

# Efecto de la adición de un 10 % en volumen de cromo en el comportamiento a tracción de aleaciones pulvimetalúrgicas NiAlCr<sup>(\*)</sup>

J. García-Barriocanal\*, G. Garcés\*, P. Pérez\* y P. Adeva\*

## Resumen

En este trabajo se estudia la influencia de la adición de un 10 % en volumen, de cromo en las propiedades mecánicas de aleaciones Ni<sub>3</sub>Al-Cr procesadas por vía pulvimetalúrgica. Para ello se prepararon dos aleaciones: la primera, se obtuvo por molienda de polvo de composición Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.) y, a la segunda, se le añadió un 10 % en volumen de partículas de cromo, mediante un proceso de mezcla, previo al de molienda. Ambas, fueron consolidadas mediante compactación isostática en caliente (HIP) y, por último, se les aplicaron tratamientos térmicos para homogeneizar la microestructura. Los resultados experimentales han mostrado que el refuerzo de cromo tiene como efecto un importante aumento del límite elástico y de la resistencia. Así, el material reforzado presenta un límite elástico cercano a 1.300 MPa, a temperatura ambiente, frente a los 800 MPa que presenta el material sin reforzar, a la misma temperatura. En relación con las propiedades mecánicas de los materiales tratados térmicamente, se observa que ambos experimentan un acusado descenso de la ductilidad y de la resistencia máxima a la tracción.

**Palabras clave** Ni<sub>3</sub>Al. Microestructura. Propiedades mecánicas. Pulvimetalurgia.

## Effect of the addition of 10 % (volume fraction) of chromium on the mechanical properties of NiAlCr processed by powder metallurgy

## Abstract

The mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al-Cr reinforced with 10% in volume fraction of chromium particles produced by powder metallurgy have been studied. For this purpose, milled powders with composition of Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.) with and without the addition of 10% in volume fraction of chromium particles have been produced. Both alloys were consolidated by hot isostatic pressing (HIP). After HIP, heat treatment was applied to homogenize the microstructure. The chromium reinforcement has an important effect in the yield strength and ultimate strength increase. The reinforced alloy presents a yield strength of 1300 MPa at room temperature with respect to 800 MPa for the un-reinforced material. After heat treatment, the yield strength of both alloys does not change significantly. However, a decrease in ductility and ultimate tensile strength have been observed.

**Keywords** Ni<sub>3</sub>Al. Microstructure. Mechanical properties. Powder metallurgy.

## 1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales intermetálicos basados en la estequiometría Ni<sub>3</sub>Al ha suscitado gran interés en las últimas décadas motivado por sus importantes aplicaciones estructurales a alta temperatura. Ello, se debe al aumento que experimenta el límite elástico con la temperatura y a sus buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. Esto, justifica el interés de su estudio dirigido a la mejora de sus propiedades.

En estudios anteriores se encontró que el límite elástico de este intermetálico aumentaba de manera importante cuando se preparaba por vía pulvime-

talúrgica, que incluía una etapa previa de molienda. Además, la molienda de los polvos, previa a su consolidación, rompe la película de óxido que recubre las partículas originales, permitiendo que durante la consolidación tengan lugar procesos de difusión. Esta ruta de procesado se refleja en el modo de fractura de estos materiales que pasa de ser interparticular a transparticular, cuando se realiza la molienda. Esta ruta de procesado conduce a la formación de microestructuras de tipo bimodal, generadas por una dispersión heterogénea de partículas de alúmina<sup>[1 y 2]</sup>. La pérdida de ductilidad que lleva asociado el aumento del límite elástico, ha sido, también, objeto de análisis. Se comprobó que la introducción de un proceso de molienda previo al de conso-

(\*) Trabajo recibido el día 17 de septiembre de 2004 y aceptado en su forma final el día 28 de marzo de 2005.

