

ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES ESTRUCTURALES PRODUCIDAS POR EL PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA EN EL SISTEMA Fe-Al

L. D'ANGELO¹, GONZÁLEZ², J. OCHOA², L D'ONOFRIO³

¹Departamento de Mecánica, UNEXPO, Luis Caballero Mejías, Charallave, Venezuela

²Laboratorio de Materiales, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas 1020, Venezuela

³Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Caracas, Venezuela

Recibido: septiembre de 2004

Recibido en forma final revisado: mayo de 2006

RESUMEN

El proceso de aleación mecánica se presenta como alternativa para producir aleaciones nanofásicas. Los mecanismos de transformación que se producen durante el proceso de molienda que promueven las transformaciones de fases que ocurren cuando se procesan los polvos elementales de constituyentes de compuestos intermetálicos, aún no están bien definidos. En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo entre dos composiciones diferentes para el sistema Fe-Al, Fe25% atAl y Fe50% atAl, que corresponden al intervalo de formación de los intermetálicos Fe₃Al y FeAl respectivamente. Se utilizaron polvos de hierro y aluminio de alta pureza y se realizaron moliendas en intervalos de tiempo de 1 a 50 horas. Las variaciones estructurales fueron seguidas por difracción de rayos-X (DRX) aplicando la ecuación de Scherrer, modelo de Williamson Hall y cálculos de las variaciones en el parámetro reticular del hierro empleando la ley de Bragg. Se complementa la caracterización con estudios de Espectroscopía Mössbauer, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Los resultados obtenidos en este trabajo permiten determinar como la formación de la solución sólida de Fe(Al) se puede asociar a la deformación que experimenta la red cristalina del hierro durante la molienda, y a la difusión de los átomos de aluminio dentro de su estructura. El aumento en la deformación es notoriamente más acentuado en la mezcla con mayor concentración de aluminio.

Palabras claves: Aleación, Molienda, DRX, Fe, Al

STUDY OF STRUCTURAL TRANSFORMATIONS PRODUCED BY THE PROCESS OF MECHANICAL ALLOY IN THE Fe-Al SYSTEM

ABSTRACT

The process of Mechanical Alloy is presented as an alternative for the production of nanophase alloys. The transformation mechanisms that take place during the milling process that promote the phase transformations that occur when the elementary powders of the constituents of intermetallic compounds are processed are not well defined. In the present work, a comparative study of two different compositions of the Fe-Al system is carried out. We have taken the compositions Fe25% atAl and Fe50% atAl that correspond to the interval of the formation of the intermetallics Fe₃Al and FeAl, respectively. Iron and aluminum powders of high purity and milling time intervals from 1 to 50 hours were used. The observed structural variations were considered by the following methods: X-ray diffraction (XRD) applying the Scherrer equation, Williamson Hall model and calculations of the variations of the reticular parameter of iron using the Bragg law. As a complement, we made a further characterization by Mössbauer spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results obtained in this work allow us to determine that the formation of the Fe(Al) solid solution can be associated with the deformation of the lattice parameter of iron during milling and with the diffusion of the aluminum atoms inside the iron structure. The rise in deformation is notably accentuated in the mixture with the greater aluminum concentration.

Keywords: Alloy, Ball Milling, XRD, Fe, Al

INTRODUCCIÓN

En el sistema Fe-Al, los intermetálicos FeAl y Fe₃Al han sido tema de interés debido a sus características de alta resistencia a la corrosión, baja densidad, buen comportamiento mecánico a altas temperaturas, a pesar de

la limitación de su baja ductilidad a temperatura ambiente. Se ha propuesto que una forma de mejorar sus propiedades mecánicas es utilizándolos en forma de intermetálicos nanocristalinos. El proceso de aleación mecánica, utilizado para la obtención de materiales nanofásicos, es un método sencillo, económico y de fácil escalamiento industrial. En

dicho proceso de aleación mecánica se involucran dos efectos importantes: disminución del tamaño de partículas y formación de aleaciones; estos efectos son causados durante el proceso de molienda por los impactos sucesivos de las esferas con las partículas de los polvos procesados. H.J. Fecht y *colab.* (1990) proponen como mecanismo para la disminución del tamaño de partículas, la generación y apilamiento de dislocaciones producidas por la deformación sucesiva durante la molienda. Con el aumento de defectos, los límites de grano de ángulo pequeño se convierten en una gran zona intergranular, promoviendo la formación de pequeños granos equiaxiales. Esta nueva configuración estructural es la base para pensar en una posible variación de las propiedades físicas de los materiales nanofásicos cuando estos se comparan con los materiales con granos micrométricos (G.W. Nieman y *colab.*, 1991 y C. Suryanarayana y F.H. Froes 1992).

Ma E. y Atzmon (1995) describen tres posibles mecanismos de formación de una aleación con el proceso de molienda:

1- Formación de fases metaestables, donde se conforma un sistema similar a la del par de difusión de capas delgadas.

2- Formación de una nueva fase por reacción de interdifusión sin que exista una etapa de formación de fases en equilibrio estable/metaestable.

3- Reacciones auto-sostenidas, donde se produce un cambio violento de fase en la molienda de elementos que forman compuestos con alto calor de formación exotérmico. Los mecanismos de formación de una aleación siguen siendo temas de investigación.

La caracterización de materiales nanocristalinos por técnicas convencionales de difracción de RX es compleja debido a que el ancho del pico de difracción se ve afectado por el tamaño de las partículas y por la deformación causada durante la molienda, (S. Enzo 1988).

El aumento en el ancho del pico de difracción es debido a factores instrumentales y a las condiciones de la muestra. Las condiciones del equipo determinan el llamado ancho instrumental, lo cual implica que estando en presencia de un cristal perfecto, existe una gama de longitudes de onda en un entorno pequeño al ángulo considerado, observándose una distribución gaussiana de intensidades a su alrededor. Este ancho siempre debe ser estimado cuando se quiere determinar aspectos cuantitativos en el análisis del ancho de los picos de difracción y es calculado con el uso de una muestra patrón.

Las condiciones de la muestra afectan la dispersión de la

longitud de onda por dos efectos importantes, el tamaño de los cristales y los defectos estructurales. El efecto del tamaño de los cristales determina el grado de interferencia de los haces difractados, y en el caso de cristales muy pequeños no existe interferencia total, existiendo una distribución de intensidades que se traduce en un aumento considerable del ancho del pico de difracción acompañado de una disminución de la intensidad, (Harold, Leroy 1954). Las imperfecciones del cristal, donde existen átomos desplazados de su posición original, causan dispersión del haz difractado ya que los defectos en la estructura cristalina crean variaciones en la distancia interplanar afectando el ancho del pico de difracción.

En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo de la formación de aleación por el proceso de aleación mecánica en el sistema Fe-Al. Las composiciones Fe25% atAl y Fe50% atAl corresponden al intervalo de formación de los intermetálicos Fe₃Al y FeAl, respectivamente. La comparación está fundamentada en la deformación causada por los efectos de la molienda, la disminución del tamaño de partículas y el tiempo necesario para la formación de la aleación, basados en la aplicación del Modelo de Williamson Hall, Ecuación de Scherrer y Espectroscopía Mössbauer.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se utilizaron polvos de hierro y aluminio de alta pureza con tamaño de partículas de 4,5 y 12 μ m, respectivamente. La homogeneización de la mezcla fue realizada en una Túrbita WAV durante una hora. La molienda se efectuó en un molino vibratorio SPEX 800, con una relación entre peso de las esferas de acero y polvos (RBP) de 8:1, en atmósfera de nitrógeno. Se realizaron moliendas en intervalos de tiempo de 1, 3, 5, 10, 20, 30 y 50 horas.

Los estudios por DRX se realizaron en un Difractómetro Siemens 5005 usando CuK α (filtro de Níquel) a 40 KeV y 20mA. El análisis de las variaciones estructurales en cada tiempo de molienda se basó en la identificación de las fases presentes, determinación del tamaño de partículas mediante la ecuación de Scherrer, análisis de la deformación y tamaño de partículas aplicando el modelo de Williamson Hall (1953). Aplicando la ley de Bragg se realizó el cálculo de las variaciones en el parámetro reticular del hierro utilizando la reflexión correspondiente al plano (110). Se complementó la caracterización con estudios por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Los estudios de MEB fueron realizados en las partículas de polvos que fueron embutidas en resina y luego pulidas mecánicamente para observar la evolución morfológica

durante la molienda. Se utilizó un Microscopio de Barrido Phillips XL30 con EDAX 4. Para la observación por MET se utilizó un microscopio electrónico Philips CM 12 operando a 120 kV. Los espectros Mössbauer fueron realizados a temperatura ambiente en un espectrómetro en modo simétrico triangular con geometría de transmisión utilizando una fuente de Co^{57} en Rh (los desplazamientos isoméricos se dan respecto al hierro metálico). Los espectros fueron ajustados mediante mínimos cuadrados, tomando como parámetros: (DI) desplazamiento isomérico, (QS) acoplamiento cuadrupolar eléctrico (AG) ancho de línea a media altura y (CH) campo magnético hiperfino.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas obtenidos en los diferentes tiempos de molienda, para las dos composiciones, son mostrados en las figuras 1 y 2. Se puede observar en forma general el aumento del ancho de los picos de difracción con el tiempo de molienda. También es evidente la disminución de las reflexiones propias del aluminio que desaparecen después de 20 horas de molienda para la composición Fe25%atAl, y en solo 5 horas de molienda para la composición Fe50%atAl. Esto evidencia que la formación de aleación es más acelerada en la composición con mayor porcentaje de aluminio.

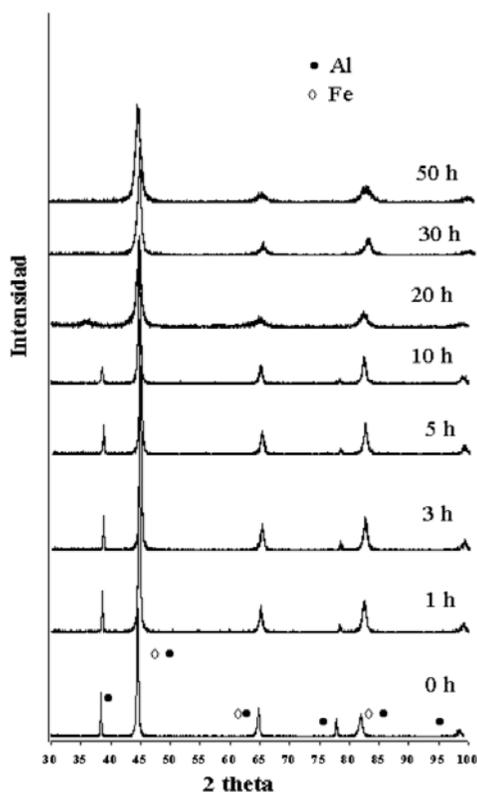


Figura 1. Difractograma de RX correspondiente a los diferentes tiempos de molienda para la mezcla de Fe 25% atAl

También se observa un desplazamiento de los picos de reflexión del hierro hacia valores de ángulos menores. Este desplazamiento es mayor en la composición Fe50%atAl. Resultados similares han sido reportados por Enzo y *colab.* (1996), y Cardellini y *colab.*(1998).

En vista de que el tamaño de partículas y los defectos producidos por la deformación durante la molienda contribuyeron al ensanchamiento de los picos de difracción, era importante cuantificar esta contribución en forma separada.

El modelo de Williamson Hall establece que el ancho integral del pico de difracción (β) puede ser separado en dos componentes, una correspondiente al tamaño de partículas y otra a su deformación estructural, ambas en función del ángulo de difracción (θ).

$$\beta = \frac{0,9\lambda}{d \cos \theta_{(hkl)}} + \eta \tan \theta_{(hkl)}$$

Esto puede simplificarse, como expresión 1

$$\beta \cos \theta_{(hkl)} = \frac{0,9\lambda}{d} + \eta \sin \theta_{(hkl)}$$

En esta expresión lineal, la pendiente (η) representa la deformación y el corte con el eje es proporcional al inverso del tamaño de partículas (d).

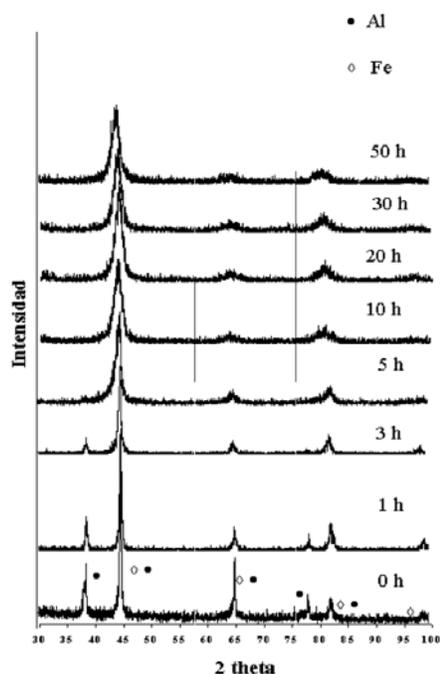


Figura 2. Difractograma de RX correspondiente a los diferentes tiempos de molienda para la mezcla de Fe 50% atAl

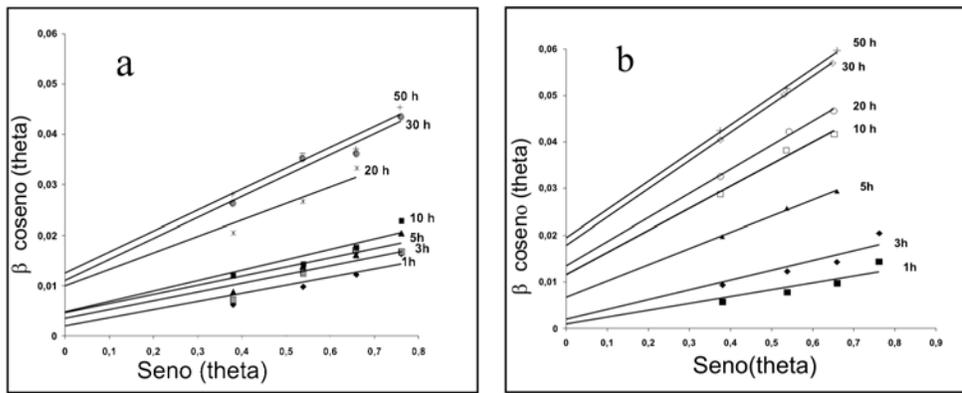


Figura 3. Relación entre el ancho integral del pico de difracción (β) y ángulo de difracción (θ) para diferentes tiempos de molida según Modelo de Williamson Hall.
a) Fe 25% at Al b) Fe 50% at Al

Las gráficas de la figura 3 muestran los resultados de la aplicación del modelo de Williamson Hall a los datos experimentales de difracción de RX para la molida de las dos composiciones estudiadas, donde se destaca el aumento de la pendiente con el tiempo de molida. Este resultado es similar a los reportados por B. Lönnberg, (1994) en la molida de polvos para obtener Si_3N_4 . Este aumento de pendiente representa el aumento en la deformación con el tiempo de molida, observándose mayor pendiente en la Fe50%Al.

Existe una relación directa entre el aumento de la deformación con la desaparición de las reflexiones características del aluminio. Por otra lado, a medida que estas reflexiones disminuyen, se observa un marcado aumento del parámetro reticular del hierro para la composición de 50% at Al, como se observa en las figuras 4 y 5, donde se muestran las variaciones en la deformación y parámetro reticular del hierro con el tiempo de molida. Sin embargo, en lo que respecta a la disminución del tamaño de partículas, existe cierta discrepancia entre los valores obtenidos por la ecuación de Scherrer y los obtenidos por el modelo de Williamson Hall, lo cual puede ser explicado debido a que en la ecuación de Scherrer solo se estima el efecto del tamaño de partículas. Además existen limitaciones propias del modelo que es importante destacar como que en los primeros tiempos de molida las partículas conforman aglomerados con estructura laminar, como se muestra en la imágenes de MEB, (vea figura 9). En general, cuando se grafican estos valores en función del tiempo de molida, la disminución de tamaño de partículas es mayor en los primeros tiempos de molida y tiende a mantenerse constante después de 30 horas. Esta tendencia es la misma para ambas composiciones, como se muestra en la figura 6, donde se observan los gráficos correspondientes a la variación del tamaño de partículas con el tiempo de molida para las dos composiciones estudiadas según a) Modelo de Williamson Hall y b) Ecuación de

Scherrer. Los valores calculados son resumidos en las tablas 1 y 2. Esto fue comprobado por MET, como puede ser notado en las imágenes de campo claro de la figuras 7 y 8, donde se observan tamaño promedio de grano de 7 nm para ambas composiciones.

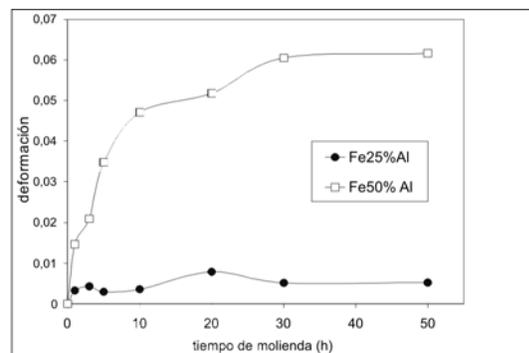


Figura 4. Deformación de las partículas en función del tiempo de molida según Modelo de Williamson Hall.

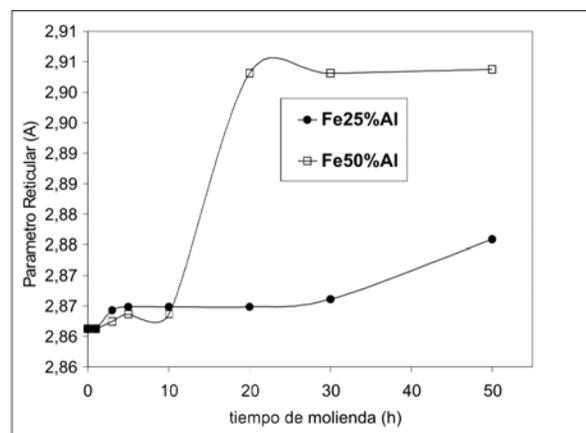


Figura 5. Variación del parámetro reticular del hierro en función del tiempo de molida según Modelo de Williamson Hall.

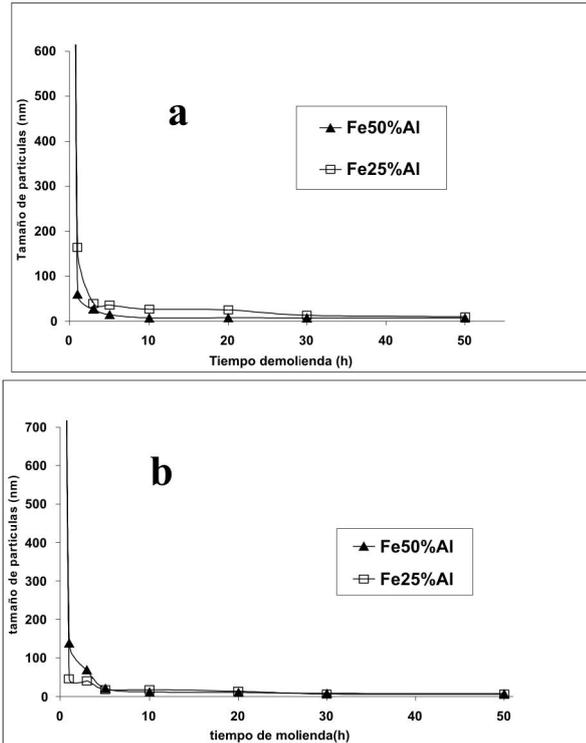


Figura 6. Variación del tamaño de las partículas con el tiempo de molienda para las dos composiciones estudiadas según: a) Ecuación de Scherrer y b) Modelo de Williamson Hall.

Tabla 1. Resultados obtenidos aplicando la ecuación de Scherrer y Modelo de Williamson Hall para diferentes tiempos de molienda de Fe25%atAl

tiempo de molienda (h)	Modelo Williamson Hall				Scherrer	
	Relación lineal		Tamaño (nm)	deformación	Tempo(h)	tamaño (nm)
	pendiente	corte				
					0	4500,00
1	0,015	0,001	138,60	0,015	1	60,11
3	0,021	0,002	69,30	0,021	3	26,75
5	0,035	0,0067	20,68	0,035	5	14,31
10	0,047	0,0117	11,84	0,047	10	7,44
20	0,052	0,0134	10,34	0,052	20	7,49
30	0,061	0,0178	7,78	0,061	30	7,15
50	0,062	0,0188	7,37	0,062	50	7,15

Tabla 2. Resultados obtenidos aplicando la ecuación de Scherrer y Modelo de Williamson Hall para diferentes tiempos de molienda de Fe50%atAl

tiempo de molienda (h)	Modelo Williamson Hall				Scherrer	
	Relación lineal		Tamaño (nm)	deformación	Tempo(h)	tamaño (nm)
	pendiente	corte				
					0	4500,00
1	0,003	0,003	46,20	0,003	1	164,00
3	0,004	0,0034	40,76	0,004	3	39,23
5	0,003	0,0078	17,77	0,003	5	35,68
10	0,004	0,009	15,40	0,004	10	26,55
20	0,008	0,0101	13,72	0,008	20	25,37
30	0,005	0,0222	6,24	0,005	30	13,19
50	0,005	0,0235	5,90	0,005	50	9,97

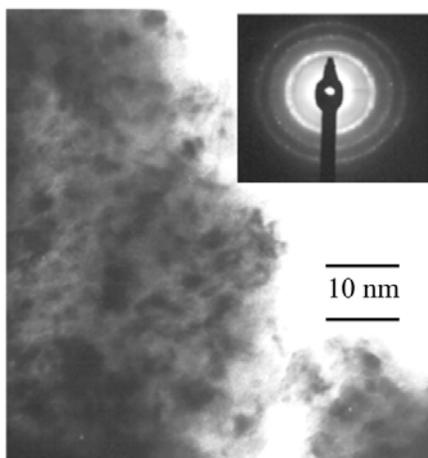


Figura 7. Imagen de campo claro por MET de Fe25% at Al después de 50h. de molienda

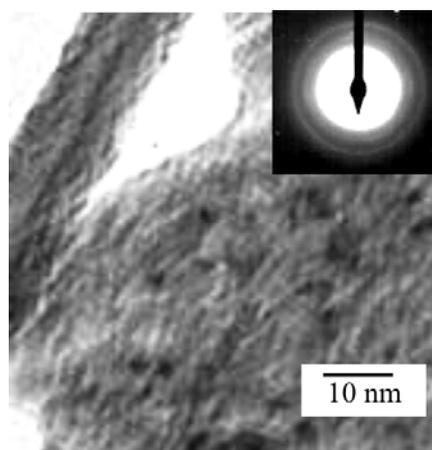


Figura 8. Imagen de campo claro por MET de Fe50% at Al después de 50h. de molienda

La figura 9 muestra los resultados obtenidos mediante la observación por MEB de los polvos procesados en la primera hora de molienda y revelan una estructura laminar típica. También se aprecia como la estructura laminar es más fina en la composición de mayor porcentaje de aluminio, donde el proceso de aleación ocurre en menos tiempo según la observación de los resultados de DRX. A medida que

aumenta el tiempo de molienda se aprecia la homogeneidad en las partículas, como se observa en la figura 10, pero es posible encontrar partículas aisladas de Fe y Al después de 5 horas de molienda en la muestra correspondiente a la mezcla de 25% atAl, mientras hay partículas muy homogéneas para la otra composición, lo cual se puede observar en la figura 11.

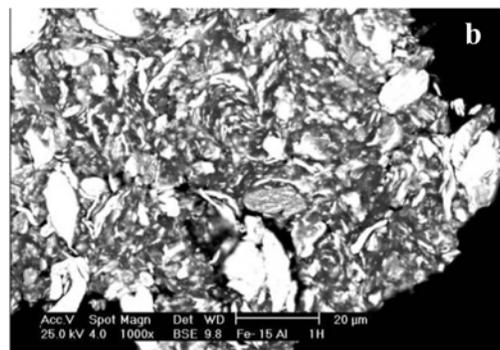
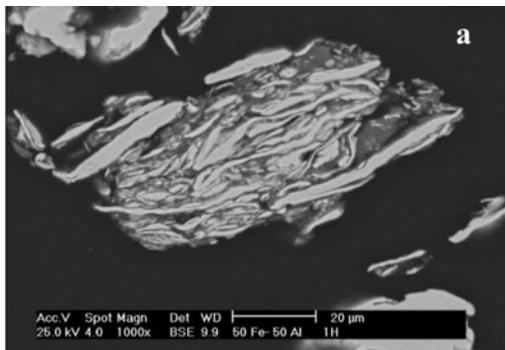


Figura 9. Imágenes de electrones retrodispersados de las mezclas procesadas en 1 hora de molienda para a) Fe50 % atAl y b) Fe25 % atAl .

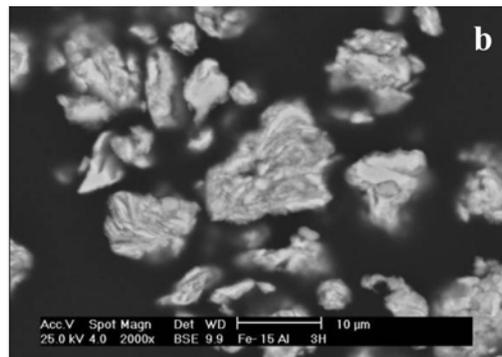
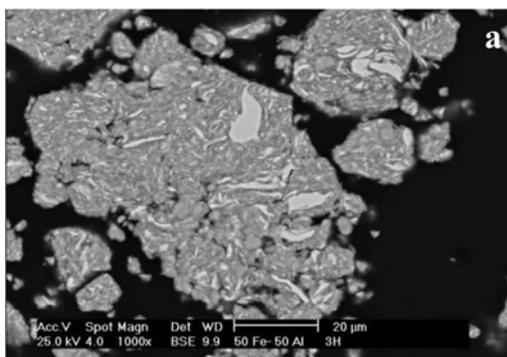


Figura 10. Imágenes de electrones retrodispersados de las mezclas procesadas en 3 horas de molienda para a) Fe50 % atAl y b) Fe25 % atAl.

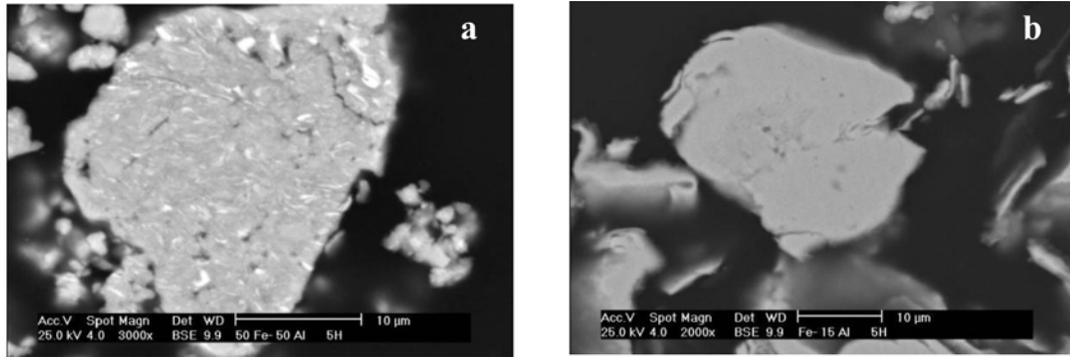


Figura 11. Imágenes de electrones retrodispersados de las mezclas procesadas en 5 horas de molienda para a) Fe50 % atAl y b) Fe25 % atAl.

La figura 12 muestra los espectros Mössbauer correspondientes a la molienda de la mezcla Fe25% Al. Para 5 horas se observa un espectro magnético de picos ensanchados asociados a la formación de una solución sólida con diferentes números de átomos de aluminio como vecinos más cercanos al hierro; este espectro es similar al espectro de una solución sólida de aluminio en hierro obtenida por fusión (O. Leon, 1997). Después de 50 horas de molienda se aprecian tres subespectros: el primero de ellos corresponde al hierro metálico, el segundo es un espectro magnético de líneas ensanchadas al igual que la muestra de 5 h de molienda, y un espectro de una sola línea.

El hecho de que aparezca el espectro del hierro a 50 h de molienda hace pensar que para pequeñas partículas pueda haber una segregación del aluminio a la superficie. Para la

composición de Fe50%Al los espectros mostrados en la figura 13 presentan marcadas diferencias al relacionarlos con la otra composición. En la muestra de 5 h de molienda se observa un espectro complejo donde se asocian cuatro subespectros: uno correspondiente al hierro metálico, el segundo nuevamente es un espectro magnético ensanchado y los otros dos son no magnéticos, asociados a los diferentes ambientes de los átomos de hierro rodeado de átomos de aluminio. Para las 50 horas de molienda el espectro es no magnético. Los resultados de los parámetros de ajuste son mostrados en la tabla 3. Las características de los espectros para estas dos composiciones en el proceso de aleación mecánica pueden ser comparadas con los resultados presentados por Makhoulf y colab. (1991), en el estudio de aleaciones Fe-Al con diferentes composiciones obtenidas por sputtering.

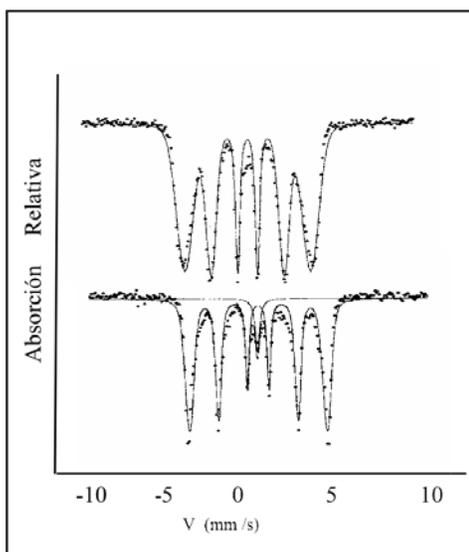


Figura 12. Espectros Mössbauer correspondientes a la molienda de a) 5h y b) 50h para la composición Fe25%atAl.

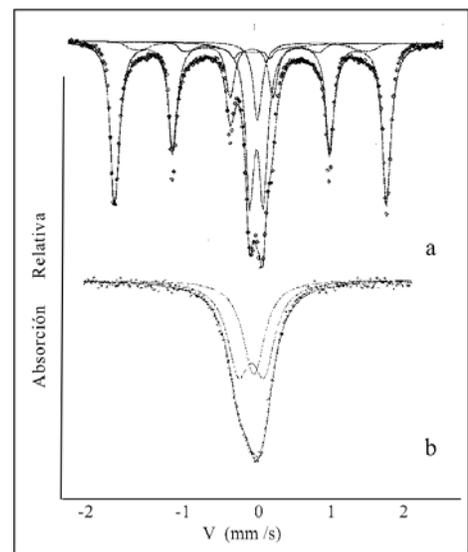


Figura 13. Espectros Mössbauer correspondientes a la molienda de a) 5h y b) 50h para la composición Fe50%atAl.

Tabla 3. Parámetros de ajustes para los espectros Mossbauer obtenidos para 5 y 50 horas de molienda de Fe25% Al y Fe50% Al.

Composición	Tiempo molienda	Sub Espectros	Parámetros de ajuste			
			IS (mm/s)	QS (mm/s)	AG (mm/s)	H (KG)
Fe 25 % Al	5h	1	0.075	0.012	0.150	301.890
		1	- 0.092	0.00	0.150	330.0
	50h	2	- 0.064	0.00	0.150	297.5
		3	- 0.13	0.00	0.2	0
Fe 50 % Al	5h	1	- 0.16	0.00	0.1	1
		2	- 0.107	0.00	0.2	331.078
		3	0.132	0.00	0.2	0.00
		4	0.112	0.533	0.2	0.00
	50h	1	0.126	0.00	0.2	0.00
		2	0.088	0.339	0.196	0.00

Para el intervalo de composición de 25% at Al, se presentan altos valores de momento magnético, mientras que para composiciones de 50% at Al, no existe momento magnético. Además guarda relación con la deformación que en la red causan los átomos de aluminio. En la composición de más baja concentración, éste no apantalla al hierro lo suficiente, por lo que mantiene su comportamiento magnético, dado por los valores del campo hiperfino para la molienda de 5 y 50 horas. Mientras que en la composición de Fe 50% Al, la mayor concentración de átomos de aluminio modifica la estructura produciendo un espectro complejo a las 5 horas de molienda producto de un desorden estructural para luego a las 50 horas de molienda presentar un comportamiento no magnético.

CONCLUSIONES

Este estudio permite cuantificar la contribución de la deformación y la disminución del tamaño de partículas, en las transformaciones que se producen durante el proceso de aleación mecánica mediante la aplicación del modelo de Williamson Hall. Los resultados dan evidencia de la formación de una solución sólida de aluminio en hierro por el mecanismo de difusión por capas. La presencia de una mayor cantidad de átomos de aluminio dentro de la estructura del hierro son los responsable del aumento de la deformación que experimenta la composición de mayor porcentaje de aluminio. Así como los cambios en el comportamiento magnético de la aleación.

REFERENCIAS

CARDELLINI F., CONTI V., GUPTA R., MAZZONE G., MONTONE A., PERIN A., PRINCIPI G., (1998). Microstructural

evolution of Al-Fe powder mixture during high-energy ball milling. *Journal of Materials*, 33 pp 2519.-2527

ENZO S., FRATTINI R., GUPTA R., MACRI P. P., PRINCIPI G., SCHIFFINI L. and SCIPIONE G. (1996). X-ray powder diffraction and mössbauer study of nanocrystalline Fe-Al prepared by mechanical alloying. *Acta Mater* 44, No 8 pp3105-3113

ENZO S., (1998). Diffraction of amorphous and nanocrystalline alloys prepared by solid state reactions. *Materials Science Forum* . 269-272 pp 363-372

FECHT H. J., HELLSTERN E., FU Z., JOHNSON L., (1990). Nanocrystalline metals prepared by ball milling *Metal.Trans.* pp 2333-2337

HAROLD LEROY, X Ray Difraccction. Procedures. John Wiles and Sons. (1954). Cap.8 pp 440.

LEÓN O., Tesis de grado Transiciones de fases en aleaciones metálicas Fe-Al Mayo, (1997), Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física y Matemáticas.

LÖNNBERG B., (1994). Characterization of Milled Si₃N₄ powder using X-ray peak broadening and surface area analysis. *Journal of Materials Science* 29 3224-3230.

MA E., ATZMON M., (1995). Phase transformation induced by mechanical alloy in binary system (review), *Materials Chemistry and Physics*, 39 pp 249-259.

MAKHLOUF, SALAH A., MASAYUKI S. AND SUMIYAMA K., (1991)

Mössbauer study on nonequilibrium disordered Fe-Al alloy produced by sputtering, *Journal of the Physical Society of Japan* 60, N°10, pp3557-3542

NIEMAN G. W., WEERTEMAN J.R., SIEGEL R. W., (1991). Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd, *J. Mater. Res.* 6, No 5, pp. 1012

SURYANARAYANA C., FROES H., (1992). The structure and mechanical properties of metallic nanocrystals. *Metalurgical Transactions*, 23 A, pp. 1071 – 1081

WILLIAMSON, HALL. W., (1953). X Ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Met.* 18 pp22