

## ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS ALEACIONES FeMnAlCCu

### RESUMEN

Se comparan los resultados de las propiedades estructurales obtenidos por DRX, SEM y microdureza, del sistema de aleaciones  $Fe_xMn_{0.912-x}Al_{0.075}C_{0.01}Cu_{0.003}$  con  $0.50 \leq x \leq 0.75$ , obtenidas por diferentes técnicas: aleamiento mecánico, sinterización, inducción y fundición. Se observa que las muestras consolidadas presentan una fase fcc, con un parámetro de red que concuerda con lo esperado para esta fase y un tamaño de grano que no varía notablemente con el incremento del contenido de Fe. El proceso de sinterización, tal como fue efectuado y a pesar de hacer variaciones en tiempo y temperatura, no es el adecuado para obtener muestras con baja porosidad.

**PALABRAS CLAVES:** Aleamiento mecánico, sinterización, FeMnAlCCu.

### ABSTRACT

*It is compared the results of the structural properties obtained by DRX, SEM and micro hard, of the alloys system  $Fe_xMn_{0.912-x}Al_{0.075}C_{0.01}Cu_{0.003}$  con  $0.50 \leq x \leq 0.75$ , obtained by different techniques such as mechanical alloying, sinterization, induction and melting. It was observed that the alloys consolidated in a fcc phase with a lattice parameter in according with that waited for this phase and a mean grain size nearly constant independent of the Fe content. The sinterization process, in the way as was performed, taking variable time and temperature, was not the adequate one to obtain samples with low porosity.*

**KEYWORDS:** mechanical alloying, sinterization, FeMnAlCCu alloys.

### BEATRIZ CRUZ MUÑOZ

Física, Ph. D.  
Profesora Asistente  
Universidad Tecnológica de Pereira  
bcruz@utp.edu.co

### GERMÁN A. PÉREZ ALCÁZAR

Físico, Ph. D.  
Profesor Titular  
Universidad del Valle  
gperezalcasar@yahoo.com

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde el siglo pasado se han estudiado las aleaciones FeMnAl desordenadas, buscando mejorar sus propiedades mecánicas para posibles aplicaciones tecnológicas debido a su ductilidad. En general estas aleaciones han sido preparadas siguiendo el método de Chakrabarti [1]. Sin embargo, a medida que crece el interés científico por su estudio, se han variado los métodos de preparación y además se le han adicionando algunos aleantes [2-6]. Esto con el fin de estabilizar la fase austenítica que, como es sabido, confiere a la aleación propiedades mecánicas óptimas, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura. Esta es la razón por la cual se adicionó 1 % at. de C y 0.3 % at. Cu. El primero de acuerdo a trabajos previos que reportan mejora en la microdureza de las muestras y el segundo con el objetivo de obtener el mismo efecto que produce en los aceros autopasivables o corten [7], como es el de mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

El propósito de este trabajo es comparar los resultados experimentales de las propiedades estructurales de la serie  $Fe_xMn_{0.912-x}Al_{0.075}C_{0.01}Cu_{0.003}$  con  $0.50 \leq x \leq 0.75$ , obtenidos al variar las técnicas de preparación de las muestras: aleamiento mecánico, sinterización, inducción y fundición.

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Procedimiento Experimental

Las muestras se prepararon mezclando elementos de alta pureza (99.9%) de Fe, Mn, Al, C y Cu de acuerdo a la estequiometría específica. Estos fueron mecánicamente aleados (MA) en un molino planetario (Pulverisette 5) con bolas y jarras de acero cromado inoxidable a una velocidad de rotación de 280 rev/min. Las jarras fueron cerradas herméticamente despresurizando hasta  $5 \times 10^{-2}$  mbar, con el polvo y las bolas adentro. Se utilizó una razón de masa de bolas a masa de polvos (BM/PM) 4:1 con tiempo de molienda de 10 horas y 12:1 con 22 horas y bolas de 2 cm de diámetro para ambos casos. Para ser compactados y posteriormente sinterizados se seleccionó el polvo con tamaño de partícula menor de 53  $\mu$ m. Esto se realizó tamizando los polvos por una serie de tamices agitándolos durante 15 minutos. Pastillas de 0.24 cm de altura y 1.22 cm de diámetro fueron sinterizadas en un horno tubular, usando un tubo de alúmina con flujo de 0.5 lit/min de  $H_2$  de ultra alta pureza. Las temperaturas de sinterización fueron 900, 1000, 1100 y 1200 °C durante 2 horas. Para cada caso se prepararon 3 pastillas para mejorar la estadística en las diferentes medidas