(\*) Departamento de Metalurgia Física, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CSIC, Av. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid.

lidación, junto a las adiciones de un 8 % en peso de cromo, mejoran el grado de cohesión entre partículas aumentando el grado de deformación hasta la rotura. Contrariamente a lo esperado, no se encontró una importante mejora en la fragilización dinámica por penetración de oxígeno que presentan estos materiales a temperaturas intermedias<sup>[3 y 4]</sup>.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que produce un 10 % en volumen de partículas de cromo en las propiedades mecánicas de la aleación cuya composición en % at. es Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (Ni-11Al-8Cr-0,1B % masa.). El material se procesó por vía pulvimetalúrgica, mediante rutas que incluyen procesos de mezcla y molienda del polvo atomizado. Asimismo, se estudia la influencia de un tratamiento térmico de homogenización microestructural.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación de los materiales se partió de polvo solidificado rápidamente mediante atomización con argón, de composición en % at. Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (Ni-11Al-8Cr-0,1B % masa) con tamaño de partícula menor de 100  $\mu\text{m}$ . El refuerzo de cromo se añadió en forma de partículas menores de 10  $\mu\text{m}$  y 99,8 % de pureza.

Para la preparación de la aleación reforzada se mezclaron los polvos de aleación con una fracción del 10 % en volumen de partículas de cromo, durante 5 h a 120 rpm. La mezcla se llevó a cabo con bolas de acero y una relación de peso polvo-bolas de 1-2. Finalizada esta etapa, los polvos mezclados se sometieron a una etapa de molienda durante 20 h a 200 rpm. Se emplearon bolas de acero de 32 g y una relación de peso polvo-bolas 1-4. Durante esta etapa se rompe la capa de alúmina que recubre las partículas de polvo y su esfericidad inicial; además se provoca la incorporación de oxígeno al polvo que pasa a tener un contenido en oxígeno de 0,036 % a 0,28 % (masa). Este, se incorpora a la aleación formando una dispersión de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al reaccionar el oxígeno con las nuevas superficies expuestas al aire en el proceso de molienda. El polvo así procesado se encapsuló en contenedores de acero bajo en carbono y se desgasificó 12 h a 400 °C y 1,3 Pa. La consolidación se realizó mediante compactación isostática en caliente (HIP), durante 2 h a 1.250 °C y 150 MPa.

Por motivos comparativos se preparó el mismo material sin refuerzo de cromo empleando la condiciones de la etapa de molienda descritas para el material reforzado.

Además se realizaron tratamientos térmicos de los dos materiales así procesados, a 1.250 °C durante 24 h, en atmósfera de argón.

La microestructura de los materiales consolidados y, tras el tratamiento térmico, fue estudiada mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por dispersión de energía. Las muestras para MO y MEB fueron preparadas mediante métodos convencionales de pulido, pulido final con sílice coloidal y ataque químico para revelar la microestructura. Las muestras para MET fueron adelgazadas mediante pulido electrolítico.

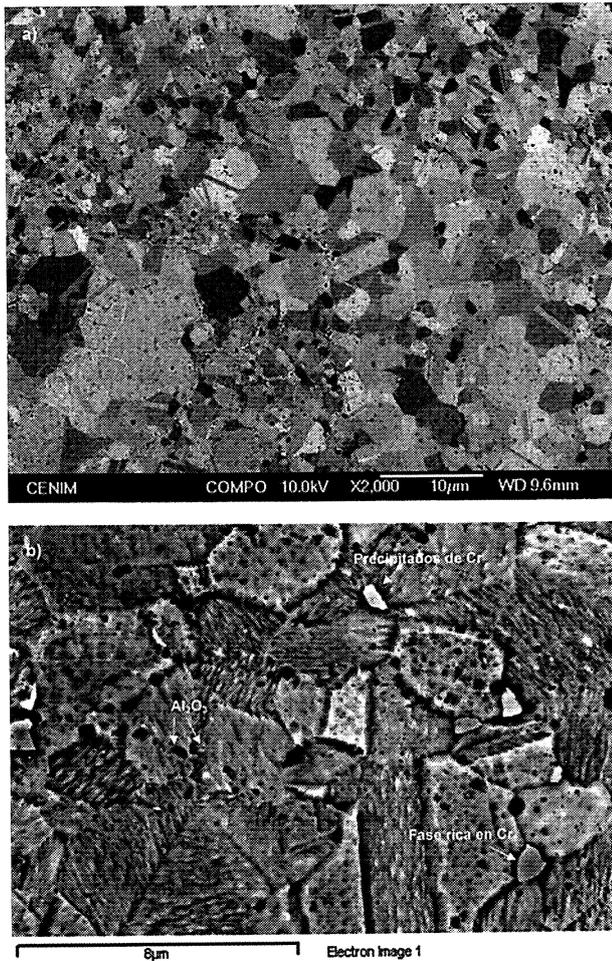
Las propiedades mecánicas se estudiaron mediante ensayos de tracción de probetas mecanizadas por electroerosión de los contenedores de acero. Estas muestras tenían 8 mm<sup>2</sup> de sección transversal, una longitud de 6,5 mm y 3 mm de radio de curvatura. Los ensayos se realizaron en los materiales con y sin refuerzo, en su condición consolidada y tras el tratamiento térmico, temperatura ambiente hasta 900 °C y a una velocidad inicial de deformación de  $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Microestructura de los materiales

