

LAS POSIBILIDADES DE UN NUEVO ACERO Fe – Mn – Al – Si

Asdrúbal Valencia Giraldo*

Profesor Emérito, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

E-mail: avalencg@gmail.com

1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de hierro y aluminio, así como los aceros de hierro – aluminio – manganeso, se han conocido por largo tiempo gracias a sus extraordinarias propiedades físicas y químicas, pero también se sabe de las limitaciones en sus propiedades mecánicas –por diversas razones– que restringen su utilización. Esto se ha superado en algunos casos por medio de procesamientos que hacen costosos estos materiales. Pero, recientemente, se ha desarrollado un nuevo acero de hierro y aluminio donde parte del manganeso ha sido sustituida por níquel – lo cual permite otros procesos de endurecimiento – y se ha logrado así un material muy promisorio, sobre el cual se debería trabajar en nuestro medio y por ello se hace esta revisión, con el objeto de que los interesados empiecen a aproximarse a este tema.

Como ya se indicó, estas aleaciones se han estudiado por sus propiedades magnéticas, porque su densidad es más baja que la de muchos aceros inoxidable, debido a su gran contenido de aluminio, por su excepcional resistencia a la oxidación y su buena resistencia a la corrosión en algunos medios acuosos. Además tienen una elevada resistencia eléctrica (50-100% mayor que la de los materiales usados como resistencias disponibles comercialmente) la cual se incrementa con la temperatura y además es fundamental el bajo costo del material, debido a que se usan elementos muy abundantes en la tierra, como el hierro y el aluminio. Todo lo cual se revisará brevemente.

2 Las aleaciones Fe – Al

Inicialmente se hará una introducción a las aleaciones Fe – Al en lo referente a estructura, procesamiento y propiedades.

2.1 Estructura

En las figuras 1 y 2 se observa la parte rica en Fe del sistema Fe – Al, donde se muestran las principales fases. Se ve que la fase α (A2), es una solución sólida desordenada que va hasta aproximadamente 52% atómico de Al, aunque a temperatura ambiente este intervalo de solución sólida se reduce a un 23% at. A partir de la fase desordenada bcc (α) en las aleaciones Fe – Al, se pueden formar dos estructuras con composición estequiométrica, B2 (FeAl) y D0₃ (Fe₃Al).¹ Las estructuras pueden existir en un amplio intervalo de composiciones y en un cierto rango es posible una transición de orden directa de Fe₃Al a FeAl.

Lo consignado en las figuras 1 y 2 es un resumen del acuerdo que se logró luego de muchas discrepancias en lo relativo a las relaciones de equilibrio entre las fases ordenadas, figura 3.²⁻⁷ La figura 3(c) fue determinada teóricamente por Rudman⁵ que no consideró la interacción entre

la magnetización y el orden. Sin embargo, Noakes,⁸ Houska,⁹ y Lavis y Bell¹⁰ demostraron que tales interacciones tienen influencia sobre la estabilidad de las fases, en acuerdo con Swann et al.¹¹

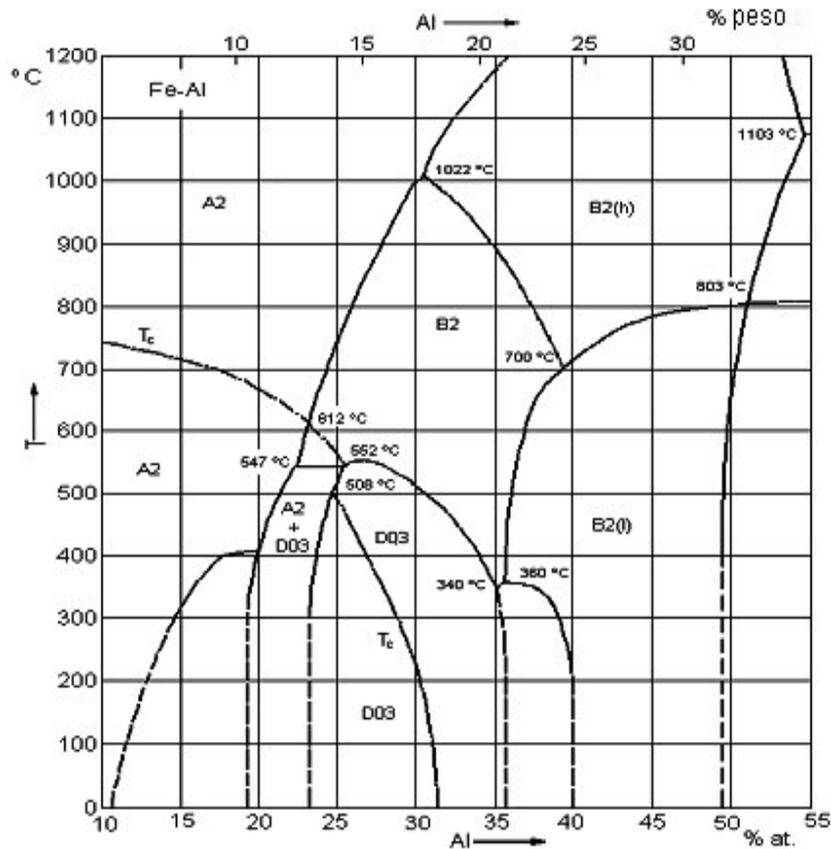


Figura 1. Parte rica en Fe del diagrama Fe – Al [12].

La existencia de un campo de fases $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$ ha sido confirmada ampliamente y también que la temperatura de desorden es menor en la vecindad de los límites antifase que dentro de los dominios¹³ y que la magnetización de α cambia el mecanismo de la reacción de orden $\alpha \rightarrow \text{FeAl}$ y da como resultado el campo bifásico $\alpha_m + \text{FeAl}$.¹⁴

Como se ha repetido, la estructura A2 (α) es una solución sólida y por tanto el Fe y Al están distribuidos de una manera aleatoria en las posiciones cristalográficas de la estructura bcc. La estructura B2 es tipo CsCl, con composición estequiométrica de Fe₅₀Al₅₀, donde los átomos de Al están en los vértices y los átomos Fe en el centro del cubo. Para las composiciones estequiométricas (Fe₇₅Al₂₅) los átomos de Fe y Al ocupan las posiciones que se indican en la Figura 2.

Como ya se indicó, la fase desordenada α puede ser ferromagnética (a alta temperatura) o paramagnética. La ferromagnética se ordena en las fases B2 (FeAl) y D0₃ (Fe₃Al) de una manera clásica, por nucleación y crecimiento de partículas de FeAl y Fe₃Al. Sin embargo, el ordenamiento de la fase α paramagnética a FeAl o de la FeAl paramagnética a Fe₃Al ocurre por un mecanismo que corresponde a una transición de orden más elevado, que incluye fluctuaciones

de punto crítico en el grado de orden de largo alcance, que se ha observado que son mayores en la vecindad de los límites de los dominios antifase. La fase FeAl parece que es capaz de descomponerse espinodalmente en una mezcla de α ferromagnética y FeAl más rico en aluminio. El desordenamiento parcial del FeAl ocurre durante la etapa inicial de la descomposición y se cree que da cuenta de algunas anomalías magnéticas de ciertas aleaciones Fe – Al.^{15, 16} Para aleaciones que contienen entre 2.5 y 10% de Al en peso se puede desarrollar un poco de orden de corto alcance conocido como el estado -k, Figura 2, con una pequeña presencia de Fe₃Al.

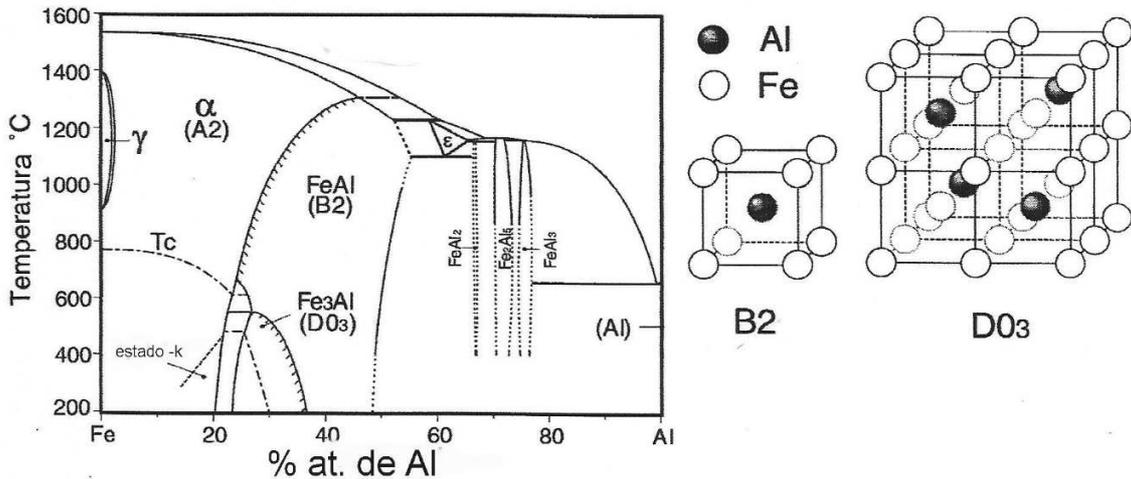


Figura 2. Diagrama Fe – Al con la estructura cristalina del FeAl (B2) y el Fe₃Al (D0₃) [17].

O sea que las microestructuras de las aleaciones enfriadas rápidamente desde un rango estrecho de temperaturas cercano la de las transformaciones reversibles orden – desorden $\alpha \rightarrow B2$ y $B2 \rightarrow D0_3$ muestran las características esperadas en estas transiciones y la separación de fases puede ocurrir por nucleación y crecimiento de la fase ordenada a partir de la desordenada, por descomposición continua de la fase ordenada en regiones ordenadas y desordenadas y por formación de películas desordenadas en los límites antifase de la fase ordenada.¹⁸

Lo anterior ha sido comprobado por trabajos como el de K. Oki, H. Sagane y T. Eguchi,¹⁹ quienes, mediante microscopía electrónica, estudiaron el proceso de la separación de fases y la estructura de dominios de la región $\alpha + B2$, figuras 4 y 5. La observación de las imágenes consignadas en esas figuras revelan que la separación de fases cerca al límite de fases entre las regiones de α y de $\alpha + B2$ ocurre por nucleación y crecimiento de B2 o α se precipita en la matriz de α o B2, según el caso, mientras que en la región central de $\alpha + B2$, la separación ocurre por el desarrollo de una fluctuación periódica local en la composición y el grado de orden. En este último caso la estructura de dominios mostró la condición característica de la descomposición espinodal.

El proceso inverso, $\alpha + B2 \rightarrow B2$, en la región central es una disminución de la fluctuación mayor que empieza en los límites entre los dominios de α y B2.²⁰⁻²¹

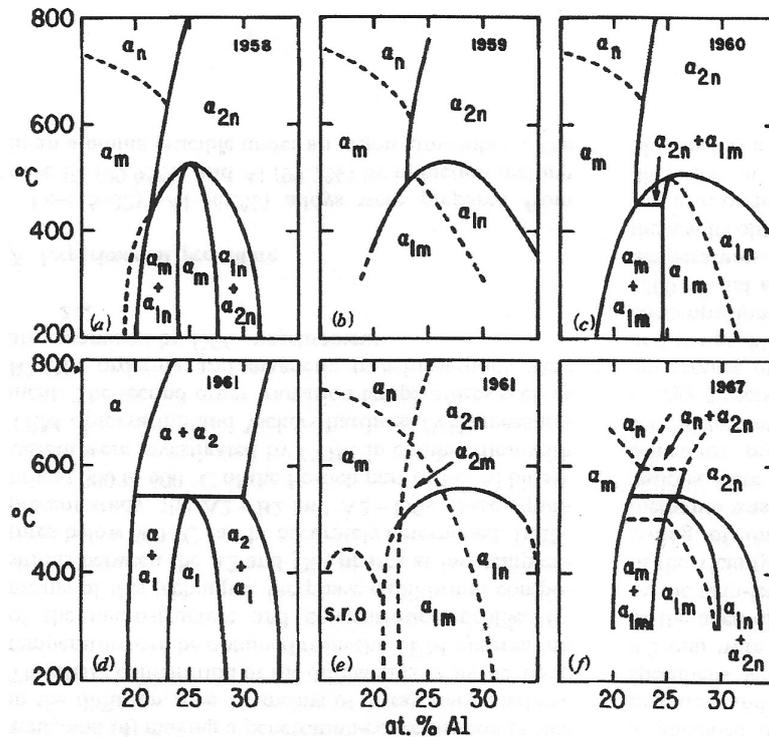


Figura 3. Evolución de la porción rica en Fe del diagrama Fe – Al entre 1958 y 1967 [20].

De otro lado, la transformación continua de B2 a la estructura ordenada $D0_3$ a unos 540°C da como resultado una gran disminución en las propiedades mecánicas, como la resistencia a la cedencia y vida hasta ruptura bajo tensión, lo cual limita la utilidad ingenieril de estas aleaciones.^{22,23}

Para subsanar esto se han intentado las metodologías de aleación con elementos como titanio, boro, molibdeno, cromo, silicio y manganeso,²² así como el refinamiento del grano para mejorar la ductilidad a temperatura ambiente y la termofluencia a temperatura elevada. Para mejorar la fatiga y la termofluencia a temperatura elevada se trata de desplazar hacia arriba la temperatura de estabilidad de la estructura $D0_3$.

Por ejemplo, Fortnum y D. E. Mikkola²³ estudiaron los efectos del molibdeno, el titanio y el silicio sobre la temperatura de la transición $D0_3 \rightarrow B2$ (T_c) para aleaciones con composición cercana a la del Fe_3Al y encontraron que esto causaba un aumento lineal de T_c , alcanzando valores de unos 250°C por encima de la correspondiente en la aleación binaria, con adiciones de soluto de 0.7% atómico, más o menos. Las mediciones permitieron desarrollar una relación empírica de T_c como función de las cantidades de aluminio, molibdeno y titanio.

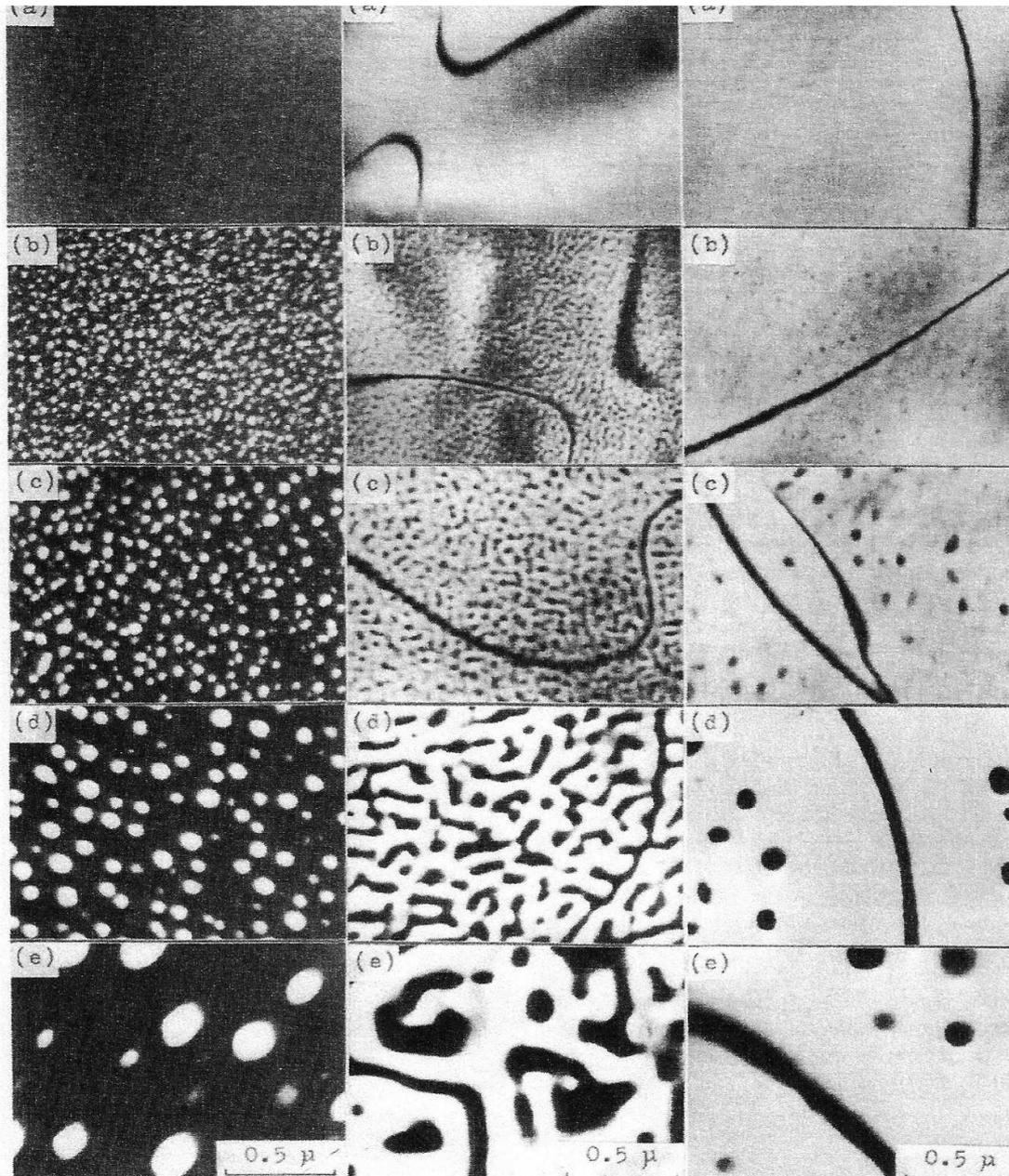


Figura 4. Estructura de dominios lograda con la reflexión de la superred B2 en aleaciones con 23.0, 24.7 y 24.9% atómico de Al, puestas en orden; enfriadas desde 630° C y recocidas a 570° C las de 23.0 y 24.7 % at. Al y a 568° C la 24.9%. (a) en estado de enfriamiento rápido; (b) recocidas por 15 min. (las de 23.0 y 24.7%); (c) 100 min; (d) 1000 min.; (e) 10 000 min [19].

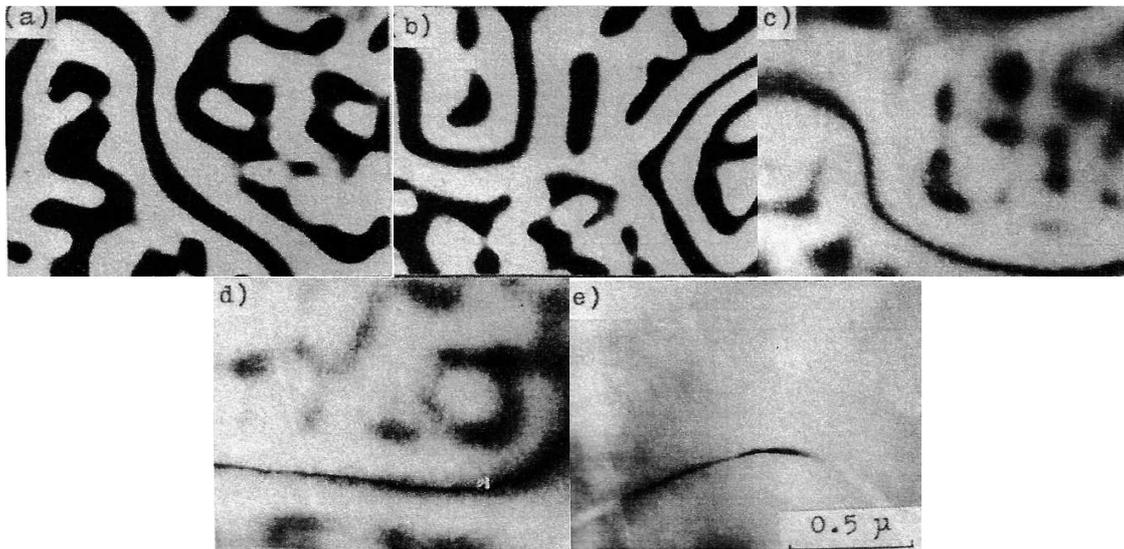


Figura 5. Estructura de dominios lograda con la reflexión de la superred B2 en aleaciones con, 24.7 % atómico de Al mantenida a 570° C durante 10 000 min. Antes de enfriar rápido y recocer a 630° C. (a) enfriada; (b) recocida 3 min.; (c) 5 min. ; (d) 7 min. ; (e) 10 min [19].

Las adiciones de soluto más allá de 0.7% at. dan poco incremento en T_c para aleaciones con menos de 25.0 % at. de Al, para las cuales las relaciones de molibdeno a aluminio, o de titanio a molibdeno, son relativamente altas. Este nivelamiento de T_c se atribuye a las distorsiones desestabilizantes que surgen de las reacciones repulsivas de los terceros vecinos más próximos entre los átomos de soluto. Se indica que para aleaciones con más de 25% at. de Al y aleaciones con cantidades balanceadas de Mo y Ti, que tienen menores, distorsiones, hay una continuación del aumento lineal de T_c . Se debe anotar que los átomos de Ti y Mo ocupan los sitios β en la estructura D03 para un contenido total de soluto de hasta 12% at.

La baja ductilidad a temperatura ambiente de estos materiales se debe a la debilidad inherente de sus límites de grano,²⁴ a la presencia de una cantidad relativamente elevada de vacancias,²⁵ a su ordenamiento de largo alcance,²⁶ y también a la denominada fragilización ambiental inducida por el hidrógeno.²⁷ La fragilidad ambiental en presencia de humedad se dice que es debida a la difusión del hidrógeno naciente liberado por la reacción química entre el aluminuro de la aleación y la humedad del aire. A la misma reacción también se ha atribuido el agrietamiento superficial inducido durante el corte y el maquinado cuando se usa un refrigerante con base de agua.

Para combatir la fragilidad se han usado adiciones de carbono entre 0.14 y 0.50% en peso para formar precipitados duros (y frágiles) de Fe_3AlC .²⁸ Cuando se agrega más carbono (1.1 % peso) a una aleación con 20% at. Al se logra un fortalecimiento significativo debido a la precipitación extensiva de la fase $Fe_3AlC_{0.5}$ y la formación de una estructura dúplex de $Fe_3Al - Fe_3AlC_{0.5}$.