realizadas. Dejando constante la temperatura a 1200 °C se varió el tiempo a 4, 12 y 48 horas.

La misma serie de muestras se preparó por fundición con las mismas condiciones iniciales (polvos de alta pureza, etc.).

Difractogramas de rayos X (DRX) fueron tomados de las diferentes muestras, utilizando un difractómetro Rigaku usando la línea Cu-K $\alpha$ . Los picos fueron ajustados utilizando lorentzianas para obtener el parámetro de red y el tamaño de grano. Este último fue calculado empleando la fórmula de Scherrer [8]. También se hizo análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL.

## 2.2 Resultados experimentales y análisis

Los patrones de DRX de las muestras aleadas mecánicamente (AM) durante 10 horas y relación 4:1 revelan que los polvos no se han aleado completamente. Así para la muestra con 50 % at. de Fe se observa el pico (300) del  $\alpha$ -Mn, los picos (110), (200) y (211) de la aleación Al-Fe y todos los picos de una fase ternaria fcc. La presencia del pico  $\alpha$ -Mn es una consecuencia del alto contenido de Mn, de la baja relación BM/PM y del bajo tiempo de molienda. En las otras muestras de la serie se observa la coexistencia de la fase fcc y Al-Fe. Mientras que para las muestras aleadas durante 22 horas y relación 12:1 los difractogramas permiten observar que la serie de muestras presentan una estructura fcc [9], que de acuerdo a la literatura se concluye que las muestras están completamente aleadas [1]. Para explicar esta diferencia se debe tener en cuenta que el AM de polvos elementales es un proceso competitivo entre fractura y fundición en frío de las partículas, lo que genera un proceso de difusión de los átomos. Por lo tanto, mayor relación BM/PM y tiempo de molienda ayudan a que el proceso de aleamiento sea más eficiente.

En la Figura 1 se presenta el tamaño de cristalito obtenido como función del contenido de Fe, para la relación 12:1 con 22 horas de molienda, y para 4:1 con 10 horas. Se puede observar que el tamaño de cristalito permanece casi constante para las muestras aleadas completamente a 22 horas. Mientras que para las muestras bifásicas, parece que con el aumento en el contenido de Fe tienden a un mismo valor tanto para la fase fcc como para la bcc. Podría postularse que existe una competencia entre los cristalitos de cada fase, y cómo al aumentar el contenido de Fe, la fase predominante, que es la fcc, compite prácticamente en igual proporción con la otra fase que es la bcc haciendo con que el tamaño de cristalito tienda a ser el mismo. El valor promedio para la relación 12:1 es  $(216 \pm 20)$  Å para todas las composiciones. Mientras que para 4:1 entre 50 y 70 % at. Fe es de  $(180 \pm 20)$  Å en la fase fcc y  $(114 \pm 20)$  Å en la fase bcc. Sin embargo se observa que éste parámetro tiende al mismo valor de  $(130 \pm 10)$  Å, para las dos fases, cuando el contenido de Fe es de 75 % at. Fe. En la Figura 2 se presenta el parámetro de red en función del

contenido de Fe. Se puede concluir de esta figura, que este parámetro es prácticamente constante independiente de la concentración de Fe y de las condiciones de molienda tanto para la estructura fcc como para la bcc.