La microestructura de la aleación sin reforzar se muestra en la figura 1. Esta tiene una estructura bimodal compuesta por regiones de grano fino y grueso, correspondientes a zonas interparticulares y a las partículas deformadas durante la molienda, respectivamente. A más aumentos y utilizando microanálisis por dispersión de energía, tanto para las regiones de grano fino como grueso, la microestructura está constituida por una matriz de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  con cromo en solución sólida (en torno al 7 % en relación atómica), con precipitados de cromo y una segunda fase rica en cromo. Se observa también la dispersión de partículas de alúmina distribuidas a lo largo de las regiones de grano fino.

El tratamiento térmico al que fue sometido el material conduce a una homogenización del tamaño de grano. Además, induce fenómenos como el crecimiento de los precipitados de cromo, descomposición de la matriz en  $\text{Ni}_3\text{Al}$  y Ni (que se advierte como una malla en la figura 2) y el aumento de la fracción de volumen de precipitados de la fase rica en cromo (Fig. 2). También se produce la coalescencia de partículas de alúmina y la formación de cavidades en torno a ellas. Estas cavidades pa-

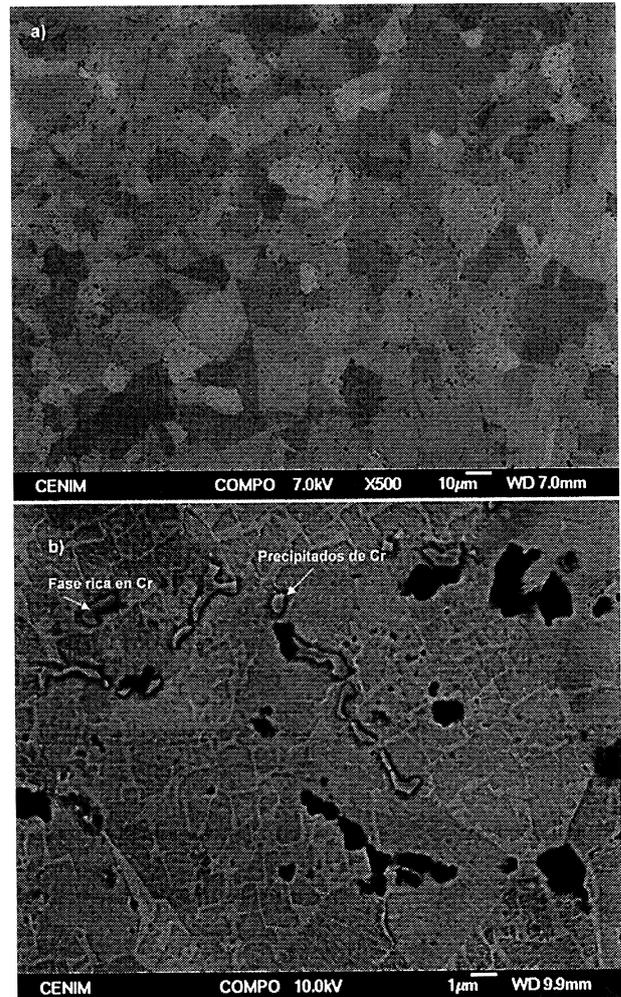


**Figura 1:** Microestructura de la aleación Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.). a) Imagen de electrones secundarios; b) Detalle a superiores aumentos.