Para las aleaciones Fe – Al con bajo contenido de Aluminio (< 14% en peso), la adición de carbono aumenta la resistencia, aunque la disminuye la ductilidad. Las aleaciones con contenidos de aluminio superiores a 14% en peso son susceptibles de fragilización ambiental. La adición de

carbono puede mejorar la resistencia a esta fragilización y produce un gran aumento de la resistencia. Se ha demostrado que la adición de carbono es benéfica para las aleaciones Fe – Al con hasta 20% en peso de aluminio, pero se dice que el carbono no es un aleante atractivo para las aleaciones con más de 22% en peso de Al (36.5% at.) y es posible que se precipite como grafito blando.²⁹

2.2 Procesamiento

Ya se ha comentado que la ductilidad de los compuestos intermetálicos Fe-Al puede ser incrementada mediante el control de la composición y el procesamiento, para lograr eventos como la remoción del exceso de vacancias³⁰, el incremento de la resistencia a la cohesión de los límites de grano,³¹ el refinamiento de grano,³² desintegración de granos a través de deformación por explosión y recristalización³³ y también reduciendo el grado de ordenamiento de largo alcance.³⁴

Es decir, la baja ductilidad a temperatura ambiente de las aleaciones Fe –Al y las dificultades asociadas con su producción mediante técnicas convencionales de fundición y colada, limitan sus aplicaciones como material ingenieril. Por ello, para fabricar aleaciones Fe-Al han sido utilizados varios métodos avanzados de síntesis de materiales. Así, además de los métodos convencionales de fundición, se ha empleado el aleado mecánico, con el fin de obtener una microestructura homogénea y una mejora de las propiedades.³⁵

Mediante aleaciones mecánicas se obtienen aleaciones de Fe - Al a partir de la mezcla de polvos de Fe elementales con un 10-50% de Al atómico. Se observa una evolución morfológica de las partículas, desde escamas en las fases iniciales hasta esferas en las fases finales. Así como una evolución en el tamaño de las partículas, desde 50µm a 5µm entre las primeras etapas y la etapa final de la molienda.³⁶

Las aleaciones porosas Fe-Al con composiciones nominales entre Fe - 20%Al y Fe-60%Al en peso, con extraordinarias propiedades para aplicaciones de filtrado, se han obtenido a partir de la reacción de síntesis de polvos elementales.^{37, 38}

De modo que aleado mecánico es uno de los métodos más prometedores, que se ha desarrollado rápidamente y que se ha empleado para producir materiales nano-cristalinos en una escala industrial.³⁹ En varios casos se ha observado una mejora notable en algunas de las propiedades mecánicas como resultado de una estructura nano-cristalina obtenida mediante el proceso de aleado mecánico.^{40, 41}

En comparación con la ruta convencional de solidificación, la aleación mecánica es una técnica no costosa y más simple para producir el material en un estado nano-cristalino o amorfo. Adicionalmente, como el proceso de aleación mecánica se efectúa en estado sólido, las restricciones impuestas por los diagramas de fases no parecen aplicarse a las fases obtenidas por esta técnica.^{42, 43}

Con el proceso de aleado mecánico se pueden producir aleaciones con tamaño de grano nanométrico y con una estructura cristalina desordenada, que son características micro estructurales deseadas para mejorar las propiedades mecánicas y en particular la ductilidad de las aleaciones

intermetálicas FeAl. Con el proceso de aleación mecánica se han sintetizado exitosamente sistemas de aleación Fe-Al con diferentes composiciones y se ha mostrado que se han formado distintas fases, dependiendo de las condiciones de molienda.^{44, 45}

Los procesos actualmente empleados para la producción de polvos metálicos son, la atomización, los procedimientos mecánicos y los procedimientos fisicoquímicos.

La atomización es el método más empleado al nivel industrial. El metal fundido se fragmenta en gotas que solidifican rápidamente. La atomización puede efectuarse por medio de una corriente de líquido o de un gas inerte a alta velocidad que impacta sobre el metal. A mayor velocidad, menor tamaño de partículas, que, seguidamente, son recocidas en una atmósfera reductora para ablandarlas y eliminar cualquier óxido residual. El polvo atomizado en agua tiene generalmente una estructura irregular. Sin embargo, si la presión es adecuada, pueden obtenerse partículas de forma esférica. Es una técnica utilizada en metalurgia para muchos propósitos.

Entre los procedimientos mecánicos más empleados para la fabricación de polvos se encuentra el molino de bolas, que puede emplear bolas de material duro, donde al girar el molino son las encargadas, mediante el choque, de romper el material y producir polvo.

Los procedimientos físico químicos comprenden varios métodos como, reducción de óxidos, electrólisis, descomposición térmica, condensación y corrosión intercrystalina.

Con el método de reducción de óxidos, se producen primero los polvos de los óxidos de los metales. Después se reducen a temperaturas inferiores a la de fusión del metal con un reductor, como el hidrógeno o el monóxido de carbono.

El procedimiento electrolítico se realiza obteniendo un depósito esponjoso por medio de fuertes densidades de corrientes, temperaturas elevadas del baño o adición de coloides. Posteriormente se muele el depósito obtenido muy fácilmente.

La descomposición térmica de los carbonilos obtenidos haciendo pasar óxido de carbono sobre un metal esponjoso a la presión y a la temperatura adecuada, produce polvos muy puros, esféricos y de gran finura.

La condensación de los metales puestos en estado de vapor, da polvos muy finos, de forma esférica, cuyo óxido superficial impide su coalescencia en su enfriamiento.

La corrosión intercrystalina se emplea con los aceros austeníticos del tipo 18-8 que se alean con alto carbono para que la temperatura de recocido de 500 °C a 750 °C se produzca una importante precipitación de carburos en los bordes de los granos. Después se ataca el acero con una solución de sulfato de cobre y ácido sulfúrico que disuelve los carburos formados entre los granos. Posteriormente se elimina el cobre depositado sobre los bordes de grano, con un lavado de ácido nítrico.

La compresión en frío de los polvos metálicos se realiza en matrices de acero templado o de carburo de tungsteno por medio de prensas hidráulicas o mecánicas. La compresión produce una especie de soldadura en frío de los granos de polvo puesto en contacto íntimo hasta llegar a

establecer ligaciones atómicas entre los átomos superficiales. Para obtener productos muy compactos, se puede combinar en una sola operación denominada compresión en caliente, la compresión en frío y la sinterización posterior. Para esto el polvo metálico se comprime en una matriz de acero refractario, que es calentado por el efecto Joule y simultáneamente comprimida.

La sinterización consiste en calentar las piezas preformadas por compresión hasta lograr una soldadura total de la masa. La temperatura de sinterización debe ser lo suficientemente alta para que el aumento de movilidad de los átomos superficiales de cada partícula produzca un aumento de sus superficies de contacto, hasta conseguir una recristalización total que haga desaparecer los límites de cada partícula y queden englobadas en una masa total. Esta temperatura sin embargo, no ha de llegar nunca a la de fusión del metal. Cuando se trata de sinterizar mezclas de polvos de diferentes metales con distintas temperaturas de fusión, la temperatura de sinterización puede ser superior a la de fusión de algún metal, lo que acelera la difusión de los componentes y permite obtener verdaderas aleaciones de características físicas y mecánicas muy parecidas a las aleaciones masivas correspondientes. La duración de la sinterización depende de la temperatura a la que se lleve a cabo, pudiendo ser más corta cuando más cerca esté del punto de fusión. Estos tiempos no deben ser muy largos para evitar el crecimiento de los granos. El tipo de hornos más empleados es el continuo, con atmósferas controladas para impedir la oxidación de los polvos.

Para obtener una mezcla de polvo óptima es necesaria una distribución homogénea del polvo, lubricantes orgánicos y aglutinantes, los cuales constituirán el cuerpo verde. La calidad de la mezcla es de vital importancia, ya que los defectos del mezclado no podrán ser corregidos en los siguientes procesos. La primera operación en el proceso de mezclado consiste en introducir las proporciones necesarias de cada tipo de polvo en los mezcladores. Parámetros como el tiempo, granulometría o tamaño de partícula son fundamentales para el resultado final.

Parte fundamental del proceso de aleación mecánica hay que entender el mecanismo capaz de optimizar y controlar el proceso de molienda. El problema incluye: dinámica del medio de molienda; la manera como la morfología y la microestructura de las partículas de polvo cambian durante la molienda; los factores que afectan al proceso de molienda y su resultado final; el proceso de la formación de las fases, como materiales cristalinos a amorfos o intermetálicos a nanocristalinos.⁴⁶

En la figura 6 se esquematiza el proceso de aleación mecánica. Cada que dos bolas de acero colisionan, atrapan partículas de polvo entre ellas, lo cual deforma las partículas y crea mínimas especies nuevas sobre la superficie de modo que puede ocurrir fácilmente la soldadura entre superficies adyacentes. Esta aleación se ve afectada por las colisiones bola – polvo – bola en varias etapas. En la primera, predomina una intensa soldadura en frío, y se forman particulados laminares compuestos de los constituyentes iniciales, figura 6a. Esto es seguido por el endurecimiento de las partículas, la fractura y la soldadura en frío lo que lleva partículas compuesto más finas, figura 6b. La formación de la solución sólida empieza en esta etapa. Luego, en un período de soldadura en frío moderada, la microestructura de las partículas se hace más fina, con espaciado típico entre partículas de 100 μm , figura 6c. Las composiciones de las partículas adyacentes convergen a la composición de la mezcla original, con una tasa de refinamiento de la estructura interna de las partículas (reducción en la escala de la microestructura) que es aproximadamente logarítmica con el tiempo de procesamiento. La etapa final es un período estable, figura 6d. Cuando se completa el tiempo, las partículas tienen una

estructura metaestable extremadamente deformada, que contiene dispersoides. Generalmente, en este punto la escala microestructural está muy por debajo del nivel del micrómetro.

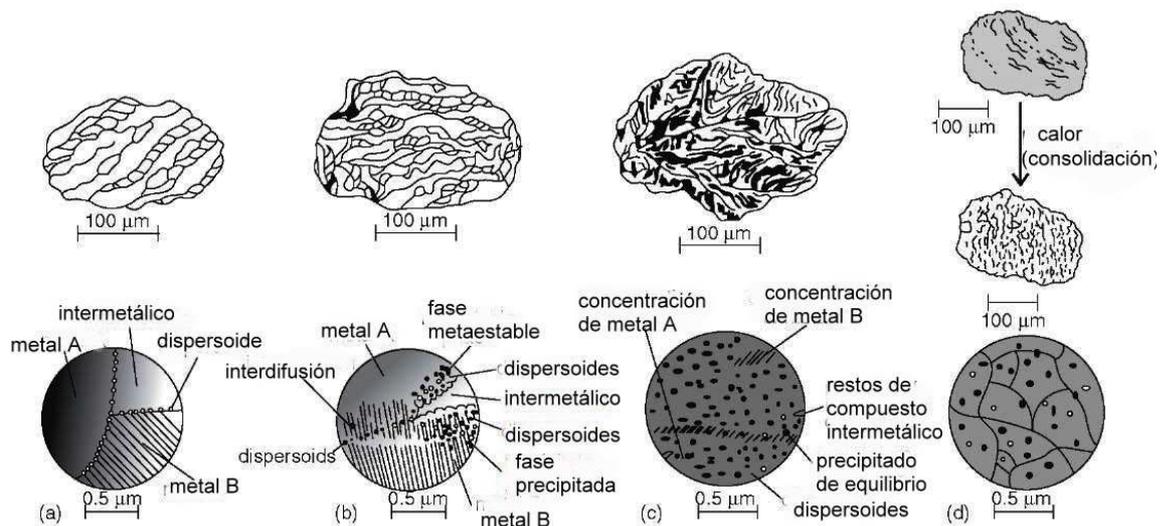


Figura 6. El proceso de aleación mecánica [47].

Estos resultados se obtienen porque durante la molienda los polvos están sometidos a un proceso constante de fractura, atrición, aglomeración y mezclado por lo cual además de producirse una reacción en estado sólido, también ocurre la disminución considerable del tamaño de partícula y se pueden obtener con facilidad materiales nanofásicos. Los nanocristales así obtenidos contienen una alta densidad de defectos y una gran área superficial específica. Se ha demostrado frecuentemente que estos materiales tienen propiedades físicas y mecánicas novedosas y superiores a los materiales policristalinos de grano grueso convencional; debido a las dimensiones extremadamente pequeñas, que hace que una gran fracción de átomos en este material esté localizada en los límites de grano. Estos cristalitas existen a expensas de una alta energía de límite de grano, interfaz o superficie.^{48,49}

Lo anterior no quiere decir que los distintos tratamientos termomecánicos no se sigan utilizando para obtener granos finos y que, combinados con la adición de aleantes, pueden producir materiales con las condiciones que se buscan.⁵⁰

2.3 Propiedades magnéticas

Por la íntima relación entre microestructura y magnetismo, como se ha anotado, se ha encontrado que se pueden obtener aleaciones Fe- Al con diferentes propiedades magnéticas variando la composición y el tratamiento térmico.⁵¹ Esto porque una de las características más sobresalientes de las aleaciones Fe Al ricas en Fe es que cualquier cambio estructural se refleja directamente en su comportamiento magnético. Es decir, cualquier ligera deformación mecánica sobre la aleación ordenada causa un aumento abrupto de la señal electromagnética;^{17, 52-60} en efecto, esta aleación presenta una facilidad poco usual de sufrir transiciones orden - desorden. Realmente, con una simple compresión, se induce una estructura de solución sólida y el parámetro de la red se puede

aumentar hasta 1% en algunas aleaciones. Este cambio se refleja inmediatamente en el comportamiento magnético. Por ejemplo, para ciertas composiciones las muestras ordenadas presentan una gran contribución paramagnética, pero se hacen ferromagnéticas cuando se comprimen. Más aun, cambios pequeños en el contenido de Fe de la aleación (menos de 1 % at.) inducen grandes cambios en su comportamiento magnético.^{61, 62} Con el fin de explicar esos comportamientos se debe tener en cuenta la íntima relación que hay entre la microestructura y el magnetismo; ciertamente, esto está ligado con el hecho de que el lado rico en hierro del diagrama Fe – Al, figura 3, presenta las tres fases principales ya mencionadas: D0₃ y B2 ordenadas and B2, y la desordenada A2. Por esta razón, las aleaciones intermetálicas Fe – Al ricas en hierro se consideran como un campo de ensayo para probar las teorías e hipótesis del magnetismo fundamental.

Otro fenómeno importante en estos materiales es la magnetostricción, es decir, el cambio en las dimensiones cuando se aplica un campo magnético. Esta propiedad hace muy interesantes las aleaciones Fe – Al por su potencial como uso en sensores de bajo costo. Las medidas de magnetostricción a temperatura ambiente indican que se multiplica por cinco con adiciones de hasta 30% de Al.^{63, 64} Esos trabajos se han llevado a cabo en monocristales y permiten concluir que hay una gran dependencia entre la magnetostricción y la temperatura y además que la estabilización de la estructura bcc desordenada es un componente fundamental en el aumento de la magnetostricción de estos materiales. Por otro lado, se encontraron valores más elevados de la magnetostricción en cintas enfriadas rápidamente,^{65 - 67} y también se ha estudiado la microestructura y la magnetostricción a temperatura ambiente de las aleaciones FeAl policristalinas.⁶⁸ Estos trabajos concluyen que la magnetostricción en este sistema depende fuertemente del tratamiento térmico (y por tanto, de la estructura), la temperatura y la composición.

Una propiedad magnética importante que se ha observado en las aleaciones Fe - Al es el mictomagnetismo, que es una forma de magnetismo cuántico que incluye el traslape de las funciones de onda. Es decir es un sistema de spin en el cual se mezclan varias interacciones de intercambio. Cuando las aleaciones se enfrían en un campo magnético cero, tienen bajas remanencia y coercitividad. Pero cuando se enfrían bajo un campo magnético, tienen una remanencia mucho mayor y el ciclo de histéresis se desplaza en la dirección opuesta al campo. Este fenómeno, observado a bajas temperaturas, tiene como consecuencia el aumento de la magnetización que se ve en las curvas de magnetización a baja temperatura cuando ésta se aumenta,^{69, 70} en un cierto intervalo de concentraciones de Al. Estos sistemas mictomagnéticos se caracterizan por la ausencia de un orden magnético por debajo de la denominada temperatura de congelamiento (T_f) como consecuencia del debilitamiento de los mecanismos de intercambio magnético entre los momentos magnéticos.

Las posibles aplicaciones del magnetismo de las aleaciones Fe – Al y todos estos fenómenos han sido estudiados mediante distintas técnicas, incluso con cálculos ab initio, pero, por cuestiones de espacio, no es posible seguir ahondando en el asunto.^{71 - 78}

2.4 Propiedades químicas

Las aleaciones de Fe-Al se usan actualmente en varias y diferentes aplicaciones en las industrias químicas, petroquímicas y generadoras de energía eléctrica. La aplicación principal es en el entubado de calderas, generadores de vapor, hornos de refinería e intercambiadores de calor de alta y baja presión. El incentivo económico es el bajo costo y superior resistencia a la corrosión en atmósfera sulfurante de las aleaciones Fe-Al en comparación con las aleaciones con base Fe-Cr-Ni y superaleaciones con base Ni actualmente en servicio. Para hacer que estas aleaciones resulten aceptables para el uso industrial, se han identificado tres áreas que necesitan mejorar, estas son: la baja ductilidad hasta temperaturas elevadas, la baja resistencia a la termofluencia en altas temperaturas y la resistencia a la corrosión en atmósferas carburizantes a altas temperaturas.⁷⁹

En la figura 7 se observa el comportamiento de la aleación Fe – Al, comparado con el del acero inoxidable en un ambiente con azufre y es evidente la superioridad aquella.⁸⁰ Esto se ha estudiado extensamente, sobre todo con recubrimientos de Fe – Al aplicados sobre acero, pero acá sólo se hará un breve resumen.

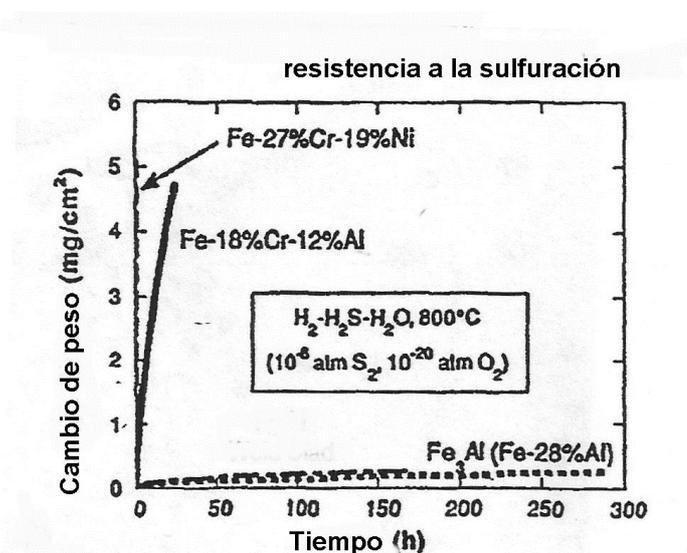


Figura 7. Resistencia a la sulfuración de aceros inoxidables y de la aleación Fe – Al [79].

Cuando se estudian las etapas de la corrosión de las aleaciones Fe –Al en ambientes oxidantes y sulfurantes se encuentra que la resistencia es proporcional al contenido de aluminio, que determina el tipo y morfología del producto de corrosión que se forma, el cual desarrolla con el tiempo una capa o capas superficiales y de acuerdo con estos productos hay varias etapas en el proceso de corrosión: inhibición, rotura y estado estable, figura 8.

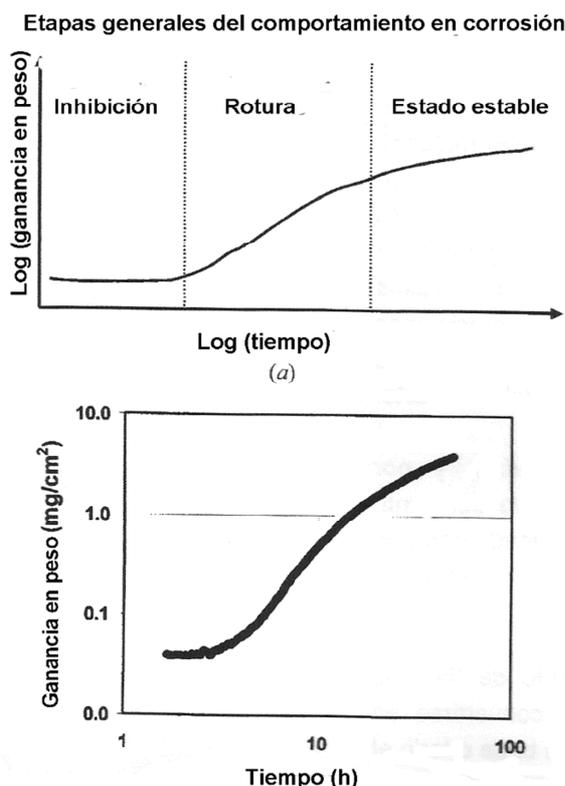


Figura 8. (a) Esquema de las tres etapas en el comportamiento en corrosión de las aleaciones Fe Al; (b) Gráfico de ganancia de peso vs tiempo, en escala logarítmica para una muestra Fe – 10Al, que exhibe las tres etapas [80].