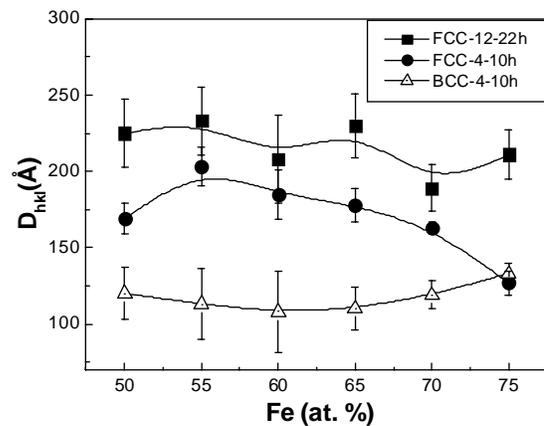


Figura 1. Tamaño de cristalito en función del contenido de Fe, para los polvos aleados mecánicamente con una relación BM/PM 12:1 y un tiempo de 22 horas, y BM/PM 4:1 y tiempo 10 horas de molienda.

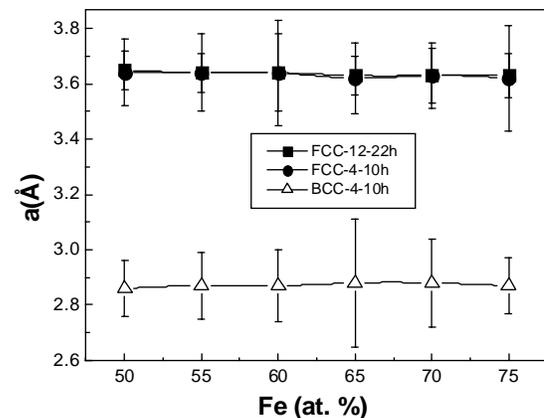


Figura 2. Parámetro de red en función del contenido de Fe, para los polvos aleados mecánicamente con una relación BM/PM 12:1 y un tiempo de 22 horas, y BM/PM 4:1 y tiempo 10 horas de molienda.

Los polvos de las muestras con 50 y 75 % at. Fe, obtenidos de la relación 4:1 y 10 horas de molienda, por no estar completamente aleados, fueron compactados y sinterizados durante 2 horas a 900, 1000, 1100 y 1200 °C. Los difractogramas fueron tomados después de pulir la superficie de las muestras a brillo de espejo. Los espectros de DRX para las aleaciones con 50 % at. Fe se presentan en la Figura 3. Se puede observar que sólo la fase fcc correspondiente a la aleación está presente, esto significa que cortos tiempos de tratamiento térmico y temperaturas desde 900 °C, son suficientes para que los polvos que presentaban una estructura bifásica fcc y bcc, se estabilizaran en una sola fase fcc. El parámetro de red calculado a partir del ajuste de los diferentes picos de difracción para cada temperatura se presenta en la Figura 4. Se puede observar que su valor es  $(3.64 \pm 0.05)$  Å, el

cual es el mismo valor encontrado para polvos completamente aleados y para muestras fundidas [10, 11]. Esto es un indicio que la fase de la aleación se ha consolidado. Las muestras con 75 % at. Fe también presentan picos de difracción correspondientes a la fase fcc. (No se presentan espectros)

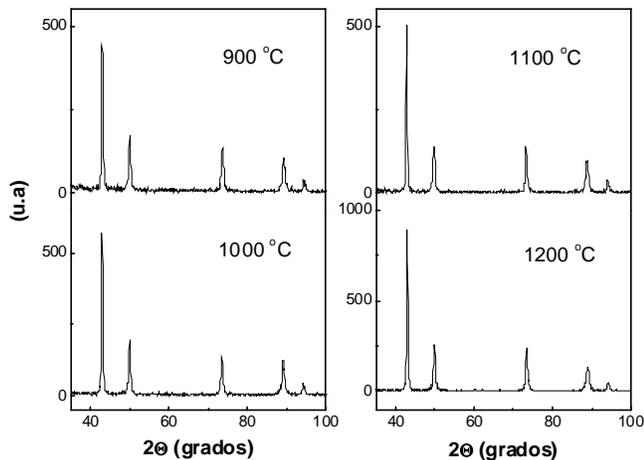


Figura 3. Espectros de DRX de las muestras con 50 % at. de Fe sinterizadas durante 2 horas.