**Figure 1:** Microstructure of the un-reinforced Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.) alloy. a) Secondary electron image; b) Higher magnification detail.

recen estar relacionadas con la oxidación que se produce en el material durante el tratamiento térmico. La formación de la capa de óxido lleva asociada un flujo de vacantes que coalescen en las partículas de alúmina que actúan como sumideros de vacantes.

La aleación reforzada con cromo presenta también una estructura bimodal muy heterogénea, en la que destaca la disolución parcial del cromo añadido en forma de refuerzo que subsiste en forma de partículas con tamaño entre 1 y 3 µm, distribuidas mayoritariamente en regiones de grano fino (Fig. 3a). Las zonas de grano grueso están constituidas por dos tipos de regiones bien diferenciadas: áreas constituidas por Ni<sub>3</sub>Al+Ni y áreas constituidas por la fase NiAl con precipitados de la fase rica en cromo separadas por regiones Ni<sub>3</sub>Al. Las regiones de

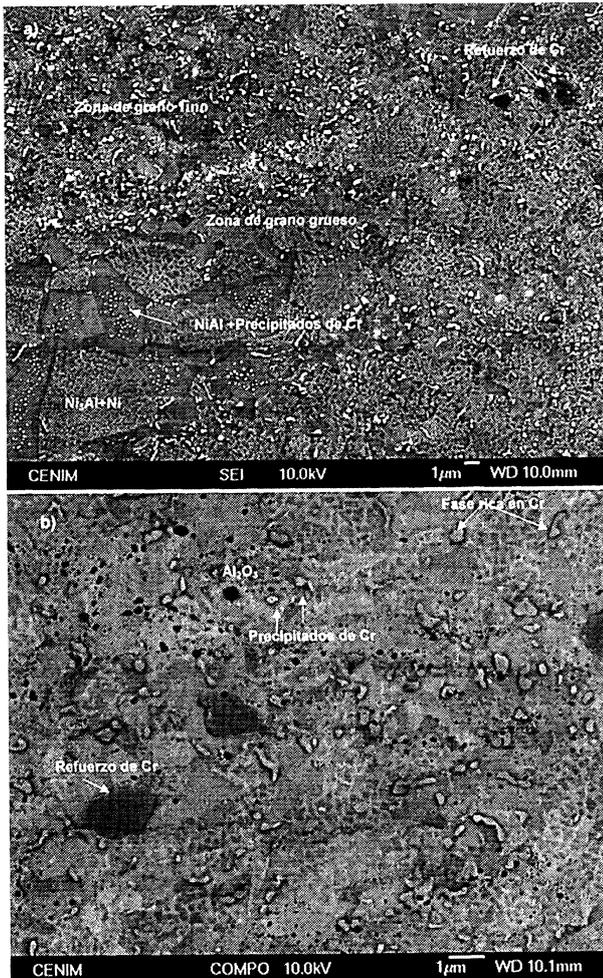


**Figura 2:** Microestructura del Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.) tratado térmicamente 24 h a 1.250°C. a) Vista general; b) detalle a superiores aumentos.

**Figure 2:** Microstructure of the un-reinforced Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.) alloy after 24 h at 1250 °C; a) general view, b) Higher magnification detail.

grano fino, mostradas en la figura 3b, presentan una matriz de Ni<sub>3</sub>Al con cromo en solución sólida, donde las zonas de descomposición Ni<sub>3</sub>Al-Ni son mayoritarias. Como se observa en la figura 3, se pueden, además, distinguir otros tres tipos distintos de partículas embebidas en estas regiones, similar a lo observado en la aleación sin reforzar: partículas de alúmina dispersas, precipitación abundante de la fase rica en cromo y precipitados de cromo proveniente del polvo de partida NiAlCr.