La etapa de inhibición se caracteriza por el crecimiento inicial de una delgada capa superficial pasiva, que evita la excesiva degradación del sustrato y da poca ganancia de peso, debido a su habilidad para impedir la formación de productos de corrosión que incorporen azufre, los cuales crecen rápidamente. Esto se debe a la lenta difusión de los cationes y aniones a través de la capa continua. La rotura mecánica de la capa y la inhabilidad de restaurarse a sí misma (de acuerdo con el contenido de Al) lleva al crecimiento de fases sulfurosas no protectoras; así se da un crecimiento más rápido, pero en el sentido superficial del sustrato no perpendicular a él. Con el tiempo los nódulos se esparcen y llegan a formar una capa continua que de nuevo retarda el proceso y se llega a la etapa estable.⁸¹

Como se ha establecido, las propiedades antioxidantes y anticorrosivas de las aleaciones Fe Al se usan, sobre todo, para proteger el acero y para ello se usan técnicas como el calentamiento químico y el láser. En el primer caso se usa un flujo de polvo aluminizante que cubre la superficie del acero, y luego se forma la capa por calentamiento con inducción eléctrica. Esta tecnología elimina la capa superficial frágil compuesta de fases de elevado contenido de aluminio mediante el cambio de los parámetros del método para controlar el espesor, el contenido de aluminio y las fases que constituyen la capa de Fe Al. Esto mejora la resistencia a la deformación y la soldabilidad.⁸²

En el otro caso el polvo se aplica al sustrato mediante un pegante acrílico y se seca, luego se aplica un rayo láser para fundir y soldar el material, cuya cantidad y composición se han dosificado, formando una buena capa, como la que se observa en la figura 9, la cual exhibe excelentes propiedades químicas.⁸³

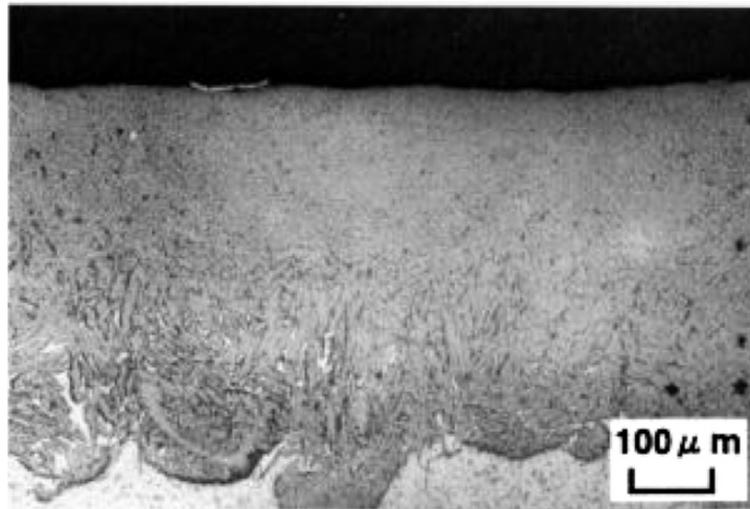


Figura 9. Microestructura típica de una capa de Fe₅₀Al₅₀ aleada con láser [82].

2.5 Propiedades mecánicas

El FeAl frágil, como el que se obtiene por laminación en caliente muestra, a temperatura ambiente un alargamiento del 0.1% y se fractura prácticamente en el esfuerzo de cedencia. Este material exhibe un elevado endurecimiento por deformación y casi no exhibe estricción a temperatura ambiente por lo que casi todo el alargamiento es uniforme y se fractura cuando alcanza la resistencia última sin alargarse.

Es por ello que se ha repetido que una de las limitaciones de las aleaciones Fe Al son sus propiedades mecánicas y que mediante diversas técnicas de procesamiento y aleación se busca mejorarlas. Por ejemplo, se sabe que aumentando la concentración de defectos puntuales, como las vacancias, aumenta la dureza y decrece la ductilidad, esto porque ellos actúan como obstáculos para las dislocaciones. Además estas aleaciones presentan otra anomalía y es que la resistencia a la cedencia aumenta con la temperatura, lo cual se cree que se debe al endurecimiento por vacancias, y la disminución en la resistencia por encima de la temperatura pico se atribuye a la termofluencia. Se sabe que a temperaturas elevadas se genera en estos materiales un gran número de vacancias térmicas, y su concentración aumenta con el contenido de aluminio, y con más de 25% at. Al el endurecimiento es notable. En Fe₃Al son monovacancias del Fe asociadas con los átomos Fe_{Al}, pero con más de 25% son defectos triples constituidos por divacancias de Fe y un átomo Fe_{Al}.⁸⁴ Es decir, las propiedades mecánicas dependen de la concentración de vacancias y por ello se estudia mucho su generación y aniquilación.⁸⁵⁻⁸⁷

El aumento de las vacancias con la concentración se debe que su energía de formación decrece con la disminución de los átomos Fe_{Al}. El aumento de la dureza se sabe que es proporcional la raíz cuadrada de la concentración de vacancias.⁸⁸

Además, como señalan Hanc y Frąckowiak⁸⁹ la adición de aleantes modifica la estructura de defectos y la composición de fases. El níquel y el cobre ocasionan un aumento de la concentración de vacancias respecto a las que se encuentran normalmente en Fe – Al, mientras que el cromo las disminuye, lo que aumenta el aumento de los átomos en sitios no correctos.

Obvio que el recocido, por ejemplo a 520° C, causa una notable disminución de la concentración de vacancias.

En resumen, mediante aleación y procesamiento se sigue tratando mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones FeAl,^{90, 91} ha habido avances, pero falta mucho.

2.6 Soldabilidad

La soldabilidad es esencial para casi todos los metales de ingeniería y, a veces, es un tema crítico para los materiales nuevos, avanzados. Los estudios de la soldabilidad de las aleaciones FeAl han mostrado que tienen una propensión general al agrietamiento en caliente y una dependencia específica del agrietamiento en caliente respecto a cambios menores en la composición. Por ejemplo, se encontró que una aleación con 35.8% at. Al que contenía 0.2% de Mo, 0.05% Zr y 0.24% B, con buena ductilidad a temperatura ambiente y resistencia a alta temperatura, se agrietó fuertemente en caliente durante ensayos de soldadura autógena^{92- 93}. Los estudios revelaron que los altos niveles de boro (0.24%) eran la causa del agrietamiento en caliente. Aleaciones Fe Al similares, pero sin boro o con carbono en vez de boro, eran mucho más resistentes al agrietamiento en caliente. En la figura 10 se compara el umbral de tensión de agrietamiento para distintos materiales.

Otras aleaciones Fe Al modificadas, con buena resistencia al agrietamiento en caliente contenían adiciones de Cr, Nb, o Cr + Nb + Ti.

Además debe recordarse el agrietamiento ambiental ya mencionado.

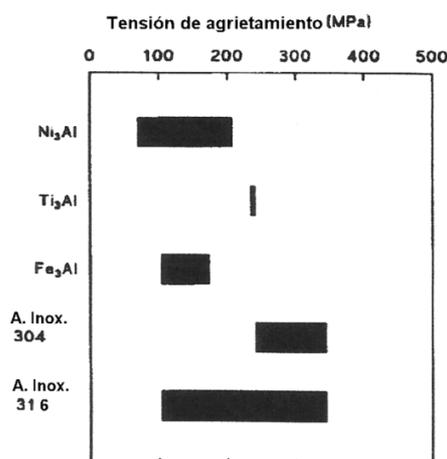


Figura 10. Comparación del umbral de tensión para producir agrietamiento en caliente durante la soldadura de las aleaciones Fe₃Al con otras comunes [93].

Los aleantes afectan la soldabilidad y otras propiedades tanto por solución sólida como por mecanismos de precipitación, y, al aumentar la complejidad de la composición los efectos sinérgicos entre varios elementos de aleación se hacen muy importantes. Como se ha señalado, las aleaciones con Mo, Nb, Zr, B y C muestran mayor resistencia a la tensión y a la termofluencia, pero al costo de la ductilidad a temperatura ambiente y la soldabilidad. Para establecer una composición óptima hay que hacer balances con los valores aceptables de las tres propiedades. Por ejemplo, una resistencia a la termofluencia de más de 200 h (a 593° C y 207 MPa) y resistencias de 500 MPa o más (desde temperatura ambiente hasta 600° C) se pueden obtener si la aplicación permite menor ductilidad y soldabilidad a temperatura ambiente. De acuerdo con McKamey,⁹⁴ para producir una composición de los materiales señalados con una combinación aceptable de propiedades, los contenidos de carbono deben estar entre 0.03 y 0.04% at. para resistencia a la termofluencia y soldabilidad. El boro puede promover la resistencia a la termofluencia, pero se debe mantener en 0.005% o menos y el Zr en 0.05% o menos para preservar la soldabilidad. El nivel de Mo debe ser, al menos, de 0.4% para la resistencia a la fluencia, pero no más 1% para buena ductilidad a temperatura ambiente, y para la resistencia los niveles de Nb deben estar cercanos a 0.5% para la resistencia.⁹⁵

La composición balanceada debe estar aparejada con excelentes los sistemas de procesamiento si se quieren obtener buenas propiedades mecánicas y preservar la soldabilidad en estas aleaciones.^{96, 97}

3 LOS ACEROS Fe – Mn – Al

Los aceros inoxidable con cromo y níquel, desarrollados a principios del siglo XX en Inglaterra y Alemania, son materiales ampliamente usados en todos los campos de la actividad humana^{98, 99} En el caso de los aceros ferríticos y los martensíticos, estas aleaciones deben sus características químicas a una película pasiva de óxido de cromo que impide su posterior oxidación. En los aceros austeníticos este efecto se ve reforzado por las características mecánicas de la estructura austenítica, debida al efecto del níquel.

En los aceros inoxidable se utiliza la mitad del cromo que se consume en el mundo^{100, 101} Dado que el cromo y el níquel son materiales estratégicos, durante años se ha buscado sustituirlos parcial o totalmente, en los aceros inoxidable. Esto porque el 95.1 % de las reservas mundiales de cromo están en dos países: Zimbabwé y Suráfrica.¹⁰² Como sustitutos del cromo se han explorado Ta, Ti, Mo, V, Si y Al. Para reemplazar al Ni se han usado N y Mn. Debido a su abundancia y posibilidades tecnológicas el Al y el Mn han permitido desarrollar aceros Fe - Mn - Al, los cuales se discuten aquí. Sus aplicaciones se dan en ambientes corrosivos y a alta temperatura.

Otra razón para usar aceros Fe – Mn – Al es siguiendo otro camino, como sustituir los aceros Hadfield de alto manganeso, –que tienen 13% en peso de Mn y 1.3% en peso de C– donde se añade aluminio para obtener aceros livianos, pues se ha encontrado que si el manganeso se eleva a intervalos de 20 a 30% y se añade Al, se obtiene un acero completamente austenítico cuando se homogeniza a 950° C y así se reduce la densidad hasta 15% cuando se compara con los aceros convencionales templados y revenidos.¹⁰³

3.1 Estructura de las aleaciones Fe -Mn -Al

El sistema Fe - Mn - Al ha sido investigado hace ya tiempo y se sabe que la estructura cúbica centrada en las caras se forma hasta niveles elevados de aluminio y manganeso; Schmatz reporta que la estructura fcc de las aleaciones con elevados contenidos de aluminio y manganeso es inestable, con una transición a la estructura frágil del manganeso - β cuando se enfría lentamente.¹⁰⁴

En la figura 11 se muestra una sección isoterma a 1000°C del diagrama ternario Mn-Fe-Al. Se observa una amplia pero distinguible fase de Mn - β , con una dirección de orientación que yace aproximadamente sobre una línea de concentración electrónica constante cercana a siete, lo cual indica que el Mn - β es una fase electrónica. La relación entre los radios atómicos de los componentes en esta fase, excepto las soluciones terminales en el Mn, están cerca de la unidad, lo cual sugiere que además de la relación electrónica cercana a siete, también es importante una relación favorable de tamaños atómicos para la estabilidad de la fase Mn - β .

La fase bcc binaria Fe-Al se extiende en el campo ternario con una nariz que alcanza hasta aproximadamente 43 % de Mn y 18% Fe. El límite de la fase bcc es extremadamente sensible a la temperatura y los campos bifásicos son estrechos. La fase MnAl (*h*) que es bcc a 1000°C también muestra un amplio campo bifásico en este diagrama ternario y se extiende hasta 15% de Mn y 22% de Fe. La fase se transforma en MnAl(*l*) rombohédrica durante el enfriamiento rápido, que hereda los extensos límites de la fase madre.

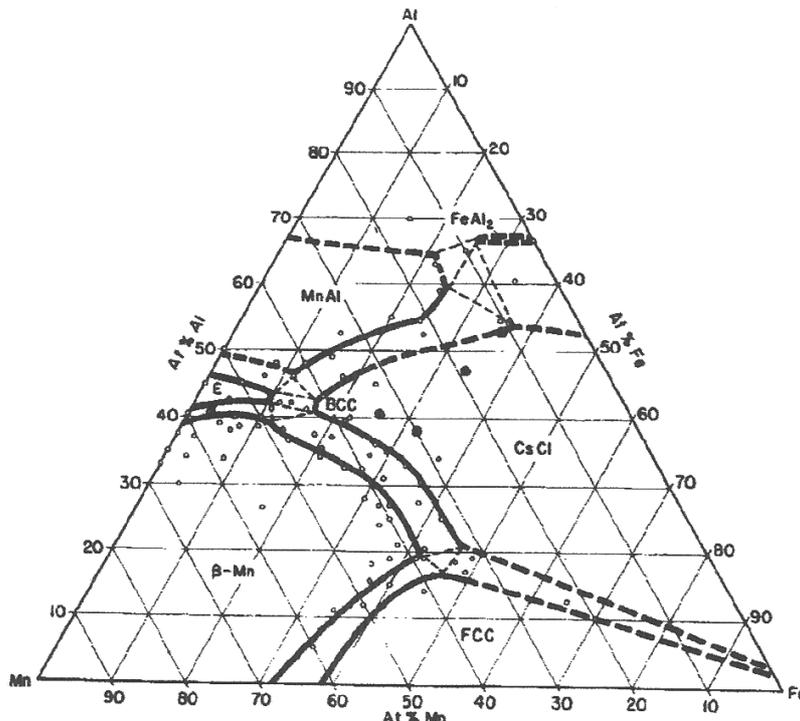


Figura 11. Parte de una isoterma a 1000°C del sistema Mn-Fe-Al. Dentro del campo bcc, las aleaciones con superred tipo CsCl se indican con círculos llenos (●) y las aleaciones desordenadas con círculos (○) [105].

Similarmente a la fase bcc, la estructura CsCl también se encuentra fuertemente estabilizada por el aluminio. La fase ordenada FeAl cuyos límites en el diagrama binario indican estabilización mucho más allá de los límites equiatómicos se extiende más en el diagrama ternario Mn – Fe – Al, hasta 34% de Mn, lo que indica la existencia de una configuración de más baja energía para la fase bcc extendida (ordenada)

La principal conclusión es que el aluminio favorece fuertemente la estabilización de la fase bcc en este sistema, pero menos que en otros sistemas ternarios con metales de transición.

Del diagrama ternario se ve entonces que las aleaciones con contenidos de hasta 60% de Mn y hasta 15% de Al son austeníticas. Las aleaciones con 20 - 40% de Mn y hasta 10% Al, con contenidos máximos de 1% C, son las que se han escogido como reemplazos promisorios de los aceros inoxidable austeníticos. En la figura 12 se ve la esquina del hierro en el diagrama ternario simplificado (con ~ 1% C) a 1150°C, que permite observar las fases en estas aleaciones. Después de templar desde 1150°C las aleaciones por debajo de la línea *ab* son monofásicas y las que están por encima son bifásicas.

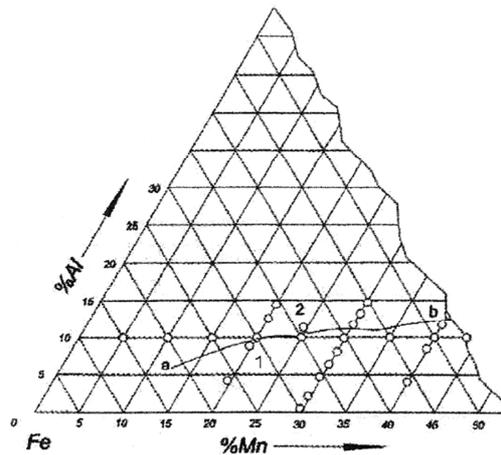


Figura 12. Esquina del hierro en el diagrama ternario Fe-Mn-Al (con ~1% C) a 1150°C: (1) aleaciones con estructura monofásica de soluciones sólidas γ ; (2) aleaciones con estructura bifásica de soluciones sólidas γ y α [104].

Con los anteriores parámetros de composición se han preparado aleaciones para distintas aplicaciones. Así Kayak reporta que para obtener una estructura austenítica y buenas propiedades fisicoquímicas las aleaciones Fe-Mn-Al deben contener 8 -10% Al, 25-30% Mn y ~1% C.¹⁰⁶ El aumento en el contenido de aluminio o la disminución en el contenido de Mn o C da como resultado una estructura α , que perjudica las propiedades magnéticas y las características de estas aleaciones.

Después de templar desde 1150°C y envejecer 16 h a 550°C las aleaciones de la composición nominal señalada tienen las siguientes propiedades mecánicas: resistencia última 880 – 931 MPa, resistencia del 0.2% 784 – 833 MPa, alargamiento 10 - 20% y reducción de área 15-30%. Las aleaciones con composición óptima tienen una densidad de 6.7 - 6.8 g/cm³. Resultados similares reportan Rodríguez y otros para experimentos posteriores.¹⁰⁷

Sin embargo, se han continuado haciendo trabajos con estas aleaciones para adecuarlas a las aplicaciones estructurales, donde se busca bajar peso. Las composiciones incluyen 18 – 20 % en peso de Mn, 9 – 12% Al, 0.7 – 1.2% de C. Frommeyer. y Brux, añadieron hasta 12% de Al y reportaron una relación lineal que indicaba 1.5 de reducción en peso por cada 1% de Al añadido. Su aleación típica Fe–28Mn–12Al–1C dio una resistencia a la cedencia de 730 MPa y una resistencia última de 1000 MPa con un alargamiento total de 50%.¹⁰⁸

Por su parte Sutou *et al* han reportado que la capacidad de deformación en frío de las aleaciones Fe–20Mn–1C–Al se ve severamente deteriorada cuando el aluminio pasa de 11 % en peso y demostraron que el Cr aumenta mucho la trabajabilidad en frío aún con elevados contenidos de C. Con la ayuda de Cr, produjeron una aleación Fe–20Mn–13Al–1.3C–5Cr que tiene una densidad de 6.43 g/cm³ (18.3% de reducción de densidad), una resistencia a la cedencia de 915MPa, una resistencia última de 1140MPa y un alargamiento total de 22%.¹⁰⁹

La matriz de estos aceros Fe – Mn – Al – C puede ser ferrita o austenita o una mezcla de las dos, dependiendo del contenido de elementos estabilizadores de la austenita como el Mn y el C. En la figura 13 se ven los diagramas de fase para una aleación Fe–5Mn–(0–9)Al calculados con CALPHAD según el método de Chin et al.¹¹⁰ y reproducido como una función del carbono a varias temperaturas desde 500 a 1200° C . A 0% Al, como se ve en la figura 13(a), la austenita tiene una región monofásica en un amplio intervalo de C de 0 a 1.9% a temperatura elevada, pero coexiste con la ferrita y al cementita a temperaturas más bajas. A 0.6% aproximadamente, ocurre una reacción eutectoide donde la austenita se descompone en ferrita y cementita laminares. En la figura 13(b), con 3% Al se ve que la región monofásica de austenita se ha reducido, pues el contenido de Al estabiliza la ferrita y suprime la formación de austenita de bajo carbono (< 0.16%). Sin embargo, con 3% Al se observa carburo kappa (κ) a baja temperatura en el lado del carbono más alta. El carburo κ está presente hasta 650° C para 2.0% C.

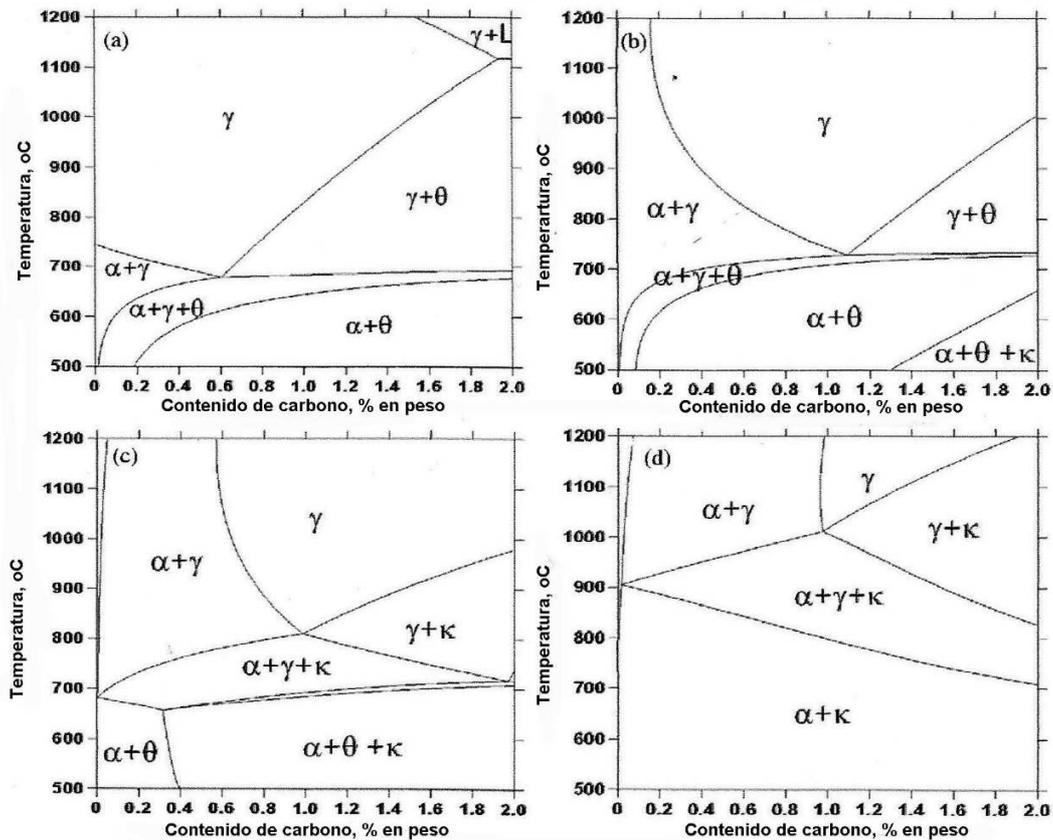


Figura 13. Diagrama de fases de aleaciones Fe – 5Mn – (0 – 9)Al – C calculados con base en CALPHAD usando datos de la ref Chin. Los límites de fase muestran austenita (γ), ferrita (α), cementita (θ) y carburo κ , para una composición fija de 5% Mn, como función del contenido de carbono a concentraciones de (a) 0%, (b) 3%, (c) 6% and (d) 9% [111].

