de menor tamaño. Estas hileras de cavidades sirven de nexo de unión entre las grandes cavidades producidas en la etapa anterior, dando lugar a un relieve escalonado.

En las aleaciones estudiadas en este trabajo, la fractura comenzaría con la formación de cavidades a partir de los dispersoides de mayor tamaño situados en el interior de las partículas de polvo. La coalescencia de estas cavidades entre sí daría lugar al relieve de plataformas observado experimentalmente. Para tensiones más altas la coalescencia de las cavidades formadas en los dispersoides puede realizarse también a través de otras generadas en las pequeñas partículas de óxido situadas en la frontera de los polvos. Este segundo proceso, que sin duda se ve favorecido por las heterogeneidades microestructurales presentes en el material poco tratado, sería el responsable del relieve escalonado. El cambio en el modo de fractura para probetas tratadas térmicamente a 400 y 500 °C puede explicarse, si se tiene en cuenta que los dos tipos de partículas de segunda fase presentes en el material evolucionan de forma diferente con el tratamiento térmico. Así, mientras los óxidos permanecen estables, los dispersoides crecen con el tratamiento térmico. Conforme crece la intensidad del tratamiento térmico los dispersoides aumentan de tamaño, haciendo que las cavidades que se nuclean sobre ellos lo hagan a tensiones cada vez más bajas. Para tratamientos a 500°C, esta tensión es tan pequeña que la probeta rompe antes de que se alcance la tensión necesaria para la formación de cavidades en los óxidos. Este mecanismo explicaría tanto la desaparición de las roturas interpartícula de polvo como la disminución en la carga de rotura para tratamientos a alta temperatura.

Un resultado que se debe destacar por su efecto en la posible aplicación de estas aleaciones como materiales estructurales, es la disminución en el alargamiento a rotura que se detecta en todas ellas al aumentar la temperatura de

ensayo entre 100 y 300°C. En la figura 6.12 se presenta el alargamiento a rotura obtenido para las cinco aleaciones en los ensayos a temperatura elevada. Las aleaciones 1Ni y 3Ni presentan un mínimo agudo, perfectamente localizado alrededor de 100°C. La aleación 0.3Mo presenta un mínimo más extendido en todo el rango de temperaturas de ensayo centrado en 200°C. El valor del alargamiento para la aleación 1Si decrece en todo el rango de temperaturas de ensayo por lo que no es posible determinar una temperatura para el mínimo. La aleación 3Si presenta un mínimo claro centrado en 200°C. Por otra parte, las gráficas de los ensayos de tracción a temperatura elevada muestran claramente dientes de sierra (fig.5.12), característicos de un fenómeno de DSA. Sin embargo, la temperatura de ensayo a la que se ha observado el serrado, 300°C, no coincide con la temperatura a la que se obtiene el mínimo de ductilidad, salvo para la aleación 1Si, caso en el que no se puede asegurar que haya un mínimo.

Esta pérdida de ductilidad al aumentar la temperatura de ensayo se ha detectado en aleaciones de Al-Fe-V-Si, Al-Fe-Ce, Al-Cr-Zr, Al-Fe-Si, Al-Ti-Si, Al-Fe-Zr y Al-Zr-Si (28, 30, 35, 36). También se ha detectado en aleaciones de aluminio obtenidas por aleado mecánico con dispersiones de óxidos y carburos (27). En particular, se observa un mínimo en el valor del alargamiento a rotura dentro del rango de temperaturas de ensayo entre 100 y 300°C. La temperatura a la que corresponde el mínimo de alargamiento depende de la composición de la aleación y de la velocidad de deformación del ensayo.

En la literatura relacionada con este tema se han esgrimido tres explicaciones posibles (36):

- Deformación homogénea
- Hidrógeno atrapado durante la solidificación rápida
- Envejecimiento dinámico por deformación.

Hawk y col. (27), en relación a aleaciones obtenidas por aleado mecánico, explican la pérdida de ductilidad por el efecto de los dispersoides de óxido y

carburo presentes en las fronteras de grano. Según estos autores, la cantidad de deformación necesaria para la nucleación de cavidades en la intercara dispersoide-matriz es, generalmente, inferior a la ductilidad total del material. Además, al elevar la temperatura de ensayo y disminuir la velocidad de deformación, se favorece la difusión de vacantes hacia frontera de grano, facilitando la formación de cavidades en la intercara dispersoide-matriz. A medida que la fracción de volumen de dispersoides alcanza entre un 15 y un 20%, la deformación necesaria para la nucleación de cavidades se convierte en el factor que controla la ductilidad de la aleación.

En aleaciones Al-Metal de Transición, la explicación más ampliamente aceptada es la del envejecimiento dinámico por deformación (DSA). La mayoría de las aleaciones convencionales de aluminio presentan a temperatura ambiente, o más baja, un fenómeno de envejecimiento dinámico por deformación. Cuando nos encontramos con elementos en solución sólida sobresaturada que presentan velocidades de difusión menores, como en las aleaciones Al-Metal de Transición, es lógico esperar el mismo fenómeno a temperaturas más elevadas. Skinner y col. (35) apoyan la hipótesis del DSA, y relacionan la temperatura del mínimo de alargamiento a rotura con el aleante que interacciona con las dislocaciones. En el trabajo referenciado anteriormente, se determina la temperatura del mínimo de alargamiento para los aleantes silicio, hierro, titanio, zirconio y vanadio, actuando el silicio a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Bouchard y col. (28) han estudiado expresamente el fenómeno de pérdida de ductilidad en las aleaciones Al-Metal de Transición. Según los resultados de estos autores es prácticamente indiscutible que, en particular en las aleaciones Al-Fe-V-Si y Al-Cr-Zr, ocurre un fenómeno de DSA en el rango de temperaturas de 100 a 300°C que está relacionado con la pérdida de ductilidad de las mismas. Determinan que son el cromo, entre 177 y 277°C, y el hierro, entre 102 y 177°C, las especies causantes del DSA. Además, estos autores descartan completamente el posible mecanismo

de fragilización por hidrógeno.

Sería necesario un estudio más profundo y específico para explicar satisfactoriamente la pérdida de ductilidad de estas aleaciones. Los dientes de sierra que aparecen en las curvas de tracción de las aleaciones con níquel y silicio (fig. 5.12), demuestran que durante la deformación tiene lugar un fenómeno de envejecimiento dinámico por deformación. Con los datos experimentales disponibles, no es posible establecer una relación directa entre el DSA y el mínimo de alargamiento a rotura dado que la temperatura de ensayo a la que se detecta el serrado no coincide con la temperatura a la que tiene lugar el mínimo de alargamiento. En cualquier caso, el no detectar dientes de sierra en las curvas de tracción no descarta en absoluto el que ocurra un fenómeno de DSA. De hecho, ninguno de los autores referenciados anteriormente (28,35) ha detectado serrado en las curvas de tracción.