El tratamiento térmico produce una evolución de la microestructura, de características similares a la observada en las regiones de grano grueso del material sin tratar térmicamente, pero con elevado grado de crecimiento de grano. Además ha tenido lugar una gran coalescencia de las partículas



**Figura 3:** Microestructura del material reforzado Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.) +10 % vol. Cr. a) Vista general mostrando la estructura bimodal; b) Detalle de una región de grano fino.

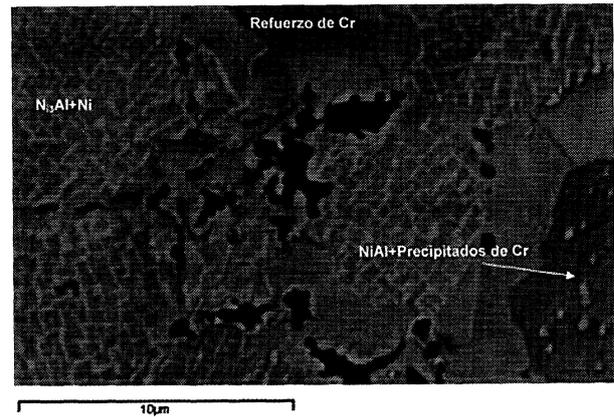
**Figure 3:** Microstructure of Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.) + 10 % vol. Cr material. a) General view showing the bimodal microstructure; b) Detail of the fine grain region.

de alúmina y la formación de grandes cavidades (Fig. 4).

### 3.2. Comportamiento a tracción

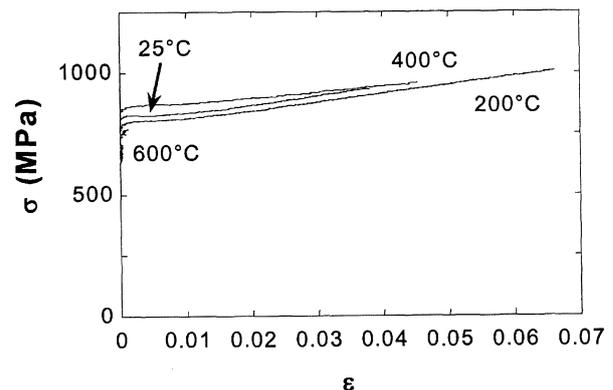
En la figura 5 se muestran las curvas tensión real-deformación real, desde temperatura ambiente hasta 600 °C, de la aleación sin reforzar. En esta figura se observa que los valores de límite elástico son muy similares en todo el intervalo de temperaturas estudiado y están comprendidos entre 750 y 850 MPa, aproximadamente.

El comportamiento a tracción de esta misma aleación tratada térmicamente es completamente diferente. En la figura 6 se observa un incremento del límite elástico desde 345 MPa, a temperatura



**Figura 4:** Microestructura del material reforzado Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.)+10 % vol. Cr tratado térmicamente 24 h a 1.250°C. Se observan aglomerados de partículas de alúmina con cavidades.

**Figure 4:** Microstructure of the Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.)+10 % vol. Cr material after 24 h a 1250°C. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> agglomerates and cavities.

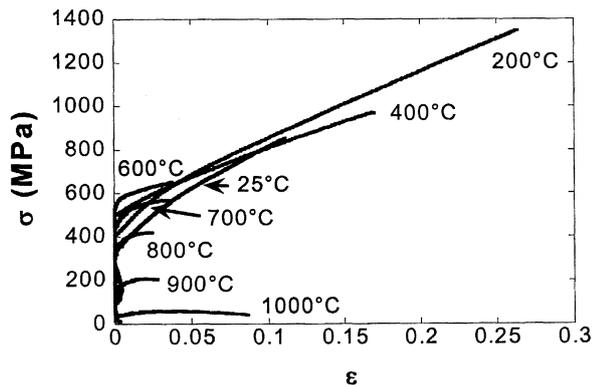


**Figura 5:** Curvas tensión real-deformación real a distintas temperaturas de la aleación Ni-20,9Al-8Cr-0.49B (% at.)

**Figure 5:** True stress-true strain curves at different temperatures of Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.) material.