En este punto hay que anotar que el carburo κ , $(\text{Fe, Mn})_3\text{AlC}_x$, tiene la estructura cúbica $E2_1$ de la perovskita, en la cual el aluminio ocupa las posiciones de los vértices, el hierro y el manganeso ocupan las posiciones de las caras centradas, y el carbono el sitio octaedral intersticial de cuerpo centrado, figura 14. El carburo κ tiene una relación de orientación cubo a cubo con la matriz austenítica con $\langle 100 \rangle_{\kappa} // \langle 100 \rangle_{\gamma}$ y $\{001\}_{\kappa} // \{001\}_{\gamma}$.¹¹¹⁻¹¹³

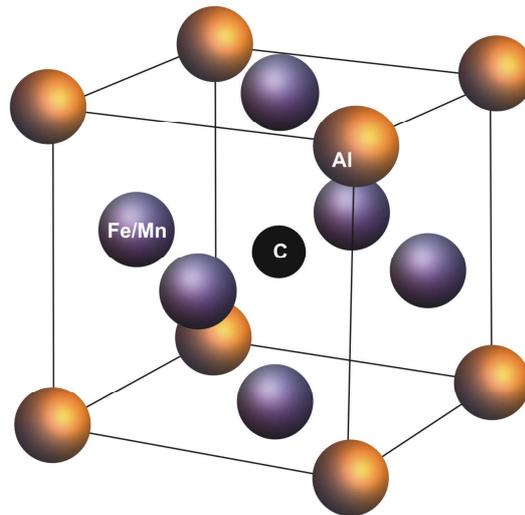


Figura 14. Estructura del carburo κ [113].

Al aumentar el contenido de Al a 6% decrece más la estabilidad de la austenita a temperaturas más elevadas y mayores contenidos de carbono, figura 13(c). El mayor contenido de Al también aumentó la estabilidad del carburo κ mayores temperaturas y menores contenidos de C a expensas de la estabilidad de la cementita. A 1 % aproximadamente, ocurre una reacción eutécticoide donde la austenita se descompone en ferrita y carburo κ laminares. Cuando el Al aumenta a 9%, la región austenítica se limita a contenidos mayores de C y temperaturas más elevadas, la estabilidad del carburo κ aumenta y reemplaza a la cementita en todo el intervalo de C a bajas temperaturas, como se ve en la figura 13(d). Kim, Hansoo, Dong-Woo Suh and Nack J.¹¹⁴

Ishida *et al.*¹¹⁴ investigaron aleaciones Fe–Al–Mn–C con un contenido de manganeso de 20%, que se equilibraron a 900° C con un tratamiento isotérmico hasta de 210 h. La figura 15 muestra las isoterma de las relaciones de fase en aleaciones Fe – 20Mn – Al – C a 900 y 1000° C calculadas con base en CALPHAD (Chin) comparados con los datos de Ishida et al. Aunque la coincidencia no es perfecta, la influencia de los contenidos de C y Al sobre las fases, en particular del carburo κ , se reproduce muy bien. A 900° C, con un contenido de C de 0 – 2.3% y Al de 0 – 9%, se produce una estructura completamente austenítica. Se observa que la cementita es estable a concentraciones menores de 5.6% de Al. Generalmente hablando, de acuerdo con la figura 15, la austenita es estable para bajo Al y alto C y la estabilidad del carburo κ se asegura con contenidos elevados de C y Al. Se prefiere la cementita para niveles altos de C y bajos de Al y la ferrita es estable para alto Al y bajo C.

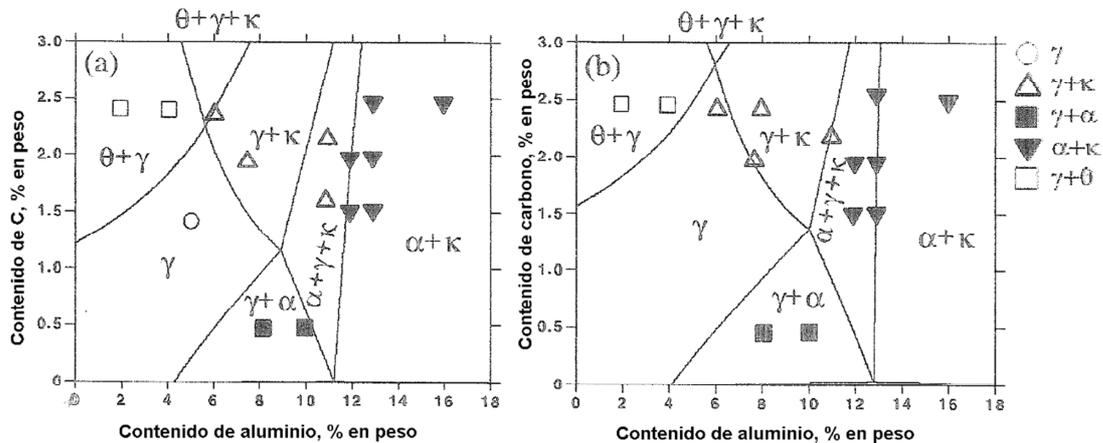


Figura 15. Relaciones de fase en aleaciones Fe–20Mn–Al–C (a) a 900° C and (b) 1200° C calculados con CALPHAD [110], en comparación con la información experimental [111].

También Bronz et al.¹¹⁵ investigaron un acero con Fe + (12,7 – 25,6)% Mn + (0 – 14,4)% Al y (0,02 – 2,18)% C + (0,001 – 0,135)% N –una de las llamadas aleaciones TRIPLEX– y la compararon con otras sin aluminio y sin nitrógeno; sus resultados se observan en la figura 16. Las aleaciones binarias Fe – Mn con un elevado contenido de manganeso tienden a la separación de fases en la fase líquida durante el enfriamiento hasta la composición correspondiente a la formación del Mn – β y regiones de concentración relativamente baja de manganeso, figura 16 a. Durante su enfriamiento rápido en las aleaciones Fe – Mn ocurre la transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$ y la formación de la martensita ϵ paramagnética, con el mecanismo de cizallamiento hcp de su tipo de red. El resultado es que la aleación recién vaciada, con un elevado contenido de manganeso, puede tener una estructura trifásica $\gamma + \epsilon + \text{Mn} - \beta$.

Tras el enfriamiento rápido la aleación sin aluminio Fe + 13,5% Mn, figura 16b, es completamente austenítica, por el poder estabilizador del manganeso. En el proceso de dopar con aluminio, que, en contraste, es un fuerte estabilizador de α , las regiones de la solución sólida γ se hacen más estrechas. Las aleaciones (Fe+13,5% Mn) - Al se hacen completamente ferríticas con más de 5% Al.

En la figura 16c se muestra una sección del diagrama de fases para las aleaciones (Fe+23,5% Mn) – Al y en la figura 16d la correspondiente a las de (Fe+19,1%Mn+9,0%Al+0,50%Si+0,03%Mo) – C.

El aluminio reduce la fase γ , amplía la fase α e inhibe la transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$, y por ello la fase α o la fase α con una pequeña cantidad de martensita ϵ puede estar, en el rango de concentraciones de Mn y Al, en la estructura de las aleaciones ternarias.

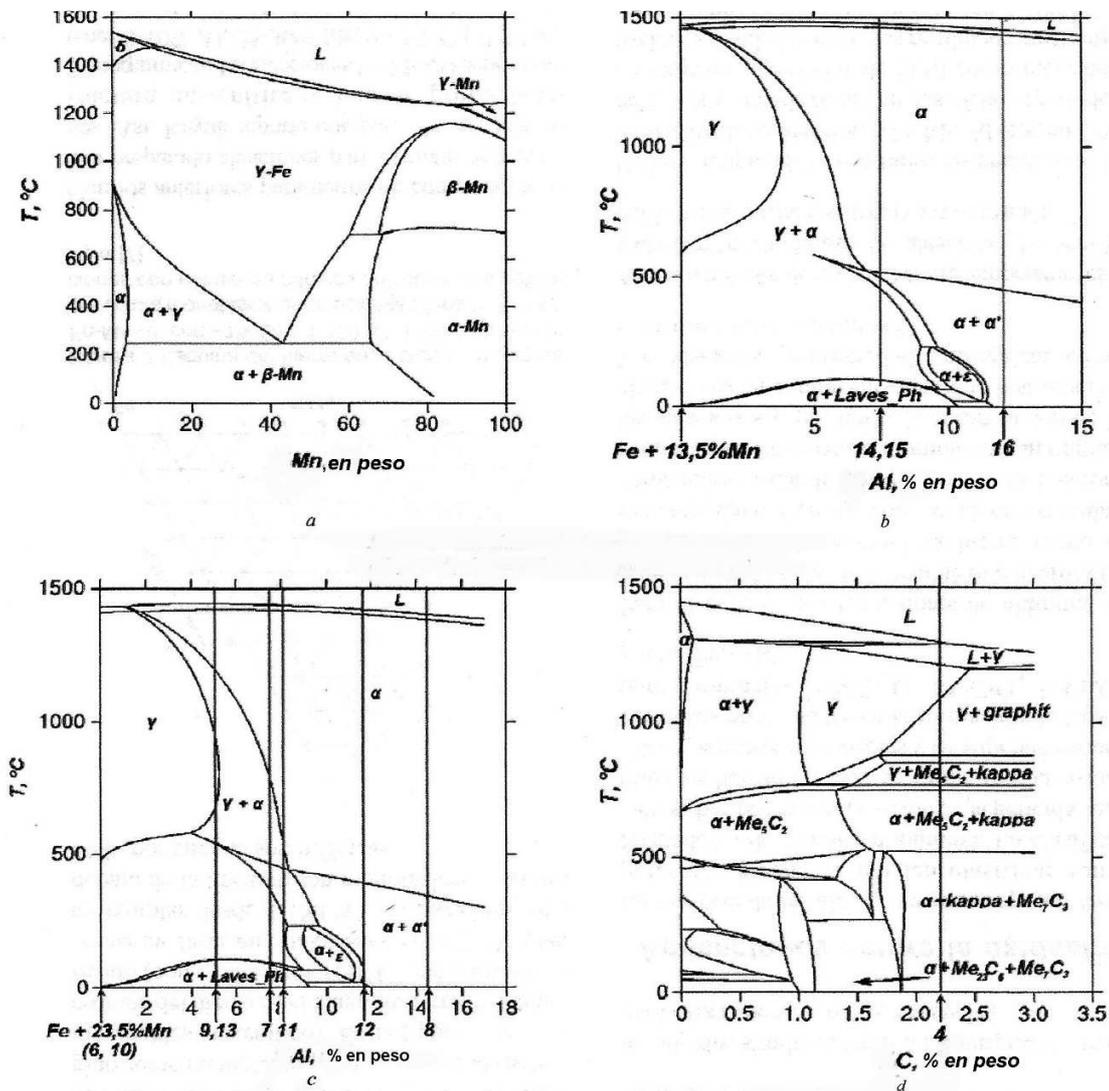


Figura 16. (a) Diagrama Fe – Mn; (b) Sección politérmica para las aleaciones (Fe + 13.5Mn) – Al; (c) Sección politérmica para las aleaciones (Fe +23,5% Mn) – Al; (d) Sección politérmica para las aleaciones (Fe+19,1%Mn+9,0%Al+0,50%Si+0,03%Mo) – C [115].

La microlaeación con nitrógeno también ayuda a la separación de fases y a la estabilización hasta temperaturas de transformación martensítica más bajas y reduce la cantidad de martensita ε que se forma en el enfriamiento. Para un mayor contenido de nitrógeno (0.135% en este caso) aparece nitruro de aluminio y los gases generados dejan porosidades. La aleación de las aleaciones Fe – Mn – Al con carbono o carbono y nitrógeno complica la forma de los diagramas y por ello a temperatura pueden aparecer carburos.

Sin embargo, estos temas relacionados con la adición de otros aleantes y las aplicaciones estructurales se tratarán más adelante.

3.2 Propiedades químicas

Los primeros desarrollos de estos materiales fueron para aplicarlos en ambientes oxidantes y corrosivos, lo cual se revisará a continuación.

La mayoría de las aleaciones para temperatura elevada se pueden clasificar como formadoras de cromita o alúmina. La clasificación se basa en la composición de la película continua de herrumbre que se forma tras la oxidación. Los aceros inoxidable y las superaleaciones basan sus propiedades en la formación de Cr_2O_3 pura o espinelas de NiCr_2O_4 , MnCrO_4 , FeCr_2O_4 y aún $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$.

Para el caso de los formadores de alúmina, se tiene que el Al_2O_3 es más estable que la cromita, pero en las aleaciones con base hierro, como ya se anotó, tanto el cromo como el aluminio actúan como fuertes estabilizadores de la ferrita. Las concentraciones elevadas de aluminio fragilizan las aleaciones y por tanto la composición de la aleación es un compromiso entre la resistencia a la oxidación y las propiedades mecánicas como la resistencia y la ductilidad.

Algunos trabajos a temperatura elevada han mostrado que las aleaciones Fe-Mn-Al exhiben una buena resistencia a la oxidación.

Perkins emprendió un estudio sistemático de la oxidación de las aleaciones Fe - Mn - Al (con y sin adición de C y N) tanto en gas cíclico como mezclado (oxidación/sulfuración). Sus resultados mostraron que, mientras todas las aleaciones con 3-10% Al y 0-40% Mn no tenían resistencia a la sulfuración a 980°C , ciertas aleaciones con alto aluminio y bajo manganeso desarrollaban capas protectoras de Al_2O_3 resistentes a la oxidación cíclica. Concluyó que las aleaciones formadoras de alúmina con 8 a 12% de Al y 2.5 a 10% Mn, podrían ser la base para el diseño de aleaciones resistentes al calor¹¹⁷ Infortunadamente, la adición de elementos intersticiales estabilizadores de la austenita, carbono y nitrógeno, era deletérea.

Jackson y Wallwork caracterizaron el comportamiento en oxidación de las aleaciones Fe- Mn - Al. Con la construcción de un mapa de óxidos como el de la figura 17, donde se ilustran las complejas interacciones entre composición, microestructura y resistencia a la oxidación. Las aleaciones se agruparon en cuatro grandes grupos de acuerdo con la morfología y composición de las capas formadas.¹¹⁸ Tipo I aleaciones que eran completamente ferríticas y contenían menos de 7% de Al y menos de 8% de Mn; Tipo II aleaciones que tenían microestructura duplex, con concentraciones de aluminio entre 5 y 10%, con concentraciones de Mn superiores a 8%; aleaciones Tipo III con aluminio entre 6 y 9% y casi 20% de Mn; y las Tipo IV que eran completamente ferríticas y contenían más de 9% de Al.

Las aleaciones tipo I al ser más ricas en hierro forman capas que no son protectoras, similares en morfología y composición a las de las aleaciones binarias Fe - Al.

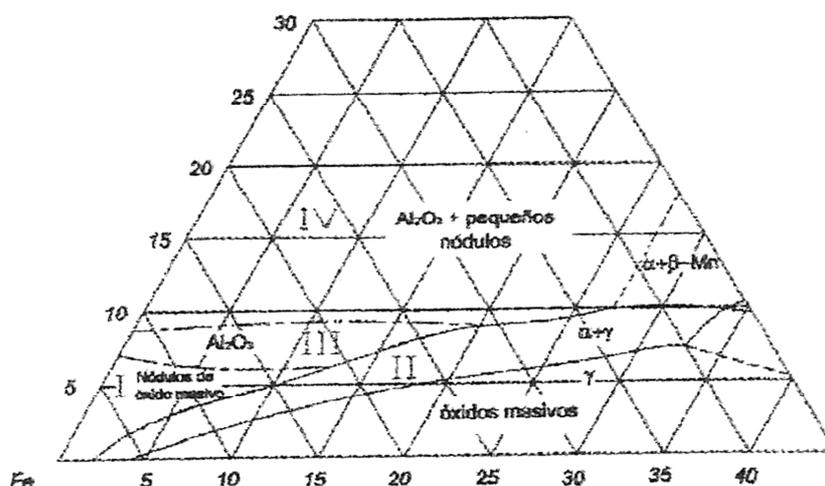


Figura 17. Mapa de óxidos para el sistema Fe - Mn -Al a 800°C, las líneas continuas representan los límites de fase y las punteadas las regiones con morfología similar en la capa de óxidos.

Las aleaciones Tipo II con estructura $\gamma + \alpha$ exhiben un comportamiento más complejo en la oxidación, pero en general su resistencia es más pobre

Las aleaciones Tipo III totalmente ferríticas se caracterizan por la formación de capas delgadas, adherentes y continuas de alúmina. Las Tipo IV también formaban capas de Al_2O_3 , pero interpenetradas por nódulos de óxido ricos en manganeso y por tanto su resistencia a la corrosión era menor.

En general, el límite entre el comportamiento protector y el no protector, en la figura 3, es decir entre los tipos III y los tipos I, II y IV coinciden con los límites de fase para α y $(\alpha + \gamma)$ y también $(\alpha + \text{Mn}-\beta)$ y $(\alpha + \beta + \text{Mn}-\gamma)$.¹²⁰

Con el fin de mejorar la resistencia a la oxidación se añade entonces silicio y es así como se han desarrollado aleaciones Fe - Mn - Al con hasta 3% de silicio retenido en la solución sólida austenítica. En este caso para verificar la oxidación se hicieron mapas de rayos X y se observó que era común la formación de capas superficiales de óxido ricas en alúmina. Además estas aleaciones tienen excelentes propiedades mecánicas.^{121 - 122}

Además del silicio, se han probado otros aleantes para mejorar la resistencia a la oxidación, así Buscail et al.¹²² estudiaron tres aceros austeníticos Fe-32Mn-6Al, Fe-30Mn-6,2Al-0,55Si y Fe-31Mn-6,8Al-0,8Si y obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 18. Fuera de observar el efecto del silicio, añadieron pequeñas cantidades de cerio y sus conclusiones son que en las aleaciones Fe - Mn - Al, cuando la temperatura es superior a 750° C, se forman óxidos, no protectores, de hierro y manganeso durante el estado transitorio (inicial). El proceso es demasiado rápido para establecer una barrera de difusión con una capa continua de alúmina, formada de acuerdo con la baja presión parcial que se mantiene en la intercara interna. Parece que el silicio tiene dos efectos. Por un lado, aumenta la tasa de oxidación del aluminio durante la etapa transitoria y por el otro, modifica las propiedades de difusión del $\text{Al}_2\text{O}_3 - \alpha$, eliminando la difusión del hierro.

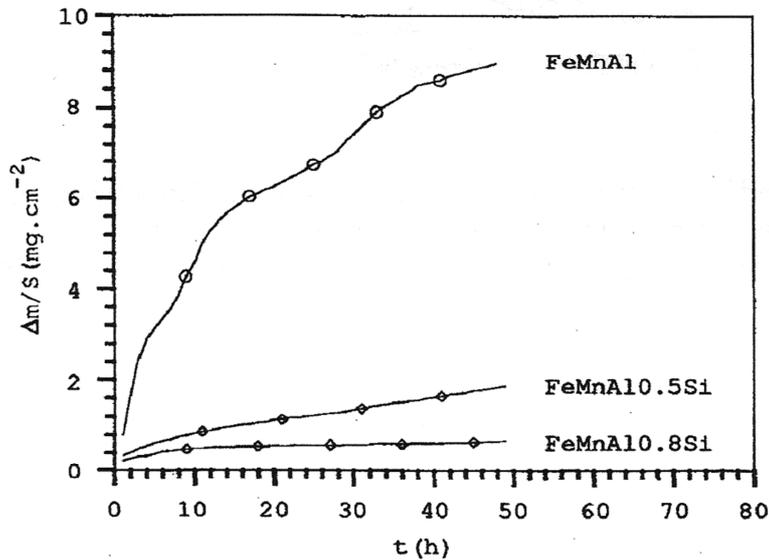


Figura 18. Cinética de oxidación de las aleaciones Fe-Mn-Al, Fe-Mn-Al-0.5Si, Fe-Mn-Al 0.8Si; $P_{O_2} = 20000 \text{ Pa}$, $T = 850^\circ \text{ C}$ [122].

De acuerdo con los mencionados autores, la deposición de cerio en la aleación Fe Mn Al lleva a un mejor comportamiento, atribuido a la presencia de una capa externa de óxido de cerio que limita el proceso de oxidación. Parece que el cerio no se incorpora a la capa general. Por otro lado, en las aleaciones con silicio este promueve la incorporación del cerio en la capa que se forma durante la etapa transitoria. Así la oxidación aumenta debido a un proceso interno de oxidación.

Se han probado otros aleantes, con diversos resultados, pero esas ya no son, aleaciones Fe – Mn – Al.¹²⁴

Entre las propiedades químicas es importante la resistencia a la corrosión y se sabe que en los sistemas de aleación Fe – Mn – Al, ésta depende principalmente de la concentración de aluminio. El alto tenor de manganeso (20 - 30% en peso) se incorpora para lograr la estructura austenítica monofásica.