El mínimo de alargamiento a rotura de las aleaciones 0.3Mo y 3Si ocurre a una temperatura de ensayo de 200°C, dentro del rango determinado en el trabajo de Bouchard y col. (28) para la interacción cromo-dislocaciones, lo que apoya los resultados de estos autores. Las aleaciones 1Ni y 3Ni presentan el mínimo de alargamiento a rotura a la misma temperatura de ensayo. Por tanto, parece razonable asociar la pérdida de ductilidad de estas aleaciones con la ocurrencia de DSA debido a la interacción del níquel con las dislocaciones a una temperatura de ensayo de 100°C.

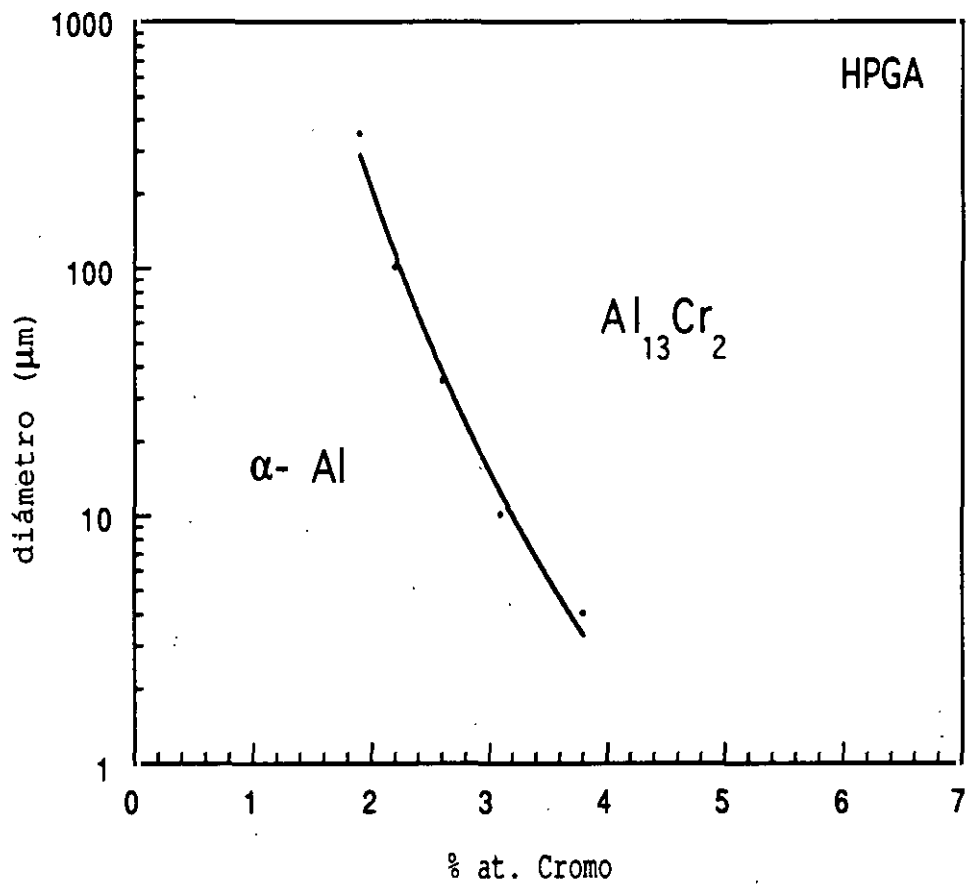


Figura 6.1.- Mapa de nucleación preferente de las fases Al- α y $Al_{13}Cr_2$ calculado, en función de parámetros termodinámicos, por Saunders y Tsakirooulos. (Extraído de la referencia 5).

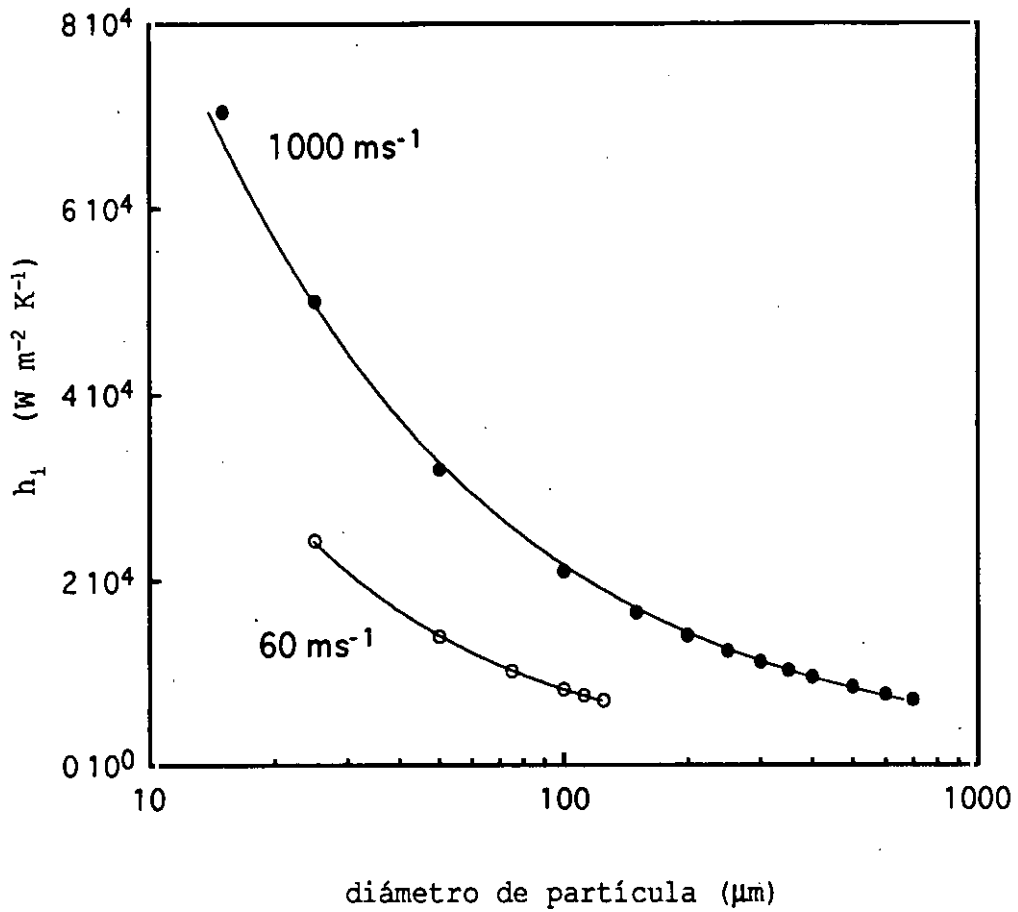


Figura 6.2.- Valores del coeficiente de transferencia de calor, h_1 , en función del diámetro de partícula para las velocidades relativas gota/gas correspondientes a un HPGA (1000 m/s) y a un AC (60 m/s).

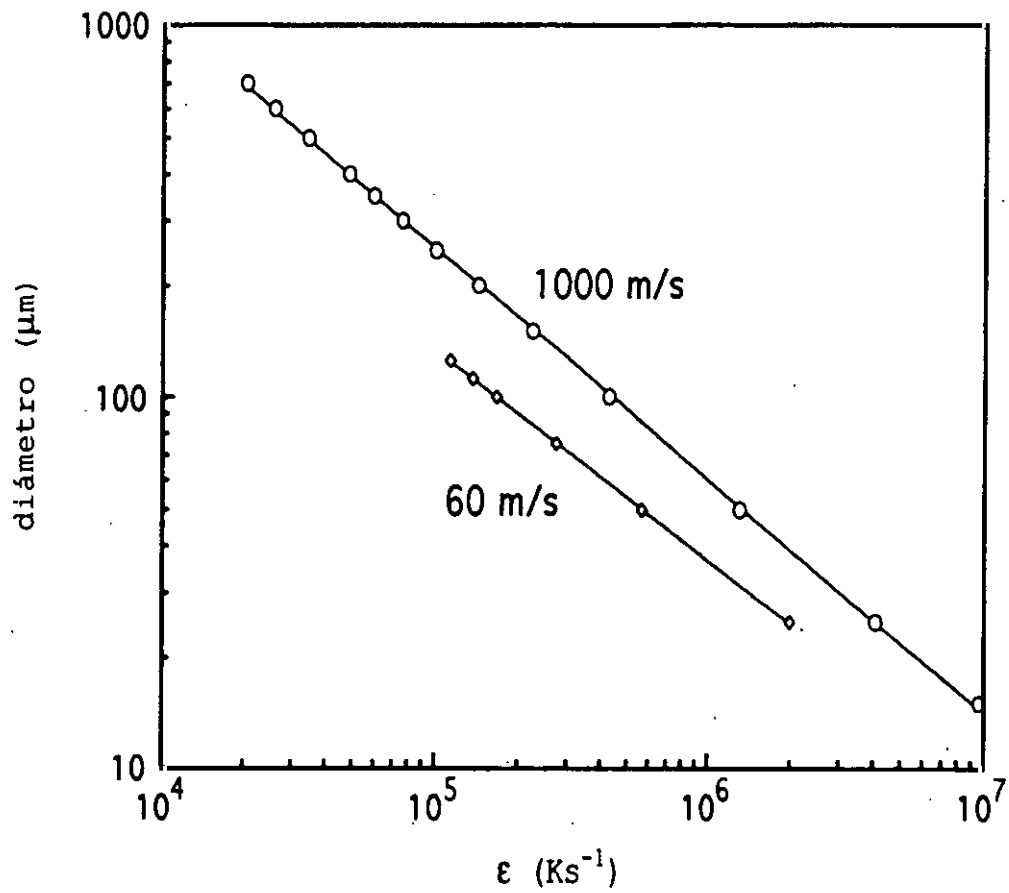


Figura 6.3.- Valores de la velocidad de enfriamiento, ϵ , en función del diámetro de partícula, para las velocidades relativas gota/gas correspondientes a un HPGA (1000 m/s), y a un AC (60 m/s).

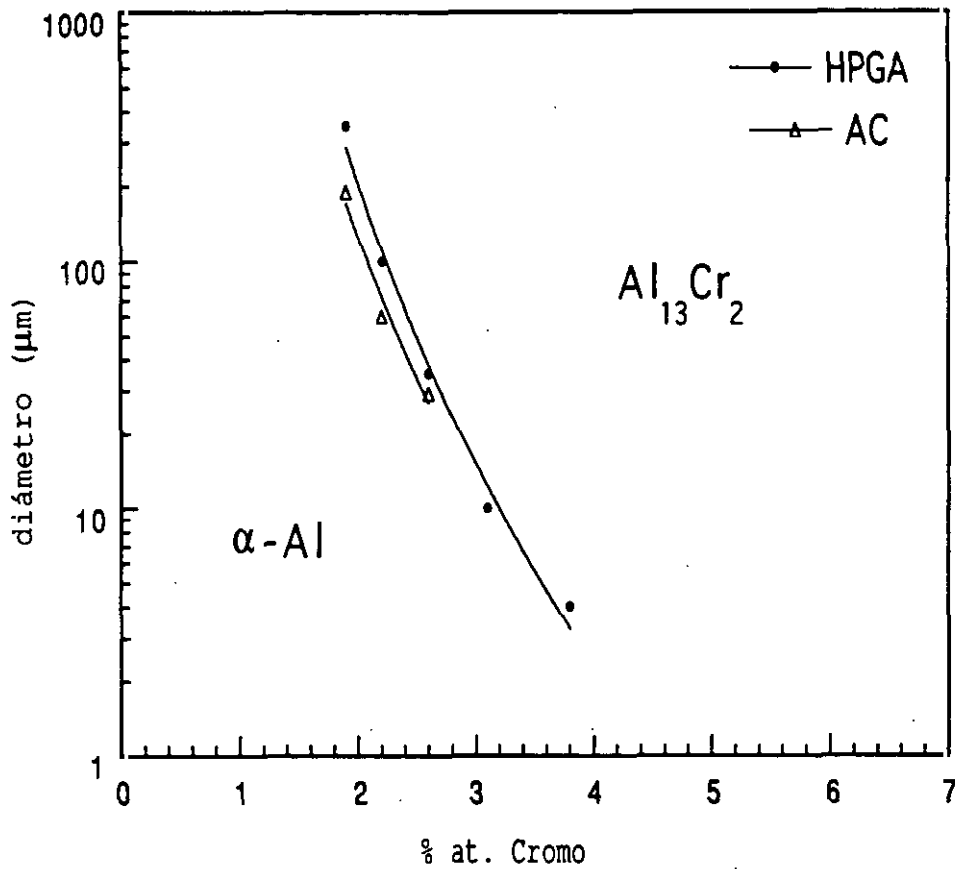


Figura 6.4.- Comparación de las líneas frontera que delimitan la nucleación preferente de las fases Al- α y Al₁₃Cr₂ en los mapas de nucleación correspondientes a una atomización mediante un HPGA o un AC.

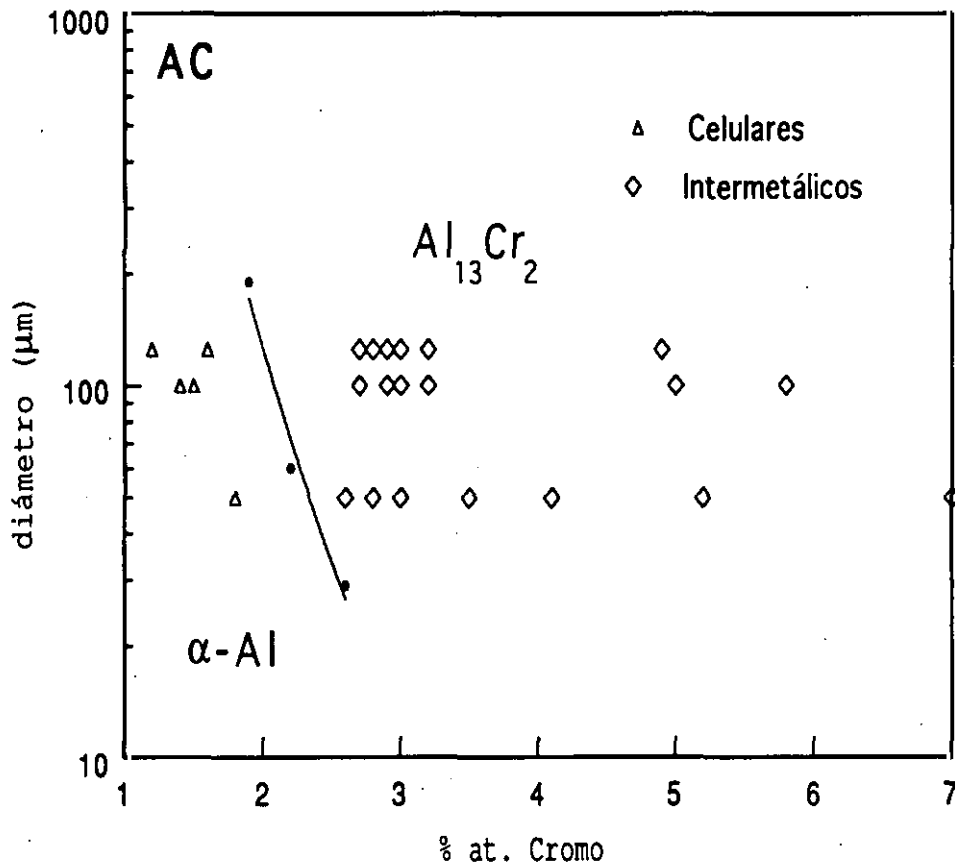


Figura 6.5.- Tipos de microestructura obtenidos en las cinco aleaciones estudiadas, representados en función del contenido de cromo y del diámetro de partícula, en el mapa de nucleación preferente de fases para un AC.

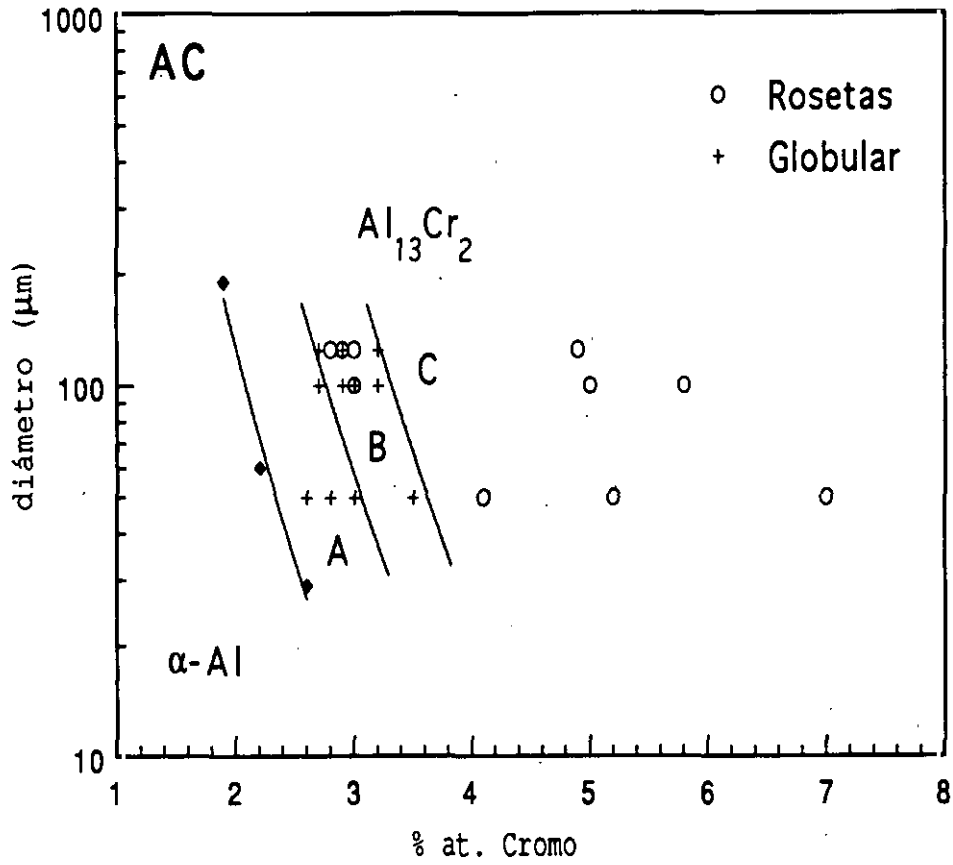


Figura 6.6.- Tipos de microestructura obtenidos en las cinco aleaciones estudiadas, en función del contenido de cromo y del diámetro de partícula, dentro de la zona de nucleación preferente de la fase $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$. División de ésta en tres subzonas: A) Globular, B) Globular y Rosetas y C) Rosetas.

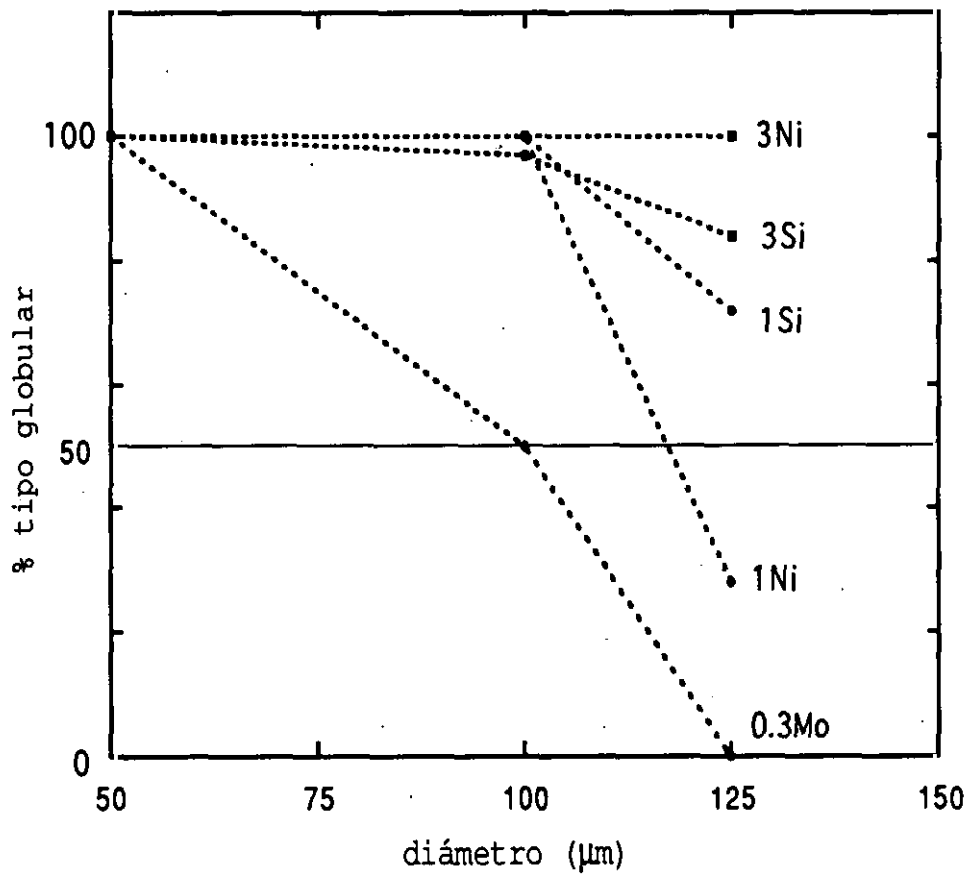


Figura 6.7.- Porcentaje de microestructura de tipo globular en función del tamaño de partícula en las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si, para partículas de polvo con concentraciones de cromo entre 2.5 y 3.5%.

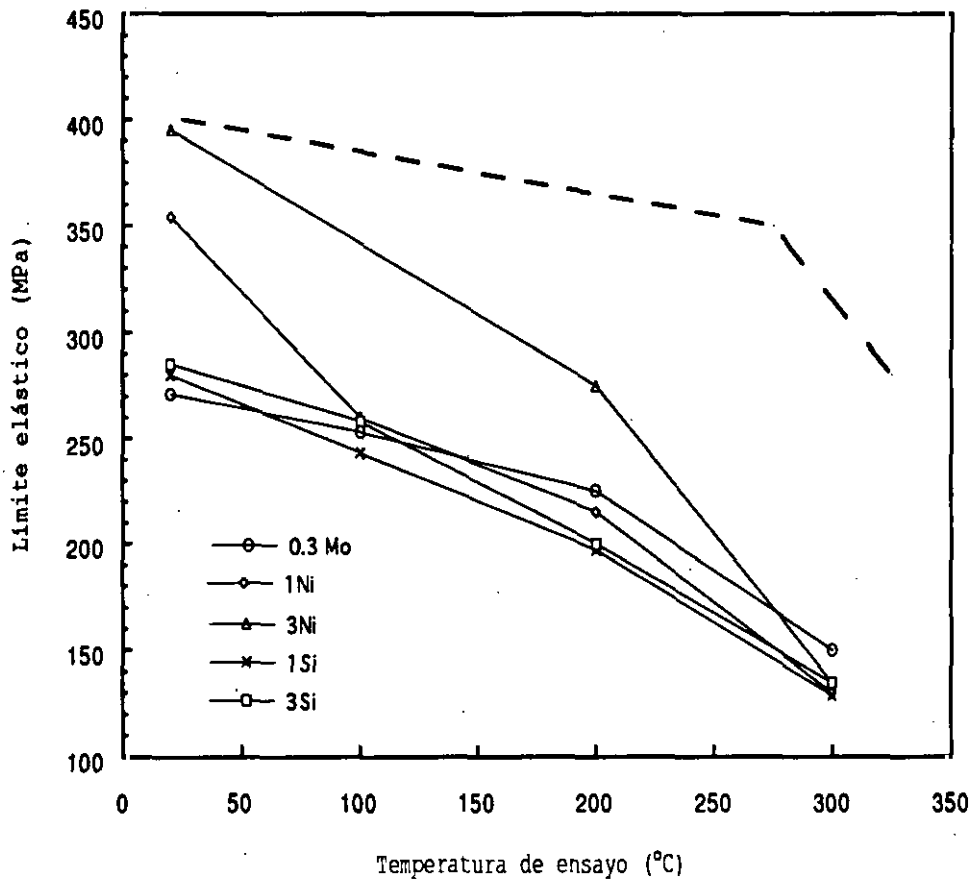


Figura 6.8.- Límite elástico en función de la temperatura de ensayo de las cinco aleaciones estudiadas. La línea discontinua representa los objetivos fijados para las aleaciones de aluminio para alta temperatura. (Probetas tratadas 256 horas a la temperatura de ensayo).

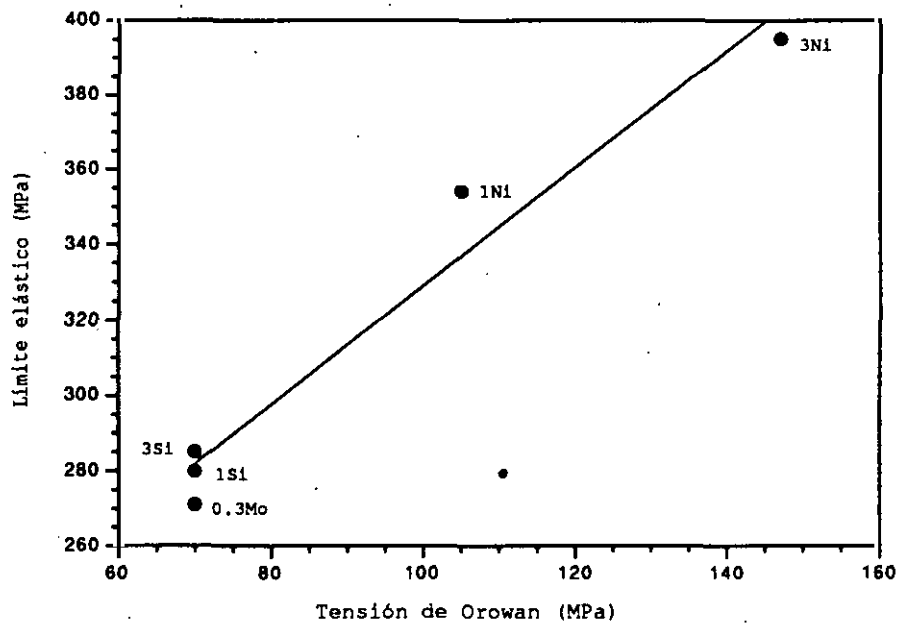


Figura 6.9.- Límite elástico de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si, en ensayos a temperatura ambiente sobre probetas brutas de extrusión, en función de la tensión de Orowan calculada para cada una de ellas (tabla 6.4).

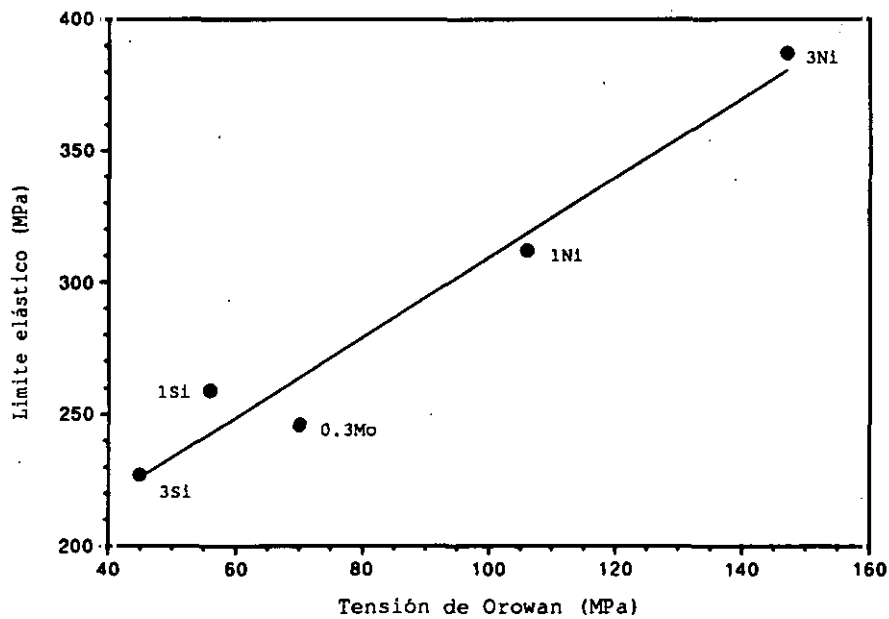


Figura 6.10.- Límite elástico de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si, en ensayos a temperatura ambiente sobre probetas tratadas 256h-300°C, en función de la tensión de Orowan calculada para cada una de ellas (tabla 6.4).

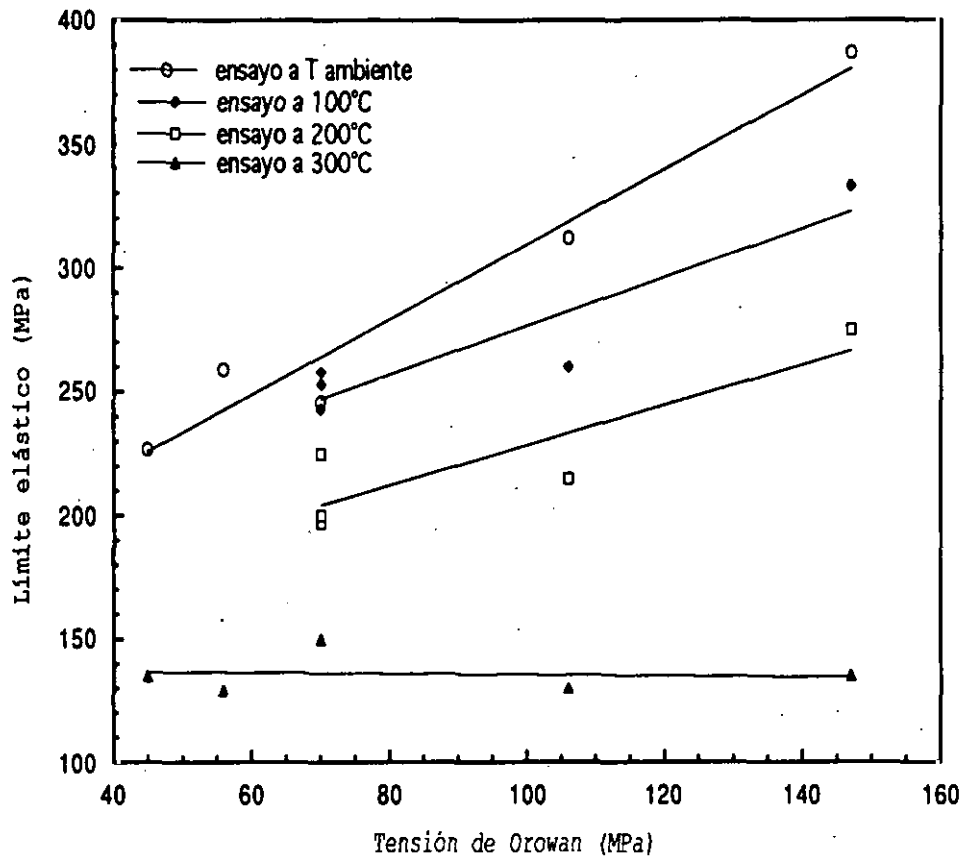


Figura 6.11.- Límite elástico de las aleaciones 0.3Mo, 1Ni, 3Ni, 1Si y 3Si, obtenidos en ensayos a 100°C, 200°C y 300°C, sobre probetas tratadas 256h a la temperatura de ensayo, y a temperatura ambiente sobre probetas tratadas 256h-300°C, en función de la tensión de Orowan calculada para cada una de ellas (tabla 6.4).

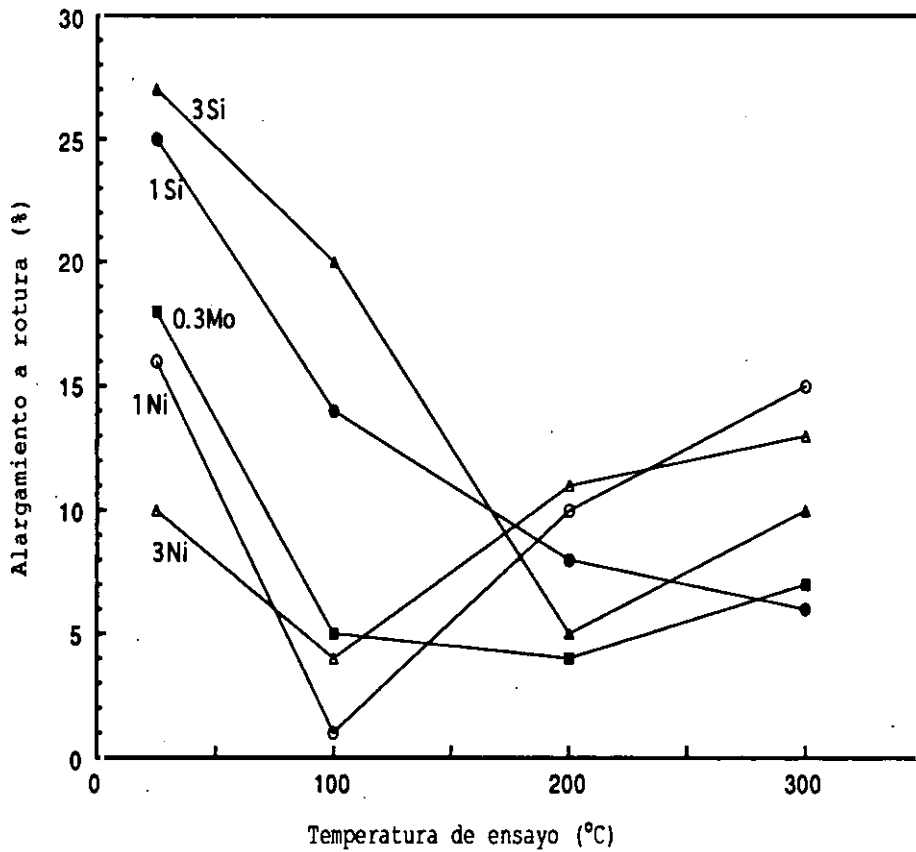


Figura 6.12.- Alargamiento a rotura de las cinco aleaciones estudiadas, en función de la temperatura de ensayo

6.5.- REFERENCIAS

1. N.J.E. Adkins, N. Saunders, P. Tsakirooulos, *Mater. Sci. Eng.*, **98**, 1988, 217-219.
2. E.K. Ioannidis, T. Sheppard, *Mater. Sci. Technol.*, **6**, 1990, 528-534.
3. N.J.E. Adkins, P. Tsakirooulos, *Mater. Sci. and Technol.*, **7**, 1991, 334-340.
4. I.G. Palmer, M.P. Thomas, G.J. Marshall, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 217-242.
5. N. Saunders, P. Tsakirooulos, *Mater. Sci. Technol.*, **4**, 1988, 157-160.
6. L.- M. Pan, N. Saunders, P. Tsakirooulos, *Mater. Sci. Technol.*, **5**, 1989, 609-611.
7. T.W. Clyne, R.A. Ricks, P.J. Goodhew, *Int. J. Rapid Solidification*, **1**, 1984, 59-80.
8. N. Saunders, A.P. Miodownik, *J. Mater. Res.*, 1986, **1**, 38.
9. E.K. Ioannidis, T. Sheppard, *J. Mat. Sci.*, **25**, 1990, 3961-3975.
10. J.H. Perepezco, D.U. Furrer, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 77-102.
11. A. García Escorial, B. Sanchez, M.C. Cristina, G. Caruana, M. Torralba, *Mater. Sci. Eng.*, **A134**, 1991, 1204-1207.
12. J.M. Sater, S.C. Jha, T.H. Sanders, Jr., *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 31. Editado por A.K. Vasudevan y R.D. Doherty, Academic Press 1989, 409-443.
13. M. Torralba, B. Sanchez, M.C. Cristina, G. Caruana, A. García Escorial, "*Advanced Aluminium and Magnesium Alloys*". Editado por T. Khan y G. Effenberg, Proc. Int. Conf. of Light Metals, Amsterdam, June 1990, 393-400.

14. L. Bendersky, R.J. Schaefer, F.S. Biancaniello, D. Shechtman, *J. Mat. Sci.*, **21**, 1986, 1889-1896.
15. L.F. Mondolfo, "*Aluminum Alloys: Structure and Properties*", Butterworth 1976.
16. "*Ternary Alloys*", Vol.4. Editado por G. Petzow y G. Effenberg, VHC 1991.
17. J. A. Haw, M.K. Mirchandani, R.C. Benn, H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 517-538.
18. E. Arzt and J. Rosler, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 31-56.
19. N.J.E. Adkins, P. Tsakiropoulos, *Mater. Sci. Technol.*, **7**, 1992, 419-426.
20. L. Katgerman, H. Kleinjan, P. de Ruiter, *P. N. Aerospace Mat.*, Vol. II, Proc. Conf. Berna 1984, 158.
21. P. Gilman, *Metals and Materials*, **6**, 1990, 504
22. L. Angers, Y. Chen, M.E. Fine, J.R. Wertman, M.S. Zedalis, "*Alluminium Alloys, Physical and Mechanical Properties*", Vol.I. Editado por E.A. Starke Jr. y T.H. Sanders Jr., Proc. Int. Conf. University of Virginia 1986, 321-327.
23. G.J. Hildeman, M.J. Koczak, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 31. Editado por A.K. Vasudevan y R.D. Doherty, Academic Press 1989, 323-364.
24. N.J.E. Adkins, P.S. Goodwin, P. Tsakirooulos, *Mater. Sci. Eng.*, **9 8**, 1988, 115-117.
25. E.A. Starke, Jr., 6th Int. Conf. on the "*Strength of Metals and Alloys*", Melbourne 1982, Ed. Pergamon Press, 1025 -1035.
26. C.M. Adams, "*Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*". Editado por B.H. Kear, B.C. Giessen and M. Cohen, Elsevier Science 1982, 411-422.
27. J.A. Hawk, W. Ruch, H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminum*

- Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 603-618.
28. E. Bouchaud, L. Kubin, and H. Octor, *Metall. Trans. A*, **22A**, 1991, 1021-1028.
 29. Y.-W. Kim, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 157-180.
 30. D.J. Skinner, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 181-198.
 31. W.E. Frazier, M.J. Koczak, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 573-602.
 32. G. Leroy, J.D. Embury, G. Edward, M.F. Ashby, *Acta Metall.*, **29**, 1981, 1509.
 33. T. Sheppard, M.A. Zaidi, *Metal Sci.*, **18**, 1984, 236-240.
 34. H.C. Rogers, *Trans. AIME*, **218**, 1960, 498-506.
 35. D.J. Skinner, M.S. Zedalis, P. Gilman, *Mater. Sci. Eng.*, **119**, 1989, 81-88.
 36. D. Y. Lee, D.E. Zupon, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 265-282.
 37. H.G.F. Wilsdorf, "*Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*". Editado por Y.-W. Kim y W.M. Griffith, TMS Annual Meeting, Arizona, 1988, 3-31.
 38. J.W. Martin, "*Micromechanisms in Particle Hardened Alloys*", Cambridge, Cambridge University Press, 1980.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se han estudiado las condiciones de solidificación, la microestructura, la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de cinco aleaciones pulvimetalúrgicas de base Al-Cr, obtenidas por atomización centrífuga y consolidadas por extrusión en caliente. El estudio realizado permite llegar a las siguientes conclusiones:

1.- Las partículas de polvo de las cinco aleaciones obtenidas por solidificación rápida muestran tres tipos principales de microestructura: celular, globular y rosetas.

2.- Las partículas de polvo muestran una variación considerable del contenido de cromo respecto al contenido nominal de un 3 %. Existe una clara relación, para las cinco aleaciones estudiadas, entre el contenido de cromo de las partículas y su microestructura: para concentraciones menores de 2 %, la microestructura es de tipo celular; para concentraciones mayores de 2.6 % aparecen en las partículas de polvo intermetálicos primarios. Estos resultados confirman los estudios de Tsakiropoulos y col. que relacionan la microestructura de las aleaciones Al-Cr con el subenfriamiento crítico de nucleación de las fases Al- α y Al₁₃Cr₂.

3.- Se han determinado las regiones de composición-tamaño de partícula, en las que se obtienen microestructuras de tipo roseta o de tipo globular para polvos atomizados de las aleaciones Al-Cr-X (X = Mo, Ni y Si). Para contenidos de cromo superiores a un 4%, independientemente de la aleación y del tamaño de partícula, se obtienen microestructuras de tipo roseta.

4.- Los aleantes estudiados, Mo, Ni y Si, no modifican apreciablemente las regiones de nucleación preferente de las fases Al- α y Al₁₃Cr₂. Sin embargo, en la zona de nucleación preferente de la fase Al₁₃Cr₂, si se encuentra relación entre el tipo de microestructura, globular o rosetas, y el tercer aleante: para contenidos de cromo próximos al 3%, la obtención de microestructuras de tipo globular en partículas de mayor diámetro se favorece al aumentar la cantidad de tercer aleante en el orden: 0.3Mo, 1Ni, 1Si, 3Si y 3Ni.

5.- La formación de microestructuras de tipo globular y de tipo roseta ocurre de igual manera: nucleación primaria de la fase Al₁₃Cr₂ y posterior solidificación de la fase Al- α . En las partículas de tipo globular la nucleación es más abundante, bien por que estas partículas alcanzan un mayor subenfriamiento o bien por la presencia en las mismas de nucleantes que favorecen una nucleación de tipo heterogéneo.

6.- Las temperaturas de extrusión menores de 350°C no provocan cambios microestructurales que afecten negativamente a la resistencia de las aleaciones estudiadas. La extrusión provoca la recristalización del material, proceso en el que el tamaño de grano está relacionado con la fracción de volumen y el tamaño de dispersoide de la fase Al₁₃Cr₂.

7.- Todas las fases dispersas en la matriz de Al- α , para las distintas aleaciones estudiadas, pueden considerarse estables, sin que tengan lugar procesos de crecimiento de precipitados con tratamientos térmicos de hasta 256 h a 300°C.

8.- El límite elástico de las aleaciones estudiadas puede expresarse como la suma

de dos términos. El primer término, que es independiente del mecanismo de refuerzo de Orowan, es similar en todas las aleaciones y puede relacionarse con un mecanismo de refuerzo por frontera de grano. El segundo término es proporcional al valor de la tensión de Orowan originada por las distintas dispersiones presentes en las aleaciones. La constante de proporcionalidad puede considerarse igual en todas las aleaciones y se relaciona, en los ensayos a temperatura ambiente, con la textura de las mismas y, en los ensayos a temperatura elevada, con la efectividad del mecanismo de Orowan.

9.- La contribución al límite elástico a través del mecanismo de refuerzo de Orowan disminuye al aumentar la temperatura de ensayo. A 300°C el límite elástico de las aleaciones estudiadas es independiente de la fracción de volumen y del tamaño de los dispersoides presentes en las distintas aleaciones. La contribución al límite elástico independiente del mecanismo de Orowan se mantiene estable sufriendo una pérdida máxima de un 12% al ensayar a 300°C.

10.- La fractura de las aleaciones es de tipo dúctil, y ocurre mediante el proceso denominado "cavidades en placa" ("void sheet") que se presenta en materiales dúctiles que poseen partículas de segunda fase con dos tamaños diferentes, en este caso, los dispersoides de las fases intermetálicas y las partículas de óxido en las fronteras entre las partículas de polvo.

11.- Los dientes de sierra detectados en las curvas de los ensayos de tracción a temperatura elevada ponen de manifiesto la intervención de un fenómeno de envejecimiento dinámico por deformación, que se considera responsable de la pérdida de ductilidad registrada en toda las aleaciones al elevar la temperatura de ensayo.

12.- El molibdeno entra a formar parte de los precipitados del intermetálico $Al_{13}Cr_2$, que se convierte en $Al_{13}(Cr,Mo)_2$, aumentando de esta forma la fracción de volumen del mismo.

13.- El níquel forma una dispersión de Al_3Ni en la matriz de aluminio que contribuye a aumentar el límite elástico de estas aleaciones a temperatura ambiente. La aleación 3Ni alcanza los objetivos prefijados a temperatura ambiente. Sin embargo, a $300^{\circ}C$, la presencia de la dispersión de Al_3Ni no contribuye en absoluto a mejorar la resistencia de la aleación. Por otra parte, el níquel reduce la ductilidad de las aleaciones de base Al-Cr, provocando una pérdida aguda a $100^{\circ}C$.

14.- El silicio aumenta la ductilidad a temperatura ambiente de las aleaciones de base Al-Cr, pero no impide la pérdida de ductilidad a temperatura elevada. La transformación total del intermetálico $Al_{13}Cr_2$ en $Al_{13}Cr_4Si_4$ con los tratamientos térmicos a $300^{\circ}C$, repercute negativamente en la resistencia de la aleación al ser esta fase menos estable que el $Al_{13}Cr_2$.