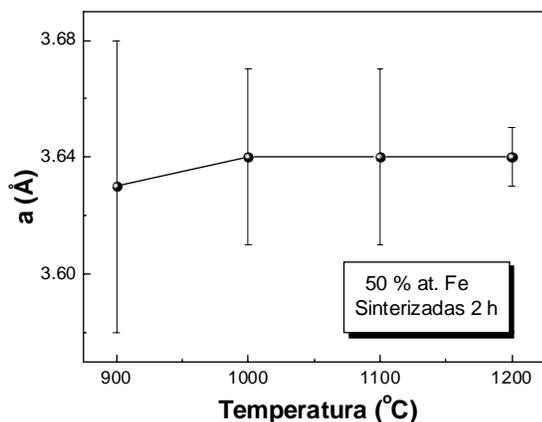


Figura 4. Parámetro de red de las muestras con 50 % at. Fe sinterizadas durante 2 horas.

Para analizar el efecto del tiempo sobre la superficie de las muestras una vez aleadas completamente, se dejó constante la temperatura a 1200 °C y se varió este en 4, 12 y 48 horas. Se tomaron difractogramas de las muestras sin ser sometidas a ningún proceso adicional después de salir del horno, que se presentan en la Figura 5 junto con los espectros de energía superficial, para las muestras con 50 % at. Fe. Se puede observar en la Figura 5(a) que para 4 horas de sinterización sólo se encuentran los picos de difracción asociados con la estructura fcc. Pero los espectros con 12 y 48 horas presentan adicionalmente picos que corresponden una estructura de oxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) ó  $\alpha$ -alúmina. Estos resultados permiten concluir que las muestras sufren un proceso de oxidación para largos tiempos de sinterización. Lo anterior se comprobó por medio de espectros de energía, tomados

con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS), los cuales se presentan en la Figura 5 (b). Se pueden observar picos asociados con aluminio, hierro y manganeso. Sin embargo en los tres espectros se observa

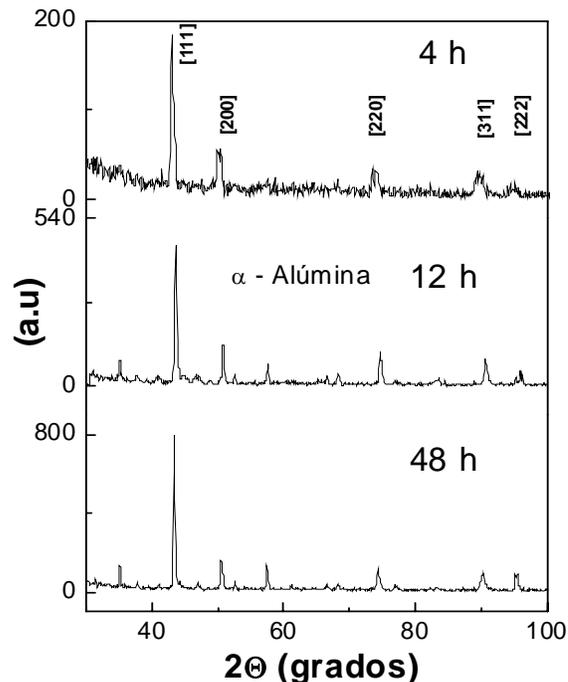


Figura 5(a). Espectros de DRX para las muestras con 50 % at. Fe, después de sinterizadas a diferentes tiempos. Su superficie no ha sufrido ningún tratamiento después de salir del horno.

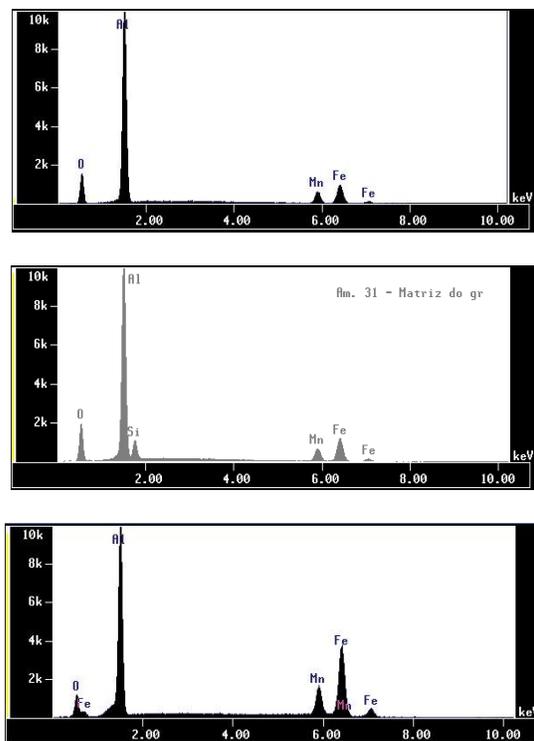


Figura 5(b). Espectros de energía superficial para las muestras con 50 % at. Fe, después de sinterizadas a 4, 12 y 48 horas

respectivamente. Su superficie no ha sufrido ningún tratamiento después de salir del horno.

la presencia de un nuevo elemento, el oxígeno. La presencia de oxígeno en la superficie, a pesar del flujo de alta pureza de  $H_2$ , puede ser atribuido al aire atrapado en los poros de las pastillas compactadas. Este oxígeno, así como los átomos de Al, se difunden a la superficie por efectos térmicos para producir una capa pasiva de alúmina. Es importante observar que en el difratograma a 4 horas no se observa la presencia de oxidación lo que nos sugiere que su porcentaje es pequeño (<2%), por lo tanto no es detectado por esta técnica.

Resultados similares se obtuvieron para las muestras con 75% at. Fe pero en este caso para la muestra con 48 horas de tratamiento presentan unos picos adicionales de la fase bcc siendo predominantes. El espectro se presenta en la Figura 6. Este comportamiento puede ser explicado recordando que el tratamiento térmico trata de llevar al sistema a la(s) fase(s) estable(s) de 1200 °C. En el presente caso se partió de polvos MA, los cuales presentaban las dos fases fcc y bcc que son las fases estables a temperatura ambiente. Cuando se compactan y sinterizan a 1200 °C a bajos tiempos, se estabiliza la fase fcc que es la fase esperada para temperaturas cercanas a 1000 °C, de acuerdo con el diagrama de fase de Chakrabarti [1] para estas aleaciones. Con el posterior aumento del tiempo de sinterización se estabilizan las fases fcc y bcc, mostrando que la primera disminuye. De acuerdo a la literatura la fase fcc presenta su mayor estabilidad en la región de 1000 °C. A mayores y menores temperaturas ella disminuye, aumentando la estabilidad de la fase bcc [12].

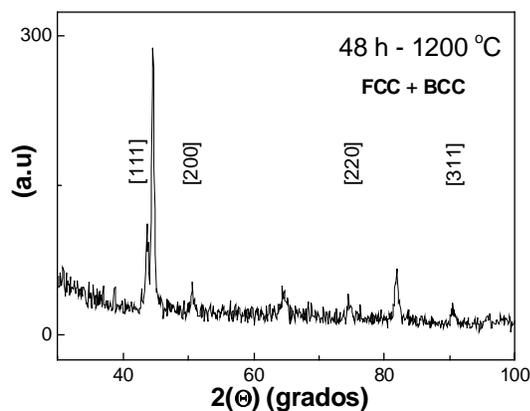
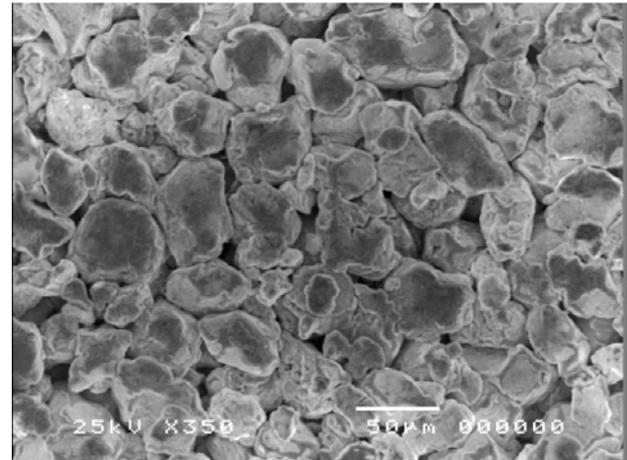


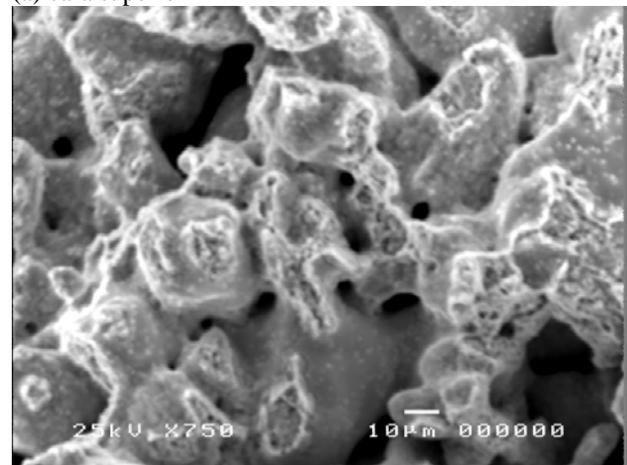
Figura 6. Patrón de DRX de la superficie pulida para la muestra con 75 % at Fe sinterizada a 1200 °C durante 48 horas.

Con el fin de observar la morfología superficial de las muestras después del proceso de sinterización, se utilizó la técnica SEM para tomar fotos de la parte central de la cara superior de algunas muestras, tal como salieron del horno después de 2 horas de sinterización a las diferentes temperaturas. En la Figura 7 (a) se presenta la foto para la muestra a 1200 °C, se observa que las partículas continúan estando claramente definidas de modo que en

la superficie no se evidencia manifestación del inicio del proceso de sinterización. En la Figura 7 (b) se presenta la micrografía de la superficie fracturada (corte transversal) para la misma muestra, y se evidencia los enlaces interparticulares. Es de anotar que para la muestra con 900 °C las partículas están prácticamente en el estado inicial de compactación.



(a) cara superior



(b) corte transversal

Figura 7 Micrografía SEM a 25 kV y 750 aumentos para la muestra con 50 % at. Fe, después de sinterizada durante 2 horas a 1200 °C, (a) cara superior, (b) corte transversal

Se realizó microscopía óptica de las diferentes muestras sinterizadas, sin embargo debido a su alta porosidad, no fue posible realizar ataque químico para analizar los diferentes parámetros, como forma de las fronteras de grano, tamaño, etc. Se pudo observar como disminuye la porosidad al aumentar la temperatura en la cara superior, disminución que es más drástica en el corte transversal. Esta diferencia se explica debido que la presión de compactación fue uniaxial en la dirección perpendicular a la cara superior, y los resultados evidencian que la distribución de densidad no fue totalmente uniforme en ambas direcciones (a pesar del intento que se hizo de tener una pequeña relación Longitud/Diámetro) y se

presentó mayor densificación en la dirección paralela a la cual fue aplicada la presión.

La serie de muestras fabricadas en un horno de inducción presenta el mismo comportamiento estructural que las muestras obtenidas por los métodos anteriores en los cuales está consolidada la aleación, es decir todas presentan la fase fcc, con un parámetro de red de  $(3.63 \pm 0.02)$  Å. Al realizar un ataque químico con nital al 10 % se pueden observar fronteras de grano bien demarcadas correspondientes a estructuras de tipo austeníticas, lo cual está de acuerdo con los resultados de DRX. Es de anotar que la superficie de las muestras no presenta porosidad al ser observada en un microscopio óptico, lo cual es importante si se piensa en su posible aplicación. También se hicieron ensayos de microdureza (DPH) obteniéndose un valor promedio para la serie de muestras de  $(142.0 \pm 0.5)$  DPH, permitiéndolas clasificar como muestras con baja dureza.

Esta serie de muestras pero con contenido de 0.002 y 0.004 % at. Cu también fue fabricada utilizando un horno a arco y posteriormente sometióndolas a un tratamiento térmico durante 1 semana a 1000 °C, siguiendo el proceso sugerido por Chakrabarti que es quien obtuvo el diagrama de fase para las aleaciones FeMnAl. Los resultados se publicaron en [13] y son prácticamente los mismos que los obtenidos para las muestras fabricadas por inducción y sinterización, sin embargo también presentan problemas de porosidad, no tan notable como el caso de las muestras sometidas a tratamiento térmico, por lo que fue posible realizar ataque químico y tomar microdureza. Pero dicha porosidad si dificultaría su posible aplicación tecnológica.

### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las cuatro técnicas de preparación de la serie de muestras permiten que se consolide la fase de la aleación. En el caso de la fundición e inducción esta se consigue directamente, mientras que por aleamiento mecánico es necesario variar algunos parámetros de la molienda. Utilizando polvos MA se pueden compactar y sinterizar a bajas temperaturas y cortos tiempos, obteniéndose los mismos resultados que por las otras técnicas.

En el desarrollo de la sinterización se observó que el proceso de compactación uniaxial no fue el más apropiado, debido a que la densificación no fue uniforme.

A pesar que el proceso de aleamiento mecánico, compactación y sinterización, es el más adecuado para producir muestras en serie, en este caso no funcionó. Se deben cambiar algunos parámetros para garantizar la producción de probetas con menos porosidad y poder realizar un estudio de sus propiedades mecánicas. Pues

por la estequiometría utilizada se espera que sean adecuadas para aplicaciones tecnológicas.

Por otro lado, se puede pensar en aprovechar la porosidad obtenida en este trabajo, y hacer un estudio detallado de esta para aplicaciones como filtros autolubricados, por ejemplo.

### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. J. CHAKRAVARTI, Metallurgical Trans. B 8 (1977) 121.
- [2] RODRÍGUEZ, Victor F. Estudio de las propiedades mecánicas, estructurales y magnéticas de las aleaciones FeMnAlC, Tesis de Maestría, Universidad del Valle, 1996
- [3] C. J. ALTSTETTER, A.P. BENTLEY, J.W. FOURIE and A.N. KIRKBRIDE, Mat. Sci and Engin. 82 (1986) 13
- [4] M. M. RICO CASTRO, M. H. MEDINA AND G. A. PÉREZ ALCÁZAR, Hyp. Int. 128 (2000) 503
- [5] R. RODRIGUEZ and G. A. PEREZ ALCAZAR, Phys. Stat. Sol. (b) 220 (2000) 441
- [6] J.F.VALEDERRUTEN, G. A. PÉREZ ALCÁZAR and L. CIVALE, Journal of Materials Science 39 (2004) 5445
- [7] MARCO SANZ, J. F., "Estudio de la corrosión de aceros autopasivables mediante espectroscopía Mössbauer y otras técnicas de análisis superficial", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, 1989
- [8] CULLITY, B. D. , Elements of X- Ray Diffraction, Adisson -Wesley Pub. Co., 1967
- [9] G. A. PEREZ ALCAZAR, C. GONZALEZ and B. CRUZ, hyperfine Interactions 148/149, (2003) 295
- [10] AGUDELO, A. C.: Comportamiento frente a la corrosión por SO<sub>2</sub> de aleaciones FeMnAlC, recubrimientos TiN sobre Fe y aceros modificados superficialmente por irradiación láser, Tesis doctoral Universidad del Valle, 1997
- [11] B. CRUZ, G. A. PÉREZ ALCAZAR and Y. AGUILAR, Hyp. Int. (c) 4 (1999) 115
- [12] RIVLIN, Int. Met. Rev. 28 (6) (1983)
- [13] B. CRUZ, G. A. PÉREZ ALCÁZAR and Y. AGUILAR ,Hyperfine Interactions (c) 4 (1999) 115