Se tiene información sobre el comportamiento de estas aleaciones en medios acuosos. Así, se ha propuesto una aleación de Fe - 30Mn - 10Al - Si como una alternativa para reemplazar el latón en los propulsores de los barcos marinos. De acuerdo con Rosie Wang,¹²⁵ una de las pioneras en la investigación de estos materiales, la resistencia mecánica, la dureza y la ductilidad son mejores en esta aleación que en el latón usado en estos "propellers", cuya composición nominal es 55Cu - 41 Zn - 3Mn - 1Fe. En la figura 19 se muestra la curva de polarización para las aleaciones (Fe - 30Mn - 10Al - Si) comparada con la de un acero inoxidable (18Cr - 9Ni -Ti) en agua salada artificial. Es muy interesante que la densidad de corriente (I_{corr}) de las dos muestras es la misma ($2.905 \times 10^3 \text{ nA/cm}^2$). Debido a su menor densidad la aleación Fe - Mn - Al tiene una tasa de corrosión menor que la del acero 18Cr - 9 Ni - Ti. Por ejemplo R_{corr} para la aleación Fe - Mn - Al es $30.6 \mu\text{m/año}$, mientras que para el acero 18Cr - 9Ni -Ti es de $31.8 \mu\text{m/año}$. Además el acero Fe-Mn - Al tiene otra propiedad interesante: no es susceptible a la corrosión bajo tensión.¹²⁶

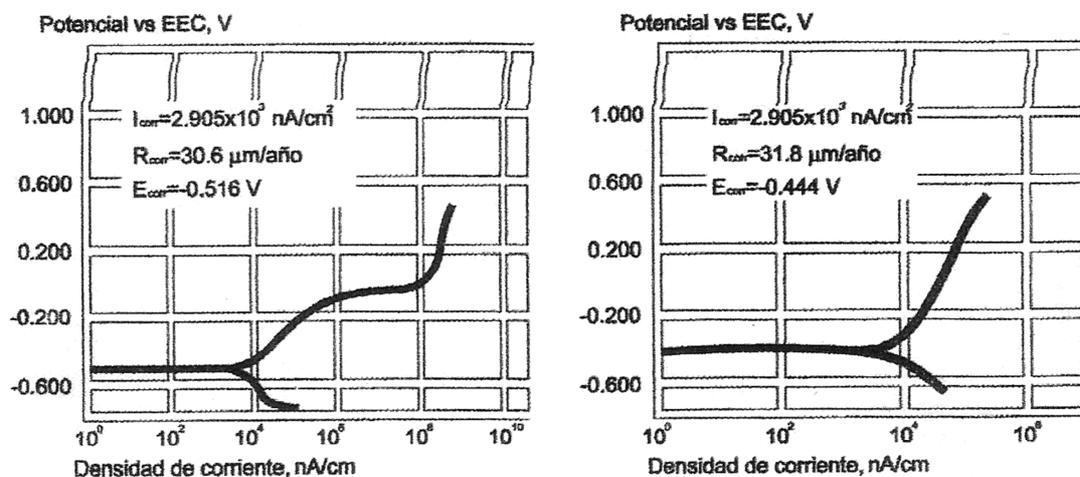


Figura 19. Curvas de Polarización (a) para el acero Fe -30Mn - 10Al - Si; (b) para el acero Fe - 18Cr -9Ni - Ti [124].

Sin embargo, un estudio realizado en la Universidad Federal de San Carlos en el Brasil con aleaciones 32Mn - 8 Al - 1.5Si en soluciones alcohólicas de perclorato de sodio, mostró que la resistencia a la corrosión de la aleación en este medio es inferior a la del acero AISI 304, como se ve en la figura 20. En este caso la tasa de corrosión depende del contenido de perclorato de sodio en la solución alcohólica y el potencial de transpasivación ocurre a un valor más anódico a mayor concentración de NaClO_4 . O sea que la aleación 32 Mn - 8Al -1.5Si se puede pasivar en las soluciones estudiadas.¹²⁷

Un estudio similar, en soluciones de cloruro de sodio, fue llevado a cabo por Opiela et al,¹²⁷ con un acero 0.054 C - 24.4 Mn - 3.49 Si - 1.64 Al y su conclusión es que este material muestra pobre resistencia a la corrosión en las soluciones señaladas. Los productos de corrosión formados están más relacionados con la composición y no con la estructura de las fases del acero. Esto está conectado con la elevada tasa de disolución del manganeso y del hierro en la solución de NaCl. La baja estabilidad del Mn lleva a la formación de una capa inestable y a la disolución preferencial del manganeso en la intercara óxido - electrolito.

Un estudio del acero Fe - 0.05C - 29Mn - 3.1Al - 1.4Si en ambientes ácidos (0.1M H_2SO_4) y de cloruros (3.5% en peso de NaCl) fue llevado a cabo por Kannan et al.¹²⁹ y el resultado se comparó con el de un acero IF de alto manganeso (IF - libre de intersticiales) y se encontró que este era mejor que el acero Fe-Mn-Al-Si).

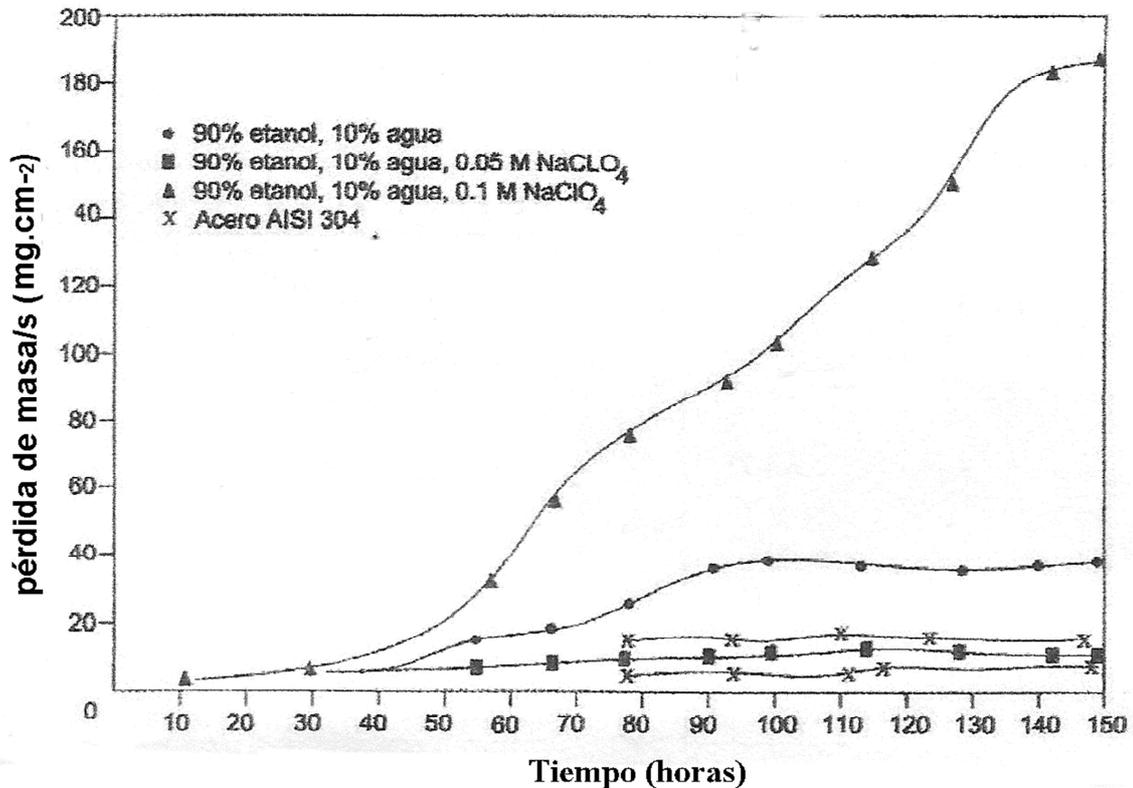


Figura 20. Pérdida de masa de la aleación 32 Mn - 8Al -1.5Si comparada con la del acero AISI 304 en tres soluciones (C.P.1 sin clorato, C.P.2 0.05M NaClO₄, C.P.3 0.1 NaClO₄) [126].

También se estudió el comportamiento de aceros Fe-0.2C-25Mn-(1-8) con cantidades crecientes de Al, hasta 8% en peso, en 3.5% peso de NaCl. ¹³⁰ Hamada, el autor reportó que la resistencia en cloruro es muy baja. La corrosión predominante es corrosión general, pero se observaron picaduras. En los aceros hasta 6 % Al las picaduras ocurrían aleatoriamente, pero en las estructuras bifásicas, $\alpha + \gamma$, como en el acero (Fe-0.2C-25Mn-8Al), ocurrían preferencialmente en la fase α . La resistencia se podía mejorar con pasivación en ácido nítrico, que modifica la constitución de la capa pasivadora. ¹³¹ Esto se hizo reduciendo la concentración superficial de Mn y enriqueciendo la capa con elementos que mejoran la resistencia a la corrosión, como Al y Cr.

Se logró un mejor efecto con la modificación química, añadiendo Al y Cr a aceros Fe-0.26C-30Mn-4Al-4Cr and Fe-0.25C-30Mn-8Al-6Cr. ¹³² A su vez un acero con mayor contenido de Cr, C y N mostró pasividad a una densidad de corriente cinco órdenes de magnitud menores que la del acero Fe-22Mn-0.6C. ¹³³

Sin embargo, como en el caso anterior, los aceros ya no son estrictamente Fe – Mn – Al.

3.3 Propiedades criogénicas

El interés por aplicar los aceros Fe – Mn en usos estructurales criogénicos data de principios del decenio de 1970, ¹³⁴⁻¹³⁶ motivado por el interés en el transporte y almacenamiento de gas natural licuado, como una tecnología para enfrentar la demanda de energía. Grandes acerías de todo el

mundo empezaron a investigar las posibilidades de estos materiales. Hubo un progreso significativo en la investigación y el desarrollo, pero el interés por el GNL se desvaneció antes de que los aceros estuvieran a punto y el asunto se abandonó durante algún tiempo.

En el decenio de 1980 renació el interés, pero para un propósito diferente, en este caso para aceros resistentes no magnéticos, necesarios en las grandes estructuras de los imanes superconductores de elevado campo, en la investigación de la energía de fusión. Se estudiaron varios candidatos promisorios incluida la aleación 22Mn-13Cr-5Ni-0.2N de Kobe Steel, un acero austenítico estable, que exhibía una combinación excepcional de resistencia y tenacidad a 4° K, en condiciones soldadas.¹³⁷⁻¹³⁹ Sin embargo, esta línea de investigación en aceros se abandonó cuando los diseñadores de los imanes concluyeron que les bastaba con aceros como el 316LN.

En el siglo XXI renació la necesidad de transportar y almacenar el GNL y volvió el interés por los aceros basados en Fe - Mn.¹⁴⁰ Ahora se investigan a fondo las propiedades criogénicas de los aceros Fe - Mn - Al - C y el efecto de las adiciones de elementos aleantes sobre esas propiedades, esto porque esas posibilidades se conocen, como ya se ha dicho, hace más de 40 años. Por ejemplo Kim et al.¹⁴⁰ tomaron una aleación Fe -30Mn-5Al- 0.3C (aleación A) a la cual añadieron 0.1% en peso de Nb (aleación B) y 0.1% de V (aleación C) y compararon la variación de sus propiedades con la temperatura, figuras 21 y 22.

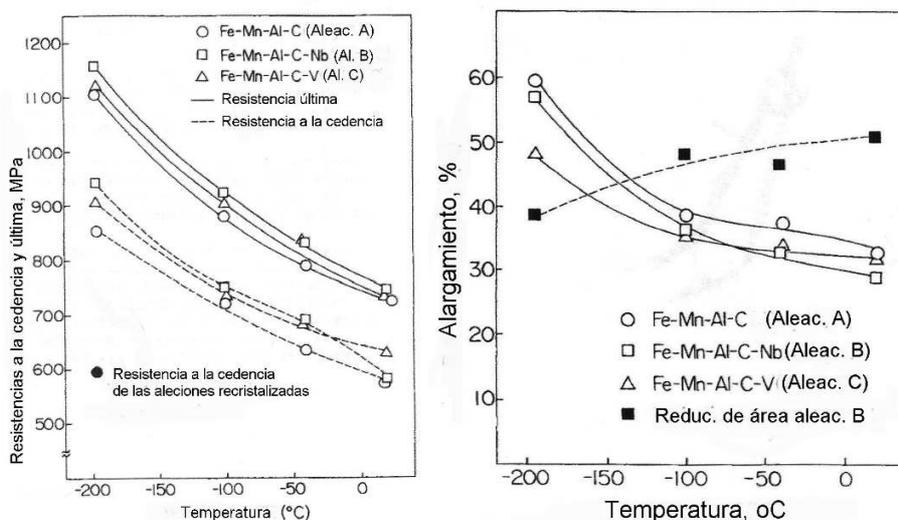


Figura 21. Variación de la resistencia y la ductilidad de aleaciones Fe - Mn - Al - C - X, con la temperatura [140].

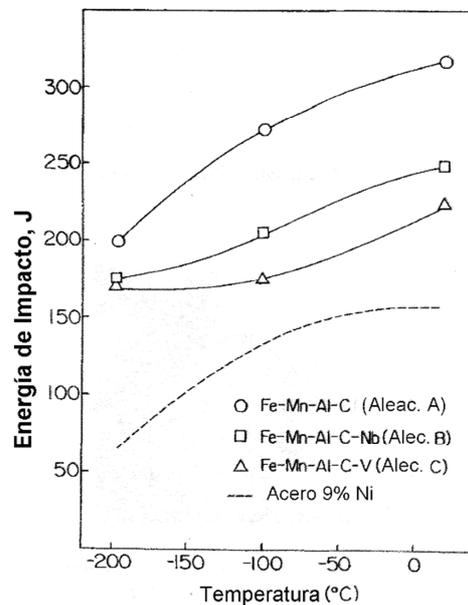


Figura 22. Variación de la tenacidad de aleaciones Fe – Mn – Al – C – X, con la temperatura [140].

Lo notable es como, tanto la resistencia como la ductilidad aumentan con la temperatura, lo cual se observa claramente para la aleación B en la figura 23.

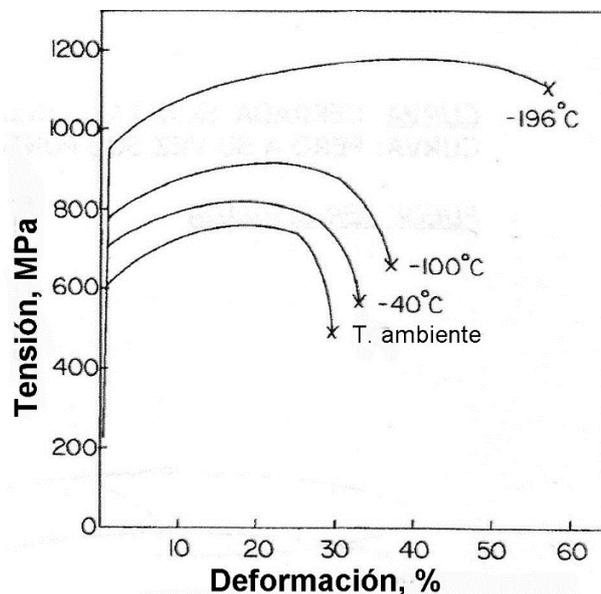
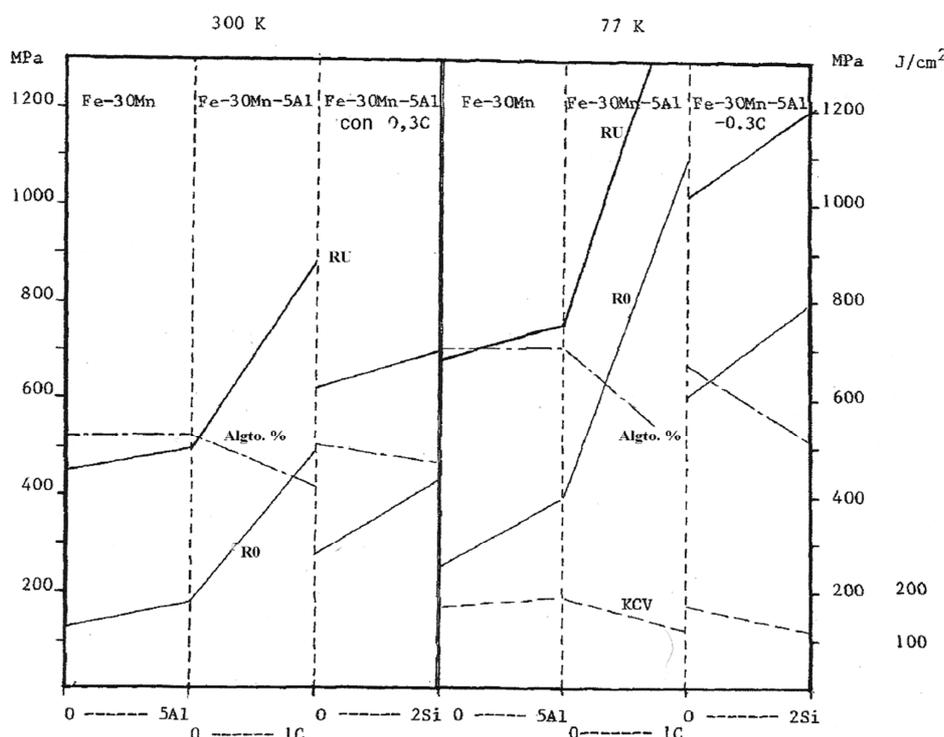


Figura 23. Propiedades mecánicas de la aleación Fe -30Mn-5Al- 0.3C – 0.1 Nb a distintas temperaturas [140].

El aumento de la ductilidad al disminuir la temperatura se atribuye a las maclas mecánicas inducidas por la deformación. Los grandes alargamientos uniformes se pueden alcanzar porque se puede evitar la deformación local. Si empieza una estricción local (encuellamiento), en la mitad

de la probeta de ensayo, las maclas mecánicas inducidas por la deformación se formarán preferencialmente en esa región. La posterior deformación se evitará debido al endurecimiento provocado por las maclas mecánicas. Entonces empezará el encuellamiento en otras regiones y este mecanismo múltiple dará como resultado un alargamiento uniforme. A temperatura ambiente, la cantidad de maclas mecánicas no es suficiente para evitar la deformación local y a medida que se baja la temperatura, se hace más favorable la formación de maclas mecánicas.

En la misma época que Kim y sus colaboradores Charles et al.¹⁴² usaron una aleación básica Fe - 30Mn - 5Al - 0.3C modificada con adiciones de aluminio, carbono y silicio. En la figura 24 se ven las propiedades de estos materiales a 300° K y 77° K



RU: Resistencia última; **R0:** Resistencia a la cedencia; **Algt.:** Alargamiento; **KCV:** Energía absorbida en el ensayo Charpy.

Figura 24. Propiedades mecánicas de las aleaciones basadas en Fe - 30Mn a 300° K y 77° K [141].

También en este caso se observan las superiores propiedades a 77° K, lo cual explica la razón por la cual estos materiales se siguen investigando para las aplicaciones criogénicas.¹⁴²

3.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas dependen de los constituyentes de la matriz, así en las aplicaciones que actualmente se buscan, con aceros más livianos Fe-Al-Mn-C, sus propiedades están determinadas de acuerdo con tres categorías de matrices: (i) aceros ferríticos; (ii) aceros dúplex y (iii) aceros austeníticos, como se ve en la tabla 1.

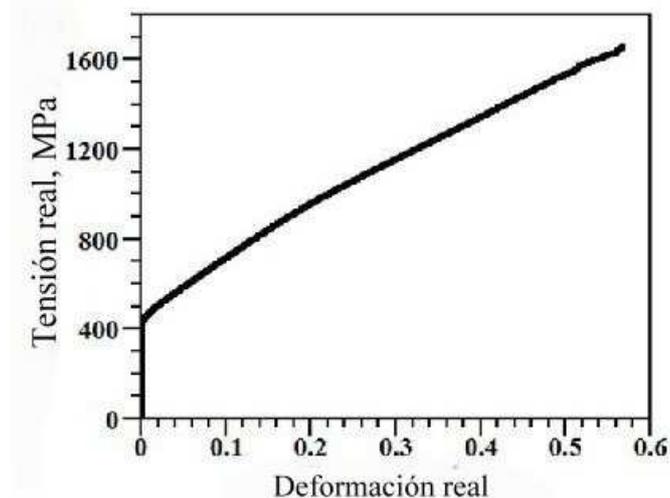
Tabla 1. Constituyentes microestructurales de aceros Fe – Mn – Al [143].

Ferríticos	Duplex	Austeníticos
(5–8)Al, (0–0.3)C, (0–8)Mn	(3–10)Al, (0.1–0.7)C, (5–30)Mn	(8–12)Al, (0.5–1.2)C, (15–30)Mn
Ferrita + carburo κ (el carburo κ se precipita cuando se añaden C y Mn)	Austenita + ferrita + carburo κ	Austenita + carburo κ

Los aceros Fe – Mn – Al livianos pueden tener un contenido medio de Mn (6 – 8%).¹⁴⁴ La fase dominante puede ser la fase desordenada A2 (α), la ordenada B2 (FeAl) o la ordenada D0₃ (Fe₃Al), el problema es que estos últimos disminuyen la ductilidad y aparecen sobre todo cuando se pasa de 8% de Al.

La resistencia de los aceros austeníticos y dúplex se puede incrementar mediante la precipitación uniforme de carburo κ durante el envejecimiento a temperaturas por debajo de 650° C. El tratamiento de disolución, antes del envejecimiento, se hace a unos 1000° C. al enfriar, la microestructura es austenítica o dúplex. En las aleaciones Fe – Mn – Al conformadas la austenita es equiaxial con maclas de recocido. En los dúplex aparecen bandas de partículas de ferrita paralelas a la dirección de laminado.

Los aceros usados para aplicaciones estructurales, donde se busca rebajar peso, se han denominado TRIPLEX y tienen Fe – (18 – 28% en peso)Mn – (3 -12%) Al y (0.7 -1.2%)C, en la figura 25 se ve la tendencia general de las propiedades mecánicas.

**Figura 25.** Tendencia general de las propiedades de los aceros TRIPLEX [144].

Para el caso de aceros Fe – (18 – 28)Mn – (9 -12)Al – (0.7 - 1.2) C en la figura 26 se ve la manera como se reduce el peso con el contenido de Al.¹⁴⁶ Una parte se debe a que los átomos de manganeso y el aluminio tienen tamaños mayores que el del hierro y expanden la celda unitaria, la otra, al menor peso del aluminio.

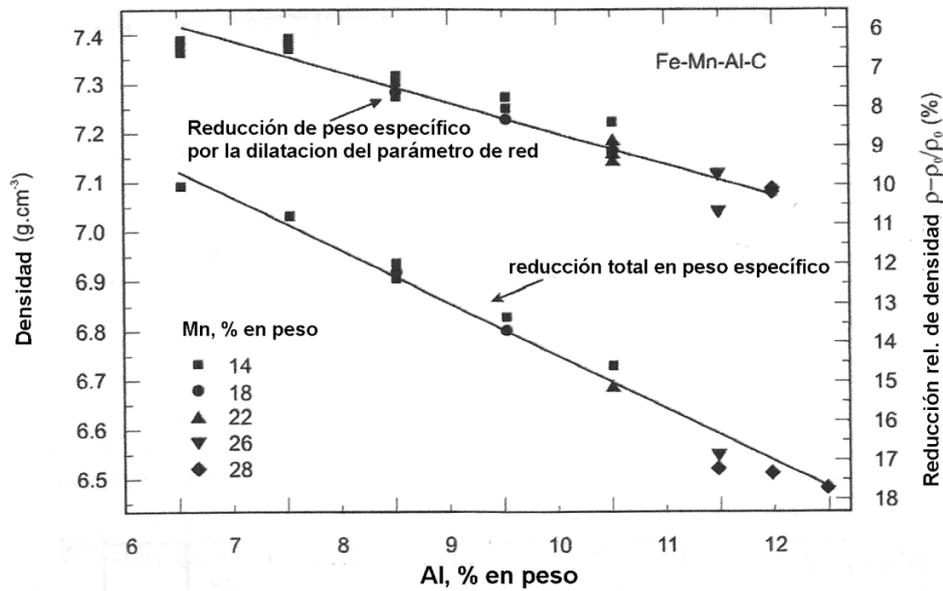


Figura 26. Densidad de algunas aleaciones Fe – (18 – 28)Mn – (7 -12)Al – (0.7 - 1.2) C en función del contenido de Al, % en peso [145].

La figura 27 muestra las curvas tensión deformación –de ingeniería– para estos aceros a diferentes temperaturas y son evidentes los distintos mecanismos de deformación. El endurecimiento por deformación también muestra el efecto de procesos diferentes de deformación aplicados a la aleación durante la carga, como ya se ha discutido.

Para mejorar las características mecánicas en el nivel de resistencia sin degradación en la respuesta plástica, se realizó envejecimiento a 550° C a diferentes tiempos de 2.1 hasta 46 minutos. Los resultados obtenidos se observan en la figura 28 con las curvas de ingeniería para las muestras envejecidas. Después del envejecimiento prolongado la resistencia a la cedencia aumenta de 700 MPa a 1060 MPa (medida a temperatura ambiente). Las relaciones tensión – deformación son similares a las de un sólido elasto - plástico, donde no ocurre endurecimiento. Todo esto revela el papel específico del cizallamiento uniforme para lograr una gran deformación plástica con un mecanismo de endurecimiento moderado.

Para dilucidar estos mecanismos de deformación y endurecimiento Gutierrez-Urrutia y D. Raabe estudiaron dos aleaciones de baja densidad: Fe–30.5Mn–2.1Al–1.2C y Fe–30.5Mn–8.0Al–1.2C (% en peso).¹⁴⁷ Es decir, que sólo diferían en el contenido de Al, denominados acá aceros 2Al y 8 al respectivamente.

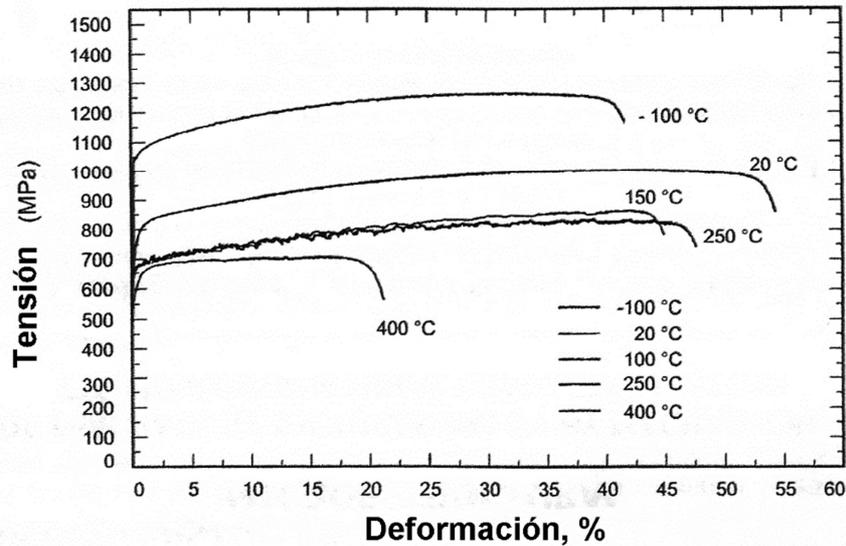


Figura 27. Curvas tensión - deformación –de ingeniería– para aleaciones Fe – (18 – 28) Mn – (7 -12) Al – (0.7 - 1.2) C a diferentes temperaturas (diferentes mecanismos de endurecimiento y deformación) [145].

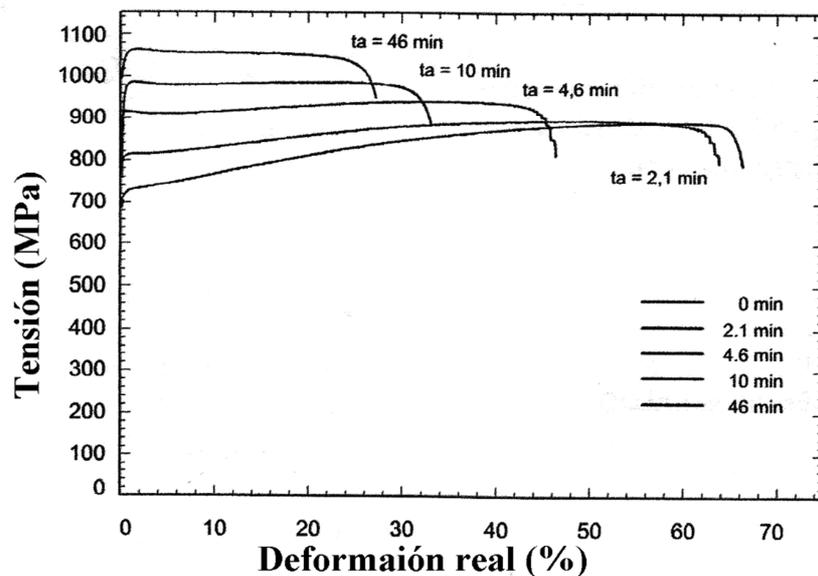


Figura 28. Curvas tensión - deformación –de ingeniería– para aleaciones Fe – (18 – 28)Mn – (7 -12)Al – (0.7 - 1.2) C envejecidas a 550° C durante distintos tiempos [145].

La figura 29 muestra las curvas de ingeniería de los aceros 2Al y 8Al en dos estados diferentes de recocido: corto (450° C, 1 hora) y largo (2Al: 650° C, 72hr; 8Al: 600° C, 24 hr.). Las curvas de los aceros 2Al recocidos muestran una variación pronunciada en la pendiente más o menos a una deformación de 15%. A este nivel de deformación, la pendiente disminuye pero todavía es positiva, lo que indica la activación de un estado secundario de endurecimiento.¹⁴⁸ Este resultado indica que, bajo las condiciones de recocido estudiadas, el acero 2Al exhibe un comportamiento múltiple de endurecimiento por deformación. Y en los dos estados de recocido muestra un

comportamiento de flujo similar con una pequeña variación en la tensión de cedencia (recocido corto: 420 MPa, recocido largo: 400 MPa). El principal efecto producido por el recocido largo es una reducción significativa en el alargamiento uniforme (para el corto es de 75% y para el largo es de 35%).

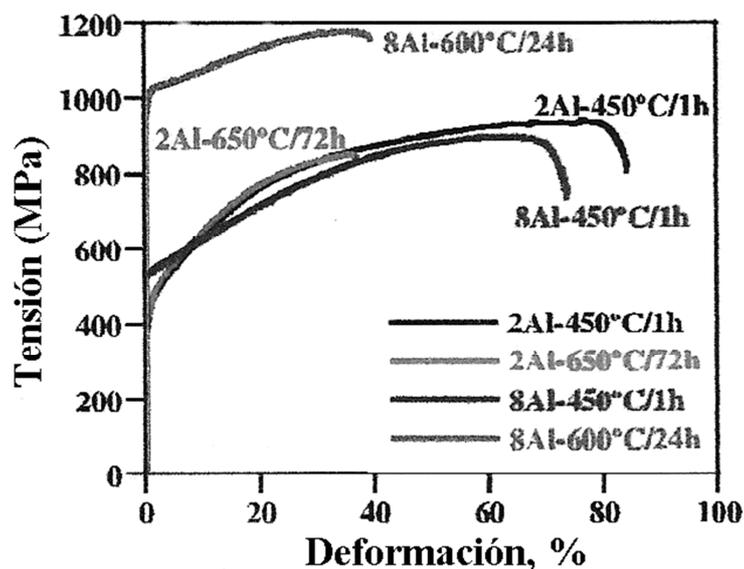


Figura 29. Curvas tensión-deformación de ingeniería para los aceros 2Al y 8Al recocidos. 2Al: Fe-30.5Mn-2.1Al-1.2C (wt.%); 8Al: Fe-30.5Mn-8.0Al-1.2C (% en peso) [146].

La curva tensión-deformación de los aceros 8Al recocidos son diferentes a las de los aceros 2Al. Primero, las curvas de los aceros 8Al no exhiben la forma cóncava, sino que son muy lineales, lo cual indica que, bajo las condiciones del estudio, los aceros 8Al obedecen a un solo mecanismo de endurecimiento. Segundo, el recocido largo tiene un efecto notable sobre la tensión de cedencia (recocido corto: 540 MPa, recocido largo: 990 MPa) y el comportamiento de flujo.

La figura 30 muestra las tasas de endurecimiento por deformación de los aceros 2Al recocidos. El notable balance entre resistencia y ductilidad (σ_u : 935 MPa, ϵ_u : 75) del material con recocido corto se atribuye al comportamiento de endurecimiento por deformación mediante múltiples etapas, que está asociado al refinamiento de la subestructura de dislocaciones y la consecuente activación de deformación por maclado a tensiones elevadas. La primera etapa del endurecimiento está determinada por el tamaño de la subestructura de dislocaciones, es decir, las estructuras Taylor de la red, las celdas de dislocaciones y los bloques de celdas. La contribución de la subestructura de dislocaciones a la tensión de flujo se puede escribir como:

$$\Delta\sigma = GMKb/D \quad (148)$$

donde G es el módulo de cizalladura, K es una constante, b es la magnitud del vector de Burgers, M es el factor de Taylor y D es el tamaño de la correspondiente subestructura de dislocaciones.

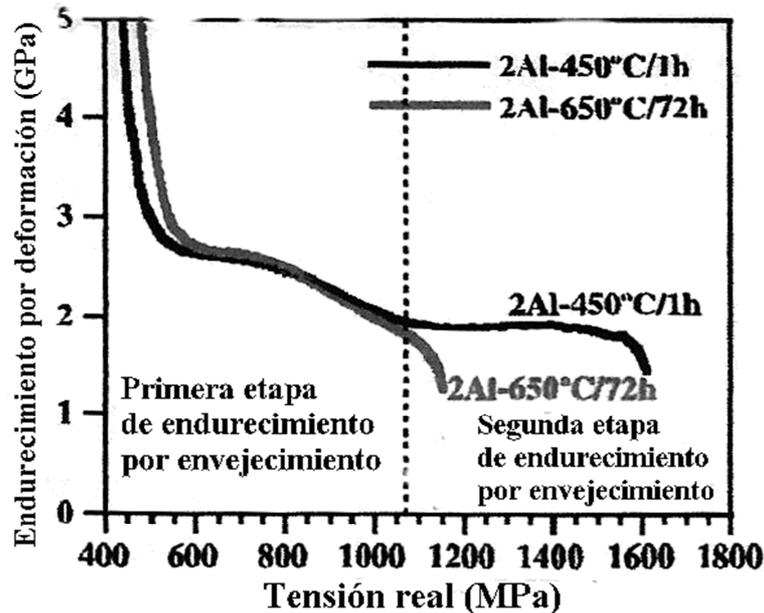


Figura 30. Curvas de tasa de endurecimiento vs tensión real de aceros 2Al recocidos y deformados con una velocidad inicial de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Acero 2Al : Fe-30.5Mn-2.1Al-1.2C (% peso) [146].

Hay que recordar que el factor de Taylor, M , es una relación que indica cuantas veces debe excederse el valor mínimo del esfuerzo de cedencia, $2\tau_c$, para que se active un sistema de deslizamiento en un cristal, por ejemplo, para un cristal cúbico $M = 1.5$, de modo que la tensión requerida para la cedencia general es $\sigma_0 = 1.5 \times 2 \tau_c = 3 \tau_c$.

El elevado contenido de carbono (1.2%) juega un papel significativo en la formación de la subestructura de dislocaciones, por el papel del carbono como soluto en el deslizamiento cruzado de las dislocaciones.¹⁵⁰ La segunda etapa del endurecimiento se debe al mayor refinamiento de la trayectoria libre media de las dislocaciones por deformación por maclado (el maclado inducido por plasticidad). La contribución del maclado al endurecimiento se puede describir con:

$$\sigma_{\text{maclado}} = K_{\text{H-P}} / (\lambda_{\text{macl}})^{1/2} \quad (151, 152)$$

donde $K_{\text{H-P}}$ es una constante y λ_{macl} es el espaciamiento promedio entre las maclas, que es un parámetro microestructural clave en esta etapa de endurecimiento, y está determinado por la cinética del maclado.

La figura 30 revela que la aleación 2Al recocida largo muestra un solo régimen de endurecimiento. Esta etapa se solapa exactamente con el primer régimen de endurecimiento de la aleación con recocido corto hasta una tensión real de poco más de 1 GPa, es decir, todo el primer régimen de endurecimiento la muestra con recocido corto. A una deformación real de 0.2, la estructura interior deformada del grano, en el acero 2Al con recocido largo, consiste principalmente en bloques de celdas con un tamaño promedio de $275 \pm 50 \text{ nm}$. El tamaño de esta subestructura de dislocaciones es el mismo que el encontrado en el acero 2Al deformado hasta el mismo nivel de tensión ($270 \pm 70 \text{ nm}$ a una tensión real de 950 MPa). Como la aleación con

recocido corto está en estado de disolución, el interior del grano de la con recocido largo debe permanecer esencialmente en estado de solución sólida.

La figura 31 muestra las tasas de endurecimiento de los aceros 8Al recocidos. Lo más notable es que las tasas de endurecimiento de los aceros 8Al son diferentes a las de los aceros 2Al. Los 8Al exhiben menos capacidad de endurecimiento (en las primeras etapas de deformación: aceros 2Al ~ 2.6 GPa; aceros 8Al ~ 2 GPa) y contienen un solo régimen de endurecimiento. La figura además revela que el acero 8Al con recocido corto muestra mayor endurecimiento que el con recocido largo. Es evidente que el mayor contenido de aluminio modifica fuertemente el comportamiento en el endurecimiento de los aceros Fe – Mn – Al – C.

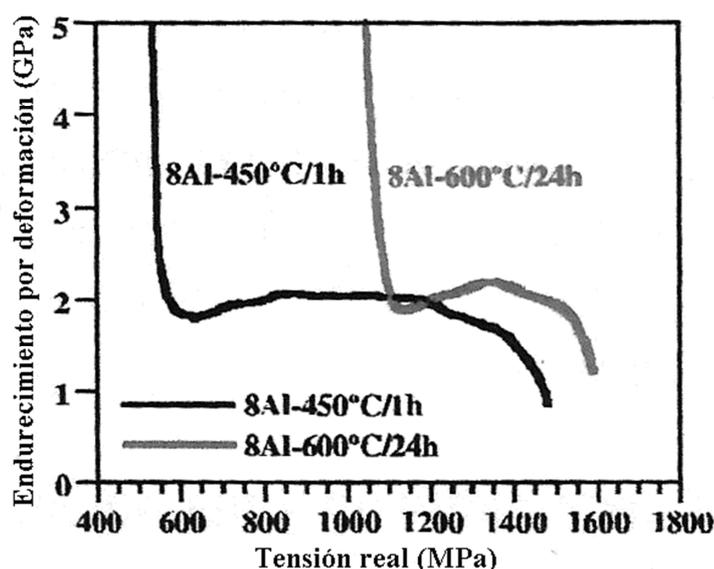


Figura 31. Curvas de tasa de endurecimiento vs tensión real de aceros 2Al recocidos y deformados con una velocidad inicial de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Acero 8Al: Fe – 30.5Mn – 8.0Al – 1.2C (% peso) [146].

Fuera del efecto de las subestructuras de maclas y dislocaciones hay que señalar también que la precipitación de carburos tipo M_3C bajo las condiciones de envejecimiento largo tiene una fuerte influencia sobre el modo de fractura. Se atribuye la combinación de elevadas resistencia y ductilidad, en la aleación con elevado contenido de aluminio, a la precipitación de carburos κ de tamaño nano, que son cizallables y juegan papel importante en el desarrollo de subestructuras de dislocaciones planares al deformar, pero todo esto requiere más investigación.

Ya que se menciona la fractura hay que señalar que, aunque estos materiales, en general, poseen excelentes características metalúrgicas y mecánicas, la soldadura puede inducir la formación de microestructuras indeseables en regiones localizadas, como las zonas afectadas por el calor, con sus consecuencias. Sobre todo los aceros de alto manganeso con elevado carbono están expuestos al agrietamiento en caliente durante la soldadura.¹⁵³

Se sabe que el intervalo de temperatura para la solidificación (ITS) está relacionado con las tendencias al agrietamiento; mientras mayor sea, mayor es la susceptibilidad y se sabe que este intervalo aumenta, sobre todo, por la presencia del carbono y el fósforo.¹⁵⁴

Por otro lado, la presencia del aluminio hace que estos aceros sean más resistentes a la fractura retardada por hidrógeno, esto porque este aleante aumenta la energía de falla de apilamiento (EFA) y reduce la probabilidad de maclado mecánico durante la deformación. Al mismo tiempo la elevada EFA elimina la formación martensita ϵ y ambos efectos llevan a mayor resistencia de la cero a la fragilidad por hidrógeno.¹⁵⁵

En resumen, en muchos aspectos de los aceros Fe – Mn – Al hace falta todavía mucha investigación para entender su constitución completamente y controlar la composición y los procesos que den las microestructuras y las propiedades óptimas.

4 LOS ACEROS Fe – Mn – Al MODIFICADOS

Ya se ha reportado que a los aceros básicos Fe – Mn – Al se les han añadido distintos aleantes con diferentes propósitos. Por ello acá hay que recordar que entre los aceros Fe Mn Al y otros derivados de los Hadfield están no solamente los ya mencionados TRIPLEX sino también los TWIP¹⁵⁶ que son aceros Fe - Mn – Al -C con otros aleantes como el Si.

La, ya mencionada, plasticidad inducida por el maclado (Twinning Induced Plasticity TWIP) se debe a una estructura austenítica que hace años se conoce en los aceros Hadfield de alto manganeso y alto carbono, y la cual, en los aceros TWIP, tiene una reducida energía de falla de apilamiento (EFA) –es de unos 20 mJ/m²–, lo cual facilita la formación de maclas durante la deformación. Esto porque la acción de maclado se produce únicamente cuando la EFA está entre 12 y 35 mJ/m², si es menor se formará martensita ϵ y si es mayor el mecanismo de deformación será el deslizamiento de dislocaciones.

Así, cuando el material se deforma las maclas reducen el tamaño de grano efectivo, se acorta la distancia de deslizamiento de las dislocaciones y se produce una especie de efecto dinámico de Hall – Petch, figura 32.

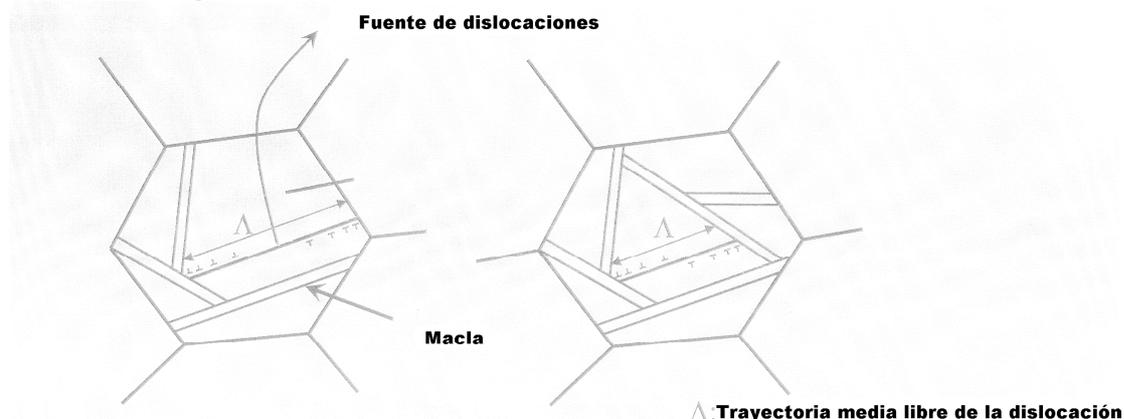


Figura 32. El maclado produce un efecto dinámico de Hall – Petch [158].

Los aceros de plasticidad inducida por maclado (TWIP) fueron inventados en 2004 por el profesor Georg Foremmeyer, Jefe del Departamento de Tecnología de Materiales del Instituto Max Planck para la Investigación del Hierro, MPIR, tienen gran ductilidad y absorben la energía en el caso de una colisión del vehículo en que se utiliza, al mismo tiempo que mantienen su estabilidad y resistencia para proteger la cabina del pasajero. Los aceros TWIP contienen alrededor de 20% de Mn y pequeñas cantidades de carbono, aluminio y silicio y se pueden deformar hasta 90%.