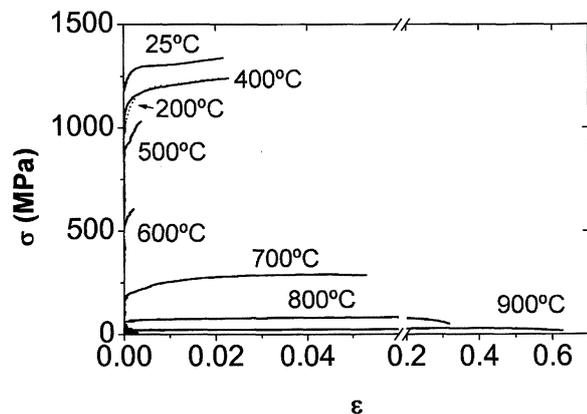
ambiente, hasta 560 MPa, a 600 °C. Por encima de esta temperatura, la resistencia del material disminuye aunque, en cualquier caso, siempre muestra cierta deformación plástica. Los valores máximos de tensión y alargamiento a rotura se alcanzan para la temperatura de ensayo de 200 °C (1.350 MPa y 26 %).

El comportamiento en tracción en el material reforzado se muestra en la figura 7. En este material, el límite elástico alcanza un valor máximo de, aproximadamente, 1.250 MPa cuando es ensayado a temperatura ambiente. Resulta interesante analizar el papel que juegan las partículas de refuerzo de cromo en el comportamiento mecánico. Para ello y mediante MEB, se analizó la superficie lon-



**Figura 6:** Curvas tensión real-deformación real a distintas temperaturas de la aleación Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.) tratada 24 h a 1.250°C.

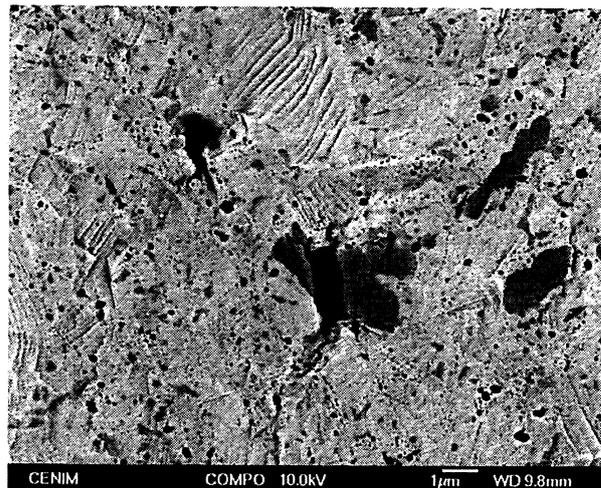
**Figure 6:** True stress-true strain curves at different temperatures of Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.) thermally treated 24 h at 1250°C.



**Figura 7:** Curvas tensión real-deformación real, desde temperatura ambiente hasta 900 °C, del material reforzado Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.)+10 % vol. Cr

**Figure 7:** True stress-true strain curves at different temperatures of reinforced Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.)+10 % vol. Cr material.

gitudinal de las probetas de tracción cerca de la zona de fractura. En la figura 8 se muestra una de estas micrografías, en la que se advierte bandas de deformación plástica en la matriz y partículas de refuerzo completamente agrietadas; las grietas atraviesan las partículas de refuerzo y no se propagan en la matriz. Esto indica que el refuerzo actúa como concentrador de tensiones. La superficie de fractura muestra una fractura frágil, transcristalina, de estas partículas. Mediante MET se observó, también, la acumulación de dislocaciones en las intercaras matriz-partícula de refuerzo. Por tanto, el papel del cromo es inducir cambios microestructurales directamente relacionados con el au-

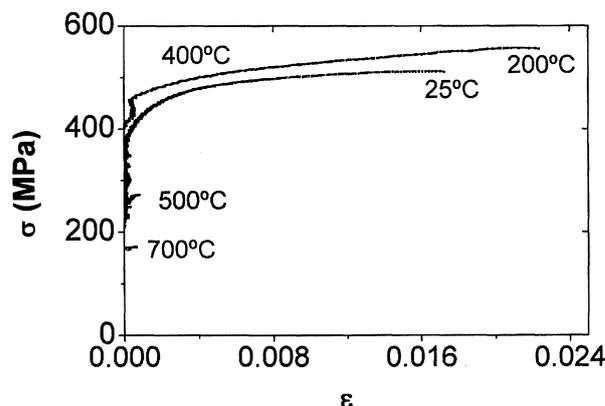


**Figura 8:** Material reforzado. Región próxima a la superficie de fractura de una muestra ensayada a tracción a temperatura ambiente. Se observan regiones con deformación plástica (bandas de deslizamiento) y partículas de Cr con grietas.

**Figure 8:** Reinforced material tensile tested at room temperature. Region near to the fracture surface showing areas with some degree of plastic deformation (slip bands) and Cr-particles with cracks.

mento del límite elástico. El material, por otro lado, no presenta comportamiento anómalo del límite elástico aunque sí fragilización dinámica por penetración de oxígeno.

Las características mecánicas del material tratado térmicamente muestran los peores resultados del conjunto. Esto, se puede comprobar en la figura 9. En ningún caso el límite elástico supera los



**Figura 9:** Curvas tensión real-deformación real a distintas temperaturas del material reforzado Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.) +10 % vol. Cr tratado 24 h a 1.250°C.

**Figure 9:** True stress-true strain curves at different temperatures of Ni-20.9Al-8Cr-0.49B (% at.)+10 % vol. Cr material after 24 h at 1250 °C.

450 MPa y el alargamiento sólo supera el 2 % cuando es ensayado a 200 °C. Este dato se puede interpretar a partir de los resultados microestructurales comentados anteriormente. La importante coalescencia de partículas de alúmina y la formación de cavidades asociadas a ellas, resultado de la oxidación durante el tratamiento térmico, provoca discontinuidades en el material con un efecto análogo al que producirían poros de tamaño y forma similares. Esta microestructura es responsable del fallo mecánico del material.

#### 4. CONCLUSIONES

De la comparación de la microestructura y propiedades mecánicas de los dos materiales procesados por vía pulvimetalúrgica estudiados en este trabajo Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.) y Ni-20,9Al-8Cr-0,49B (% at.)+10 % vol. Cr se deducen las siguientes conclusiones:

- La adición de partículas refuerzo de cromo induce cambios microestructurales que llevan asociados, en el intervalo de temperatura estudiado, un importante aumento del límite elástico con respecto al material sin reforzar.
- A temperatura ambiente se han obtenido, en el material reforzado, valores de límite elástico y resistencia máxima a la tracción de 1.300 MPa y 1.400 MPa, respectivamente.
- El tratamiento térmico del material sin reforzar provoca un descenso en el límite elástico y un aumento importante (en torno al 26 %) del alargamiento a rotura, alcanzando niveles superiores de resistencia a los del material sin tratar.
- El tratamiento térmico del material reforzado provoca la aparición de aglomerados de alúmina y la aparición de cavidades que producen el deterioro del material.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Cultura, proyecto MAT 2000-1496.

#### REFERENCIAS

- [1] P. PÉREZ, J. A. JIMÉNEZ, A. BORREGO Y P. ADEVA, *Mater. Sci. Tech.* 15 (1999) 833-839.
- [2] C. GARCÍA, G. GARCÉS, P. PÉREZ AND P. ADEVA, *Maer. Sci. Eng. A303* (2001) 11-18
- [3] C. T. LIU AND C. L. WHITE, *Acta Metall.* 35, (1987) 643-649
- [4] N. WRICHT AND K. SIKKA, *J. Mater. Sci.* 23, (1988) 4.315-4.318.