Los aceros con 17 a 20% Mn son completamente austeníticos y no magnéticos, y no experimentan ninguna transformación de fase, porque el contenido de Mn y la presencia de Al inhiben la transformación a martensita ϵ . Las maclas mecánicas causan un gran endurecimiento durante la deformación, evitando la formación de encuellamientos bajo carga de tracción y proporcionan al material una alta resistencia. Los experimentos iniciales con los TWIP llevaron la resistencia última hasta 600 MPa con alargamientos de 90%.

Estos aceros son populares en los automotores debido a su capacidad de absorber energía, que es el doble de la de un acero de alta resistencia, porque bajo el impacto se deforman manteniendo la ductilidad debido a que cada parte se alarga primero, se endurece y entonces transmite el resto de la energía de deformación a las regiones vecinas que también se deforman. Debido a esta distribución de la energía por toda la superficie, la energía del impacto se absorbe más eficientemente, lo que da a los pasajeros mayores oportunidades de sobrevivir un choque.

El maclado causa un marcado incremento en el coeficiente de endurecimiento por deformación (n) a medida que la microestructura del acero se hace cada vez más fina. Los aceros TWIP de alto manganeso combinan una resistencia extremadamente elevada y una muy buena ductilidad pues los límites de macla recientemente formados actúan como límites de grano en términos del fortalecimiento del material. El coeficiente de endurecimiento n aumenta hasta 0.4 a deformaciones de 30% y permanece constante hasta un alargamiento total del 50%.

Lo adecuado de este material para los procesos de manufactura actuales usados con otros aceros, incluyendo la colada continua, la laminación y el prensado y también su buena soldabilidad son algunas de las ventajas. Pueden haber dificultades técnicas menores durante la producción metalúrgica de los aceros TWIP: una porción del acero se puede perder durante la fusión debido a que la presión de vapor del manganeso es más elevada, pero esto se compensa añadiendo cantidades mayores.¹⁵⁶

En un trabajo para la Comisión Europea de Investigación en Carbón y Acero, A. Ferraiuolo et al,¹⁵⁷ investigaron los 5 aceros que se muestran en la tabla 2 y encontraron que sólo los TWIP 2 y TWIP 3 se comportaron como se esperaba, es decir con el endurecimiento asociado con una profusa deformación por maclado.

Las variantes con menos manganeso y carbono (TWIP1, TWIP4, TWIP5) requieren ajustar la composición para balancear la EFA y evitar la formación de segundas fases (ferrita o fases martensíticas inducidas por la deformación). Los resultados de esta investigación mostraron las potencialidades de los aceros TWIP, por sus excelentes propiedades bajo tensión, buena soldabilidad y habilidad para el galvanizado, que los hace muy atractivos para la industria automotriz. Pero señalaron dos fenómenos importantes: la susceptibilidad a la fragilidad por

hidrógeno y la decarburación superficial del fleje, dos cuestiones que implican el control de las atmósferas de procesamiento.¹⁵⁷

Tabla 2. Los aceros investigados [157].

TWIP TIPO	Fe	Nb	Al	C	N	Si	Mn	P [ppm]	S [ppm]
1	Bal	-	3.020	0.01	0.0015	3.00	21.30	50	90
2	Bal	-	0.012	0.59	0.0040	0.22	22.30	50	24
3	Bal	0.019	0.010	0.60	0.0040	0.20	17.80	60	23
4	Bal	-	1.540	0.29	0.0060	0.21	16.40	70	93
5	Bal	-	0.011	0.23	0.20	0.20	21.00	50	20

A su vez Torabinejad y colaboradores,¹⁵⁸ estudiaron un acero Fe – 29.5Mn – 5.1Al – 0.06 C – 0.6Si para estudiar el efecto de la temperatura de recocido sobre el material laminado. Sus resultados se resumen en la figura 33.

La microestructura era dúplex y se cree que la formación partículas finas de Fe₃C dentro de los granos de ferrita es la responsable de la mayor dureza de estas regiones en comparación con el área austenítica. La microestructura de la austenita deformada en frío consiste en muchas maclas de deformación, que aumentan con ésta.

La drástica caída en la tensión de cedencia con el tiempo de recocido, como se ve en la figura 32, se atribuye a la amplia recuperación al principio del proceso de recocido. A su vez los valores relativamente constantes de la tensión de cedencia después de cierto tiempo de recocido es consecuencia de la dispersión de placas de austenita con morfología de Widmanstätten dentro de los granos de ferrita que aparecen en el recocido.

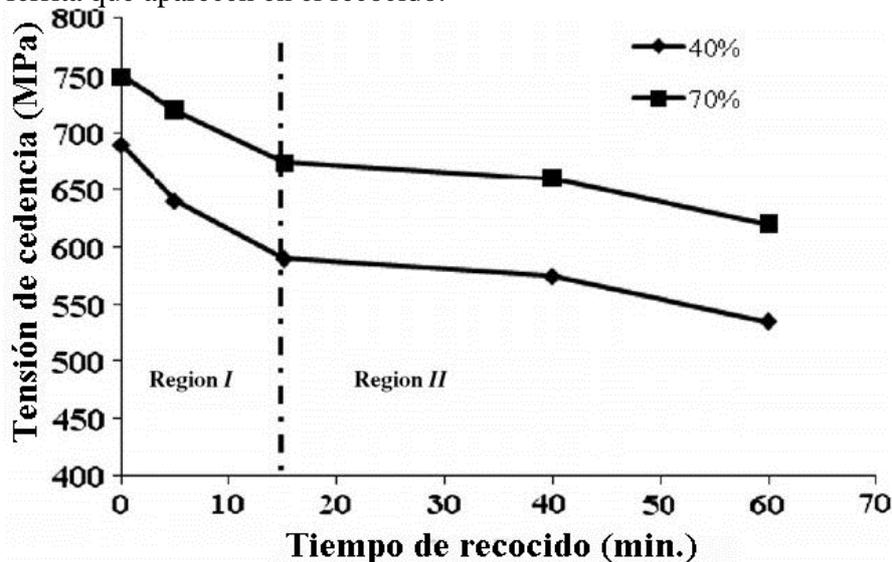


Figura 33. Variación de la tensión de cedencia en compresión con la duración del recocido de un acero Fe – 29.5Mn – 5.1Al – 0.06 C – 0.6Si laminado [159].

Así pues, como se ha visto, el cromo y el níquel se han utilizado para dar resistencia a la oxidación de estos materiales, pero en los aceros de baja densidad el silicio cumple además otras funciones. Se sabe que el acero ferrítico de baja densidad pierde ductilidad cuando el aluminio va pasando de 6 -7 % en peso, debido a la precipitación de carburo κ , que proporciona sitios para el agrietamiento durante la deformación.^{160,161} Para evitar este deterioro de la ductilidad es que se reduce el contenido de aluminio para suprimir el carburo κ y mantener la densidad usando elementos como el silicio.

Y. U. Heo et al¹⁶² estudiaron el efecto del silicio, comparando las tres aleaciones de la tabla 3.

Tabla 3. Composición química (% en peso) de las aleaciones investigadas por Y. U. Heo et al. [162]

Aleación	C	Mn	Si	Al
A	0.23	8.1	--	5.3
B	0.20	8.4	1.0	5.6
C	0.24	8.1	1.3	5.3

La figura 34(a) muestra las curvas tensión – deformación de ingeniería para las aleaciones estudiadas. Se ve que el alargamiento total de la aleación sin silicio, la A, es de más del 15% y su resistencia, supera 1 GPa, en tanto que en la aleación B el alargamiento se reduce a 5% y es despreciable en la C. Esto implica que se evita la precipitación de carburo κ y asegura buena ductilidad si el contenido de aluminio no pasa de 5%, pero la adición de silicio es dañina para la ductilidad de los aceros ferríticos de baja densidad. Las figuras 34 (b) y 32(c) representan las superficies de fractura de las probetas de tracción de las aleaciones B y C. Se puede distinguir la capa de ferrita marcada como 1 y la capa secundaria poblada de $M_5(Si,Al)C$, marcada como 2 en la superficie de fractura de la figura 34(c). Para las aleaciones B y C es difícil observar los hoyuelos característicos de la fractura dúctil.

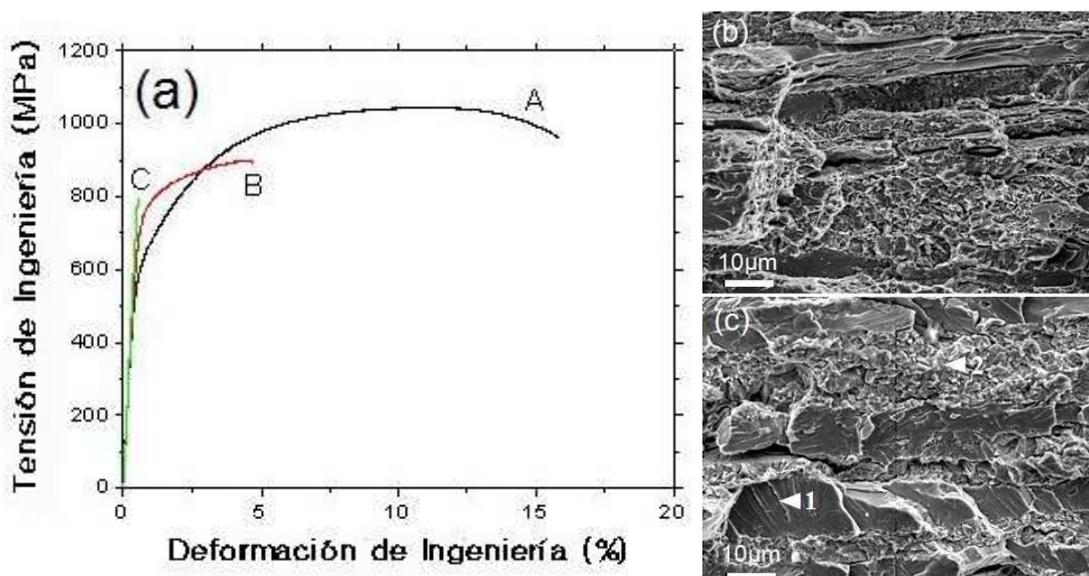


Figura 34. (a) Curvas tensión – deformación de las aleaciones de la tabla 3, (b) superficie de fractura de la aleación B y (c) superficie de fractura de la aleación C [162].

Aún con algunas controversias sobre el efecto del silicio en la solución sólida,^{163, 164} el silicio hasta 2% no tendría mala influencia en términos de las propiedades en tracción. Sin embargo, en este caso, se ve que la adición de 1% de silicio cambia el carburo de cementita a $M_5(\text{Si},\text{Al})\text{C}$. Esto sugiere que la precipitación del carburo $M_5(\text{Si},\text{Al})\text{C}$ es dañino para la ductilidad y se hace peor cuando el Si aumenta a 2%. Se anotó que la capa de ferrita en la aleación C muestra fractura por clivaje y la dureza de esas capas de ferrita es de 241, 272 y 413 Vickers para las aleaciones A, B y C respectivamente. El aumento de dureza en 31 puntos para la aleación B, que equivale más o menos a 100 MPa en resistencia a la cedencia, es consistente con el endurecimiento por solución debido al silicio, data que 1% en peso de Si aumenta la resistencia en 83 MPa.¹⁶⁵ El drástico aumento en dureza de la aleación C indica que la fina fase ordenada $\text{DO}_3(\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Si})$ endurece significativamente la ferrita, lo que puede causar fragilidad. Se ha reportado que la deformación plástica de las fases $\text{DO}_3\text{Fe}_3\text{Al}$ ¹⁶⁶ y Fe_3Si ¹⁶⁷ dificultan la precipitación de la fase ordenada en un plano cristalográfico específico de la matriz de ferrita e inducen fractura por clivaje con poco alargamiento.

En resumen, la formación de carburo κ , que es notoria por la pérdida de ductilidad en los aceros ferríticos de baja densidad se puede suprimir manteniendo el aluminio en 5%. Sin embargo, el uso de silicio no es deseable porque cambia la cementita por $M_5(\text{Si},\text{Al})\text{C}$ y promueve la formación de la fase ordenada $(\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Si})\text{DO}_3$ en los granos de ferrita comprometiendo la ductilidad.

En resumen, el balance de la composición en los aceros Fe Mn Al X es un asunto crítico y todavía requiere mucha investigación.

5 LOS ACEROS Fe – Mn – Al – Ni

Se ha visto pues que para la industria automotriz y otras es importante lograr aceros resistentes, dúctiles y livianos, condiciones que no son fáciles de equilibrar, cómo al aumentar el Al en las aleaciones Fe – Mn - Al - C baja la densidad, pero si se pasa un cierto porcentaje, aparecen compuestos frágiles que perjudican la ductilidad.

Se ha visto que las propiedades mecánicas están fuertemente influidas por la EFA en los aceros completamente austeníticos (con Mn > 15% y al < 3-6%). Sin embargo. Cuando el contenido de Al es mayor, las propiedades mecánicas también están controladas por las precipitación de carburo κ . Aun cuando se enfría rápido en agua desde la solución sólida, los carburos κ se pueden precipitar siempre que haya contenidos mayores de C y Al. Además en todo tipo de enfriamiento continuo se pueden precipitar carburos κ y es crítico poder controlar esto.¹⁶⁸ Entre los métodos utilizados está utilizar elementos estabilizadores como el titanio.¹⁶⁹

También en los aceros ferríticos, como uno con Fe – 0.86 C - 0.10 Mn - 8.15% Al - < 0.1% (Ti + Nb + V), aunque son de elevada EFA, se presentan dos tipos de recristalización dinámica durante la deformación en caliente. A temperatura elevada y elevada tasa de deformación, ocurre recristalización dinámica discontinua, mientras que si la temperatura y la tasa son menores la recristalización es dinámica continua.¹⁷⁰

Así mismo en aceros con microestructura dúplex ($\alpha + \gamma$) que contenían 5% Al y distintas cantidades de Mn se ha estudiado la cantidad y estabilidad de la austenita metaestable. Recocidos a 900° C mostraron una transformación martensítica inducida plásticamente, la cual dio una resistencia superior a 900 MPa y un alargamiento de más del 50%. Se observó que la transformación martensítica empezaba en sitios de nucleación pre existentes como los límites de grano y de fase. La temperatura M_s y el tamaño de grano de la austenita afectan fuertemente su estabilidad en los aceros de baja densidad con Al.¹⁷¹

Es decir en todos estos materiales no sólo la composición, sino las condiciones de procesamiento son fundamentales.¹⁷²

Con todo lo anterior en mente S.- H. Kim, H. Kim y N. J. Kim,¹⁷³ del Graduate Institute of Ferrous Technology, Pohang, Corea del Sur, proponen un acero donde, en vez de evitar el carburo κ , utilizan activamente el compuesto intermetálico frágil B2 modificando su morfología en la matriz del acero. En una aleación con Fe-10%Al-15%Mn-0.8%C-5%Ni, porque el Ni es uno de los más fuertes promotores del compuesto B2, se logra su dispersión como una segunda fase en la matriz austenítica, de la misma manera que la frágil martensita se dispersa en la matriz ferrítica de los aceros bifásicos.^{174, 175}

Como anotan los autores, un método común para distribuir uniformemente las partículas finas en una matriz, es hacer uso de sitios de nucleación muy activos para inducir su precipitación. En este caso los sitios de nucleación para el B2 durante el recocido del fleje laminado fueron (1) los límites de grano o bordes de recristalización de los cristales de austenita y (2) las bandas de cizallamiento producidas por la deformación, que son comunes en los aceros de baja densidad laminados.¹⁷⁶⁻¹⁷⁹ Para expandir el dominio de estabilidad de B2 por encima de la temperatura de recristalización (normalmente 800 – 900° C) de la austenita deformada, y como ya dijo, se añadió 5% de Ni. De acuerdo con los autores la adición de Ni al acero de baja densidad puede parecer en conflicto con lo que se conoce sobre el diseño de aleaciones férreas; pues el Ni se ha considerado simplemente un estabilizador de la austenita, como el carbono y no se le ha considerado mucho en el diseño de aceros de baja densidad, principalmente porque no es crítico en la determinación de la densidad de las aleaciones férreas.

El mencionado acero fue procesado de la siguiente manera: se fundió en un horno de inducción bajo atmósfera protectora de argón y se vació en un lingote de unos 40 Kg de 30x8x24 cm. Se homogenizó a 1150° C durante 2 horas y se laminó en caliente a flejes de 3 mm de espesor, que luego se laminaron en frío hasta un espesor final de 1 mm. Luego se recocieron a 870 – 900° C durante 2 – 60 minutos y se enfriaron rápidamente en agua hasta 25° C a una tasa de 30° C/s.

El acero así tratado se comparó con los materiales de referencia que aparecen en la tabla 4.

Las figuras 35a y 35b muestran las imágenes SEM de este acero HSSS, comparando las microestructuras de las láminas en estado de laminado en frío y de recocido, respectivamente. La primera consiste en una matriz austenítica y bandas largas de B2 paralelas a la dirección de laminación, figura 35a, pero la microestructura cambia acentuadamente después de 15 minutos de recocido a 900° C, pues se precipitan partículas finas de B2 entre las bandas largas de B2 en la matriz del acero, figura 35b. El B2 en la lámina recocida tiene tres morfologías diferentes, que

comprenden bandas alargadas retenidas, tipo 1, partículas finas de 300 – 1000 nm (tipo 2) y partículas más finas de tamaño entre 50 y 300 nm (tipo3).

Tabla 4. Composición química del acero investigado (HSSS) y los materiales de referencia. [173].

Material	Fe	C	Si	Mn	Al	Ti	Nb	V	Cr	Ni	B
HSSS	Bal	0.86	0.02	16.1	9.6	0.042	0.004	-	-	4.9	-
PHS	Bal	0.22	0.24	1.2	-	0.040	-	-	0.2	-	0.0022
Ti6Al4V	0.12	0.01	-	-	6.1	Bal	-	3.9	-	-	-
TRIPLEX I	Bal	1.80	-	20.0	11	-	-	-	5	-	-
TRIPLEX II	Bal	1.00	-	28.0	12	-	-	-	-	-	-

HSSS: acero de alta resistencia específica; PHS: acero endurecible por prensado

La imagen STEM de la figura 35c muestra claramente la diferencia de tamaño entre las partículas tipo 2 y tipo 3. A su vez la figura 35c muestra el patrón de difracción del área seleccionada de una partícula de B2. La partición de cada elemento entre B2 y la austenita se ilustra en la figura 33d, que muestra los perfiles de composición logrados por EDS para Fe, Al y Ni y la macrodureza de la intercara entre B2 y la austenita (c). El Al y el Ni están enriquecidos en B2 mientras el contenido de Mn es mayor en la austenita (c). La figura 35e ilustra esquemáticamente el mecanismo de los precipitados tipo 2 y 3 de B2. Si el metal deformado en frío se calienta a temperatura suficientemente elevada, se forman granos libres de deformación. Debido a la naturaleza no homogénea de la deformación en la escala fina, la cinética de la recrystalización de las áreas microscópicas pueden ser muy diferentes en la matriz del acero. Si la recrystalización es rápida los precipitados de B2 se forman en los límites de grano o en los bordes de los cristales de austenita para dar la microestructura tipo 2. Si no, se precipitan sobre las bandas de cizallamiento en los granos gruesos no recrystalizados, dando la estructura tipo 3.

Por otro lado, en la figura 36 se comparan las propiedades a la tensión del acero en estudio (HSSS) con las de aleaciones de elevada tensión específica como las de la tabla 4. En la figura 36a las curvas del acero HSSS muestran una gran ductilidad y gran capacidad de endurecimiento aún a niveles muy elevados de resistencia, superiores a 1 GPa.

La figura 36b muestra la relación entre la resistencia última específica y el alargamiento hasta fractura. El acero HSSS muestra una combinación excepcional de resistencia última específica y alargamiento, comparado con las otras aleaciones de elevada resistencia específica.

La figura 36c muestra la relación entre la resistencia a la cedencia específica (resistencia /densidad) versus el aumento en tenacidad compensada por la densidad durante el alargamiento uniforme. La expresión $(R_{ult} - R_{ced}) \times Al$. Un. corresponde al aumento de la tenacidad específica debida al endurecimiento por deformación en la etapa de deformación plástica uniforme, es decir la parte uniforme del alargamiento antes de que aparezca la estricción después de la cedencia. Debido a su gran capacidad de endurecimiento, el hacer HSSS exhibe una tenacidad específica elevada aún a tensiones de cedencia específicas superiores a $150 \text{ MPa/g}^{-1} \text{cm}^3$.

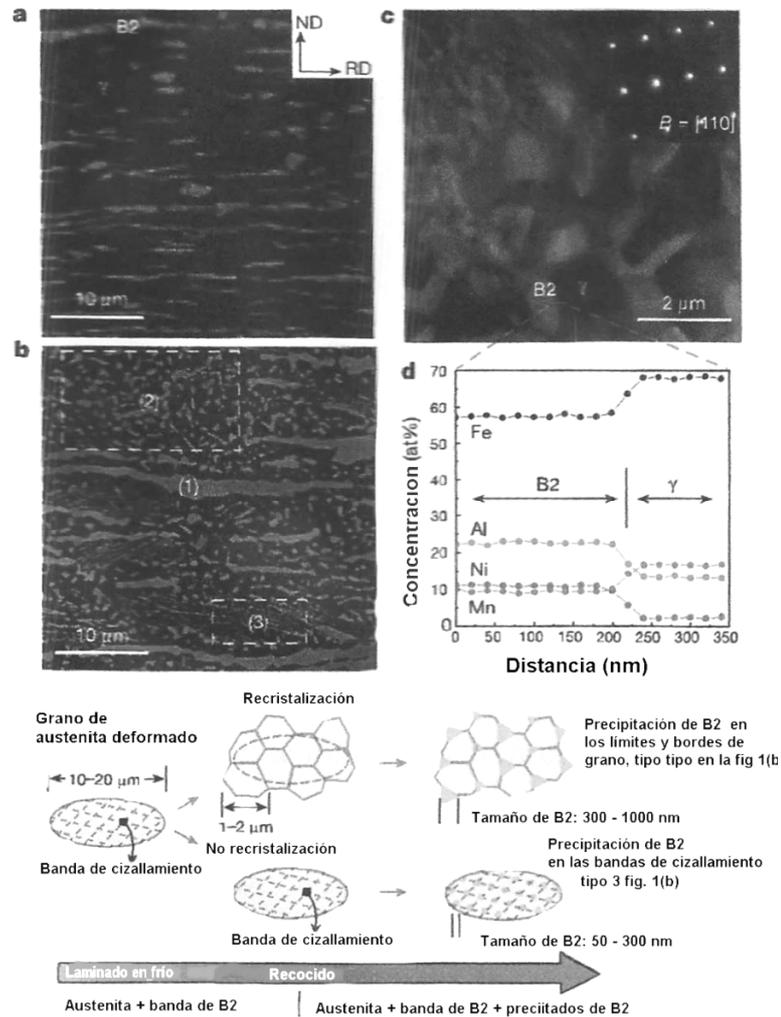


Figura 35. Precipitación de las partículas de B2 durante el recocido del acero de elevada resistencia específica Fe-10%Al-15%Mn-0.8%C-5%Ni (en peso), laminado en frío. a. Microestructura en estado deformado constituida por la matriz de austenita (c) y bandas alargadas de B2: RD = dirección de laminación; ND, dirección normal. B. microestructura recocida con precipitados finos de B2 entre las bandas retenidas de B2 en la matriz de austenita. c. Imagen STEM del acero recocido donde se ven las morfologías de B2. Inseto: patrón de difracción de un área seleccionada de precipitado de B2. D. Partición de los aleantes entre B2 y la austenita. e. Esquemas del mecanismo de formación de los precipitados de B2 tipo 2 y 3 [173].

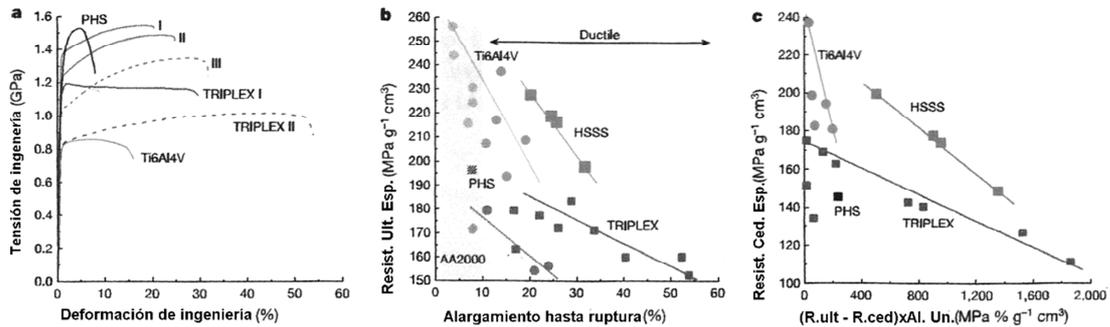


Figura 36. Propiedades mecánicas del acero HSSS comparadas con las de las aleaciones de referencia. a. curva tensión deformación; b. Resistencia última específica vs alargamiento hasta ruptura (AA2000 es una aleación comercial de aluminio); c. Resistencia específica a la cedencia vs. tenacidad compensada con la densidad durante la deformación uniforme [173].

Por otro lado, las imágenes de la figura 37 muestran la interacción de las dislocaciones con las partículas de B2 en un acero HSSS que se deformó previamente 0.5%. Las dislocaciones se apilan, figura 37a, o se curvan, figura 37b, en la intercara. Es claro que las partículas de B2 no son cizallables por las dislocaciones que se deslizan, esto es lo que produce la elevada capacidad de endurecimiento por deformación, que lleva al desarrollo de estos aceros de ultra alta resistencia específica.

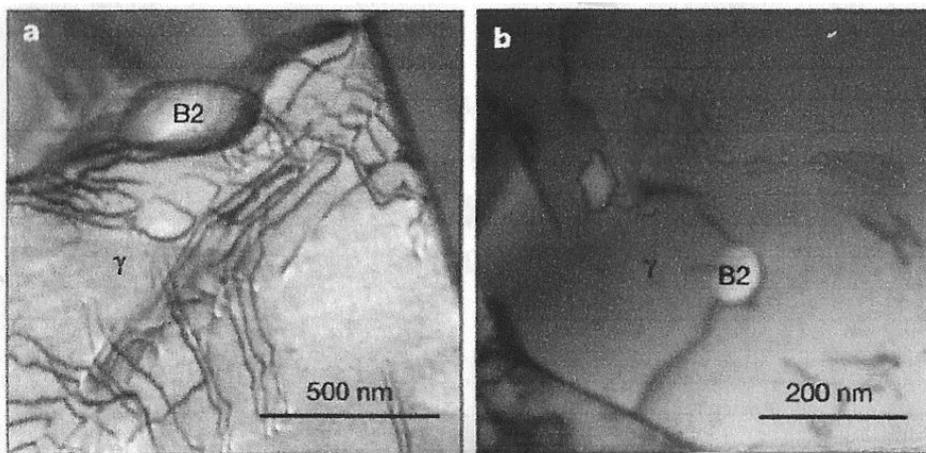


Figura 37. Imágenes STEM del acero HSSS luego de alargar 0.5%, donde se la interacción de las dislocaciones con las partículas de B2, se observa la naturaleza no cizallable de las partículas. b. Apilamiento de las dislocaciones en la intercara B2/γ; las dislocaciones se curvan en la intercara B2/γ [173].

Como señalan los autores de este trabajo, estos hallazgos trazan una nueva ruta para el desarrollo de aceros livianos resistentes y dúctiles. Pero acá se transcribió sólo una investigación reciente y todo eso hay que replicarlo, comprobarlo y mejorarlo antes de llevar esos aceros a la producción. Así que las posibilidades para el estudio son ilimitadas.

6 CONCLUSIÓN

Se hizo un breve recorrido por las aleaciones Fe – Al y los aceros Fe – Mn – Al, como un preámbulo para contextualizar el desarrollo del acero HSSS con Fe – Mn – Al – Ni, desarrollado por los coreanos Kim, y sus grandes posibilidades. Sin embargo, se vio que tanto este material como las otras aleaciones, descritas inicialmente, requieren mucha investigación y desarrollo y ese es el llamado que se hace a nuestros investigadores, porque es un tema promisorio y trabajable.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bradley, A. J. and A. H. Jay, “The formation of superlattices in alloys of iron and aluminium”, Proc. Roy. Soc., Vol. A136, 1932, pp. 210.
2. Swann, P.R., W. R. Duff, and R.M. Fisher, “The Electron Metallography of Ordering Reactions in Fe-Al Alloys”, Met. Trans, Vol. 3, 1972, pp. 409.
3. Taylor, A. and R. M. Jones, “Constitution and magnetic properties of iron-rich iron aluminum alloys” J. Phys. Chem. Solids, Vol. 6, 1958, pp.16.
4. McQueen, H. J. and G. C. Kuczynski, “Order-disorder Transformations in Iron-aluminum Alloys”, Trans. TMS-AIME, Vol. 215, 1959, pp. 619.
5. Rudman, P. S. , “A zeroth approximation calculation of order with application to the phase diagram”, Acta Met., 1960, Vol. 8, pp. 321.
6. Epperson, J.E. and J.E. Spruiell, “An X-ray single crystal investigation of iron-rich alloys of iron and aluminum-I. Phase relations in alloys containing between 14 and 23 at.% aluminium”, J. Phys. Chem.Sol., Vol. 30, 1969, pp. 1721.
7. Lawley, A. and R. W. Cahn, “A high temperature X-ray study of ordering in iron-aluminium alloys”, J. Phys. Chem. Solids, 1961, Vol. 20, pp. 204.
8. Noakes, J. E., H. Sato and A. Arrott, “Measurements of Pressure Dependence of Magnetic Moment in Iron-Aluminum Alloys”, J. Appl. Phys., Vol. 42, 1971, pp. 1608.
9. Houska, C. R., “A theoretical treatment of atomic configurations found in some iron-aluminum solid solutions”, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 24, 1963, pp. 95
10. Lavis, D. A. and G. M. Bell, “The effect of sub-lattice order in binary alloys with one magnetic component. III”, Phil. Mag., Vol. 15, 1967, pp. 587.
11. Swann, P. R., W. R. Duff, and R.M. Fisher, “The Electron Metallography of Ordering Reactions in Fe-Al Alloys”, Met. Trans, Vol. 3, 1972, pp. 409.

12. Plazaola, F., E. Apiñaniz, D. Martín Rodríguez, E. Legarra and J. S. Garitaonandia, “Fe – Alloys Magnetism”, *Advanced Magnetic Materials*, Dr. Leszek Malkinski (ed.), Intech, Rijeja, Croacia, 2012; Cap. 6; [Recourse electronic], <http://www.intechopen.com/books/advanced-magnetic-materials/fe-al-alloys-magnetism>.
13. Swann, P. R. and R. M. Fisher, “Effect of Magnetization on L2₀ ordering Reaction in Iron-Aluminum Alloys”, *J. Appl. Phys. Lett.*, Vol. 9, 1966, pp. 279.
14. Kuentzler, R., “Ordering effects in the Fe-Al system”, *J. Phys. France*, Vol. 44, 1983, pp. 1167.
15. Wang, J.C. D.J. Liu, M.X. Chen and X.X. Cai, “The positron study of the process of heat-treatments of three important Fe - Al alloys”, *Scripta Metall.*, Vol. 25, 1991, pp. 2581.
16. Taylor, A. and R. M. Jones, “Constitution and magnetic properties of iron-rich iron aluminum alloys” *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 6, 1958, pp.16.
17. Ikeda, O., I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, “Phase equilibria and stability of ordered BCC phases in the Fe-rich portion of the Fe–Al system”, *Intermetallics*, Vol. 9, 2001, p. 755.
18. Allen, S. M. and J. W. Cahn, “Mechanisms of Phase Transformations within the Miscibility Gap of Fe - rich Fe – Al Alloys”, *Acta Metall.*, Vol. 24, 1976 , pp. 425.
19. Oki, K., H. Sagane and T. Eguchi, “Separation and domain structure of α + B2 phases in Fe-Al alloys”, *J.de Physique Colloques*, Vol. 38, 1977, pp. C7-415.
20. Swann, P. R., W. R. Duff, and R.M. Fisher, “The Electron Metallography of Ordering Reactions in Fe-Al Alloys”, *Met. Trans*, Vol. 3, 1972, pp. 410.
21. Oki, K., H. Sagane and T. Eguchi, “Evolution of Antiphase Ordered Domain Structure and Phase Separation Activated by Ordering”, *Japan. J. Appl. Phys.*, Vol. 13, 1974, pp. 753.
22. Morgan, E. R. and V. F. Zackay, “Ductile Iron-Aluminium Alloys”, *Metal Progress*, Vol. 68, 1955, pp. 126.
23. Fortnum, R. T. and R. M. Jones, Effects of Molybdenum, Titanium and Silicon Additions on the D0₃ \leftrightarrow B2 Transition Temperature for Alloys near Fe₃Al”, *Science and Engineering*, Vol. 91, 1987, pp. 223.
24. Liu, C.T. & George, E. P., “Environmental embrittlement in boron-free and boron-doped Fe Al (40 at %Al) alloys”, *Scripta Metall Mater.*, Vol. 24 , 1990, pp. 1285.
25. Klein, O. and Baker, I., “Effects of boron and grain size on the strain-rate sensitivity of Fe45Al”, *Scripta Metallat Matera*, Vol. 30, 1994, pp. 863.

26. Kupka, M., Stephen, K. and Kulak, K, “Effect of hydrogen on room-temperature plasticity of B2 iron aluminides”, *Corros. Science*, Vol. 53, 2011, pp. 1209.
27. Liu, C.T., Lee, E.H. and McKamey, C.G., “An environmental effect as major cause for room-temperature embrittlement in FeAl”, *Scripta Metall.*, Vol. 23, 1989, pp. 875.
28. Baligidad, R.G. et al., “Effect of Carbides on Embrittlement of Fe₃Al Based Intermetallic Alloys”, *Scripta Materialia*, Vol. 36, 1997, pp. 667.
29. Baligidad, R.G, U. Prakash and A. Radha Krishna, “Effect of carbon addition on structure and mechanical properties of electroslag remelted Fe–20 wt.% Al alloy”, *Mat. Sci. Eng.*, Vol. A249, 1998, pp. 97.
30. Baker, I. & George, E.P., “Aluminides: processing properties and the mechanical properties of FeAl”, *Proceedings of the international symposium on nickel and iron aluminides*, British Library document (p. 145-155). 7-9 October 1996. Cincinnati, Ohio – USA.
31. Fraczkiewicz, A., Gay, A.S. and Biscondi, M, “On the boron effect in FeAl (B2) intermetallic alloys”, *Mat. Sci. Eng A*, Vol. 258, 1998, pp. 108.
32. Morris D. G. and Morris, M. A., “Pinning of dislocations and the origin of the stress anomaly in FeAl alloys”, *Intermetallics*, Vol. 7, 1999, pp. 1059.
33. Bystrzycki, J., “Processing of B2 intermetallics for grain boundary engineering”, *Proceedings of 8th international conference on composites engineering*, Santa Cruse de Tenerife, 2001, pp. 28.
34. Kupka, M., “High temperature strengthening of the FeAl intermetallic phase based alloy”, *Intermetallics*, Vol. 14, 2006, pp. 149.
35. Run-Hua Fan, Hong-Liang Lü, Kang-Ning Sun, Wan-Xia Wang and Xin-Bing Yi., “Structural evolution of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-28Al powders”, *PowderTechnology*, Vol. 149, 2005, pp.121.
36. Oleszak, D. and P. H. Shingu, “Mechanical alloying in the Fe Al system,” *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. 181-182, 1994, pp. 1217.
37. H. Y. Gao;Y. H. He;P. Z. Shen; J. Zou; N. P. Xu;Y. Jiang; B. Y. Huang; C. T. Liu, “Effects of Al content on porous Fe–Al alloys”, *Powder Metallurgy*, Vol. 52, 2009, pp. 158.
38. Barrón Machado, Estefanía, *Evolución térmica y cristalográfica de polvos Fe -Al aleados mecánicamente*, Memoria del Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingenieros, Universidad de Sevilla, [s.f.], pp. 12.
39. Suryanarayana, C., “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, Vol. 46, 2001, pp. 1.

40. McFadden, S. X., Mishra, R.S., Valiev, R.Z., Zhilyaev, A.P. & Mukherjee, A.K., “Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys”, *Nature*, Vol 398, 1999, pp. 684.
41. Siegel, R.W. & Fougere G.E., “Mechanical properties of nanophase metals”, *Nanostruct. Materials*, Vol. 6, 1995, pp. 205.
42. Mhadhbi, M., Khitouni, M., Escoda, L., Sunol, J. J. and Dammak, M., “Microstructure evolution and mechanical properties of nanocrystalline FeAl obtained by mechanical alloying and cold consolidation”, *J. Alloys Compounds*, Vol. 509, 2011, pp. 3293.
43. Rodríguez-Díaz, R. A., A. Sedano, A. Molina-Ocampo, J. Porcayo-Calderón, J. Uruchurtu-Chavarín, M. Gonzalez-Pérez, “Production of a FeAl nanostructured alloy by mechanical alloying and its microstructural characterization”, *Av. Cien. Ing.*, Vol. 4, 2013, pp. 94.
44. Yelsukov, E.P. and Dorofeev, G.A., “Mechanical alloying in binary Fe - M (M = C, B, Al, Si, Ge, Sn)”, *J. Mat. Sci.*, Vol. 39, 2004, pp. 5071.
45. Enayati, M. H. and Salehi, M., “Formation Mechanism of Fe₃Al and FeAl Intermetallic Compounds During Mechanical Alloying”, *J. of Mat. Sci.*, Vol. 40, 2005, pp. 3933.
46. Monserrat Quevedo, Antoni, *Procesado y caracterización de aleaciones Fe – Al*, Master Thesis, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2005, pp. 10.
47. “Mechanical alloying”, [Electronic Resource], October 25th of 2015, <http://what-when-how.com/materialsparts-and-finishes/mechanical-alloying/>
48. Leslie-Pelecky, D. L. and R. D. Rieke, “Magnetic Properties of nanostructured materials”, *Chem. Mater.*, Vol. 8, 1996, pp. 1770.
49. González, G., A. Sagarzazu, L. D'Angelo, R. Villalba, J. Ochoa, L. D. Onofrio, “Síntesis y caracterización de aleaciones Fe – Co y Fe – Al obtenidas por aleación mecánica”, *Rev. Latinoam. Metal. Mater.*, Vol. 19, 1999, pp. 17.
50. Agarwal, A., R. Balasubramaniam, and S. Bhargava, “Effect of Thermo mechanical Treatments on the Room- Temperature Mechanical Behavior of Iron Aluminide Fe₃Al”, *Metall. Mater. Trans*, Vol. 27A, 1996, pp. 298
51. Taylor, A. and R. M. Jones, “Constitution and magnetic properties of iron-rich iron aluminum alloys” *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 6, 1958, pp.16.
52. McQueen, H. J. and G. C. Kuczynski, “Order-disorder Transformations in Iron – Aluminium Alloys”, *Trans. TMS-AIME*, 1959, vol. 215, pp. 619.
53. Arrot, A. and H. Sato, “Transitions from Ferromagnetism to Antiferro magnetism in Iron-Aluminum Alloys. Experimental Results”, *Phys. Rev.*, Vol. 114, 1959. pp. 1420.

54. Huffman, P. and R. M. Fisher, "Mössbauer Studies of Ordered and Cold-Worked Fe-Al Alloys Containing 30 to 50 at. % Aluminum", J. Appl. Phys., Vol. 38, 1967, pp. 735.
55. Vincze, I., "Average magnetization of Fe-Al alloys", Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 7, 1971, pp. K43.
56. Besnus, M.J., A. Herr and A.J.P. Meyer, "Magnetization of disordered cold-worked Fe-Al alloys up to 51 at % Al", J. Phys. F: Metal Phys., Vol.5, 1975, pp. 2138.
57. Eelman, D.A., J.R. Dahn, G.R. Macklay, R.A. Dunlap, "An investigation of mechanically alloyed Fe-Al", J. Alloys and Compounds, Vol. 266, 1998, pp. 1.
58. Beck, P.A., "Some recent results on magnetism in alloys", Metall.Trans., Vol. 2, 1971, pp. 2015.
59. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials", J. Phys. C4, 1971, pp. 2064.
60. Kuentzler, R., "Ordering effects in the Fe - Al system", J. Physique, Vol. 44, 1983, pp. 1167.
61. Turek, I., V. Drchal, J. Kudrnovský, M.Sov, P. Weinberger, Electronic structure of disordered alloys, surfaces and interfaces, Kluwer Academic Publishers, Boston,1997, pp. 15.
62. Hernando, A., X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, and M. R. Ibarra, "Influence of magnetization on the reordering of nanostructured ball-milled Fe-40 at. % Al powders", Phys. Rev.B, Vol. 58, 1998, pp. R11864.
63. Hall, R. C., "Single Crystal Anisotropy and Magnetostriction Constants of Several Ferromagnetic Materials Including Alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe", J. Appl. Phys., Vol. 30, 1959, pp. 816.
64. Clark, A. E., J.B. Restorff, M. Wun-Fogle, D. Wu and T. A. Lograsso, "Temperature dependence of the magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe 100-x Al x (x = 14.1, 16.6, 21.5, 26.3) and Fe 50 Co 50", J. Appl. Phys., Vol. 103, 2008, pp. 07B310.
65. Liu, Z. H., G. D. Liu, M. Zhang, G. H. Wu, F. B. Meng, H. Y. Liu, L. Q. Yan, J. P. Qu and Y. X. Li., "Large magnetostriction in Fe 100-x Al x (15 ≤ x ≤ 30) melt-spun ribbons", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, 2004, pp. 1751.
66. Jiang, C., X. X. Gao, J. Zhu and S. Z. Zhou, "Magnetostriction and microstructure of the melt-spun Fe₈₃Ga₁₇ alloy", J. Appl. Phys., Vol. 99, 2006, pp. 023903.

67. Sato, R., Turtelli, G. Vlášak, F. Kubel, N. Mehmood, M. Kriegisch, R. Grössinger, and H. Sassik, “Effect of Rapid Solidification on Magnetostriction and Microstructure in Melt-Spun Fe-Al Ribbons”, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 46, 2010, pp. 483.
68. Mehmood, N., R. Sato Turtelli, R. Grössinger and M. Kriegisch, “Magnetostriction of polycrystalline $Fe_{100-x}Al_x$ ($x=15, 19, 25$)”, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 322, 2010, pp. 1609.
69. Arrot, A. and H. Sato, “Transitions from Ferromagnetism to Antiferro magnetism in Iron-Aluminum Alloys. Experimental Results”, *Phys. Rev.*, Vol. 114, 1959, pp. 1420.
70. Shukla, P. and M. Wortis, “Spin-glass behavior in iron-aluminum alloys: A microscopic model”, *Phys. Rev. B*, Vol. 21, 1980, pp.159.
71. Apiñaniz, E. and F. Plazaola, “Ab-initio electronic and magnetic properties of Fe-Al alloys”, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, Vol. 39, 2000, pp. 359.
72. Shiga, M. and Y. Nakamura, “Mössbauer Study of bcc Fe – Al Alloys near the Critical composition”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 40, 1976, pp. 1295.
73. Shull, R. D., H. Okamoto and P.A. Beck, “Transition from Ferromagnetism to Mictomagnetism in Fe – Al Alloys”, *Solid State Communications*, Vol. 20, 1976, pp. 863.
74. Besnus, M. J., A. Herr and A. J. P. Meyer, “Magnetization of disordered cold-worked Fe-Al alloys up to 51 at % Al”, *J. Phys. F: Metal Phys.*, Vol. 5. 1975, pp. 2138.
75. Elzain, M. E. anda A. A. Yousif, “Magnetism in bcc Fe-Al alloy”, *Hyperfine Interactions*, Vol. 94, 1994, pp. 1873.
76. Bernal-Correa, R. , P. Pineda-Gómez, A. Rosales-Rivera, O. Moscoso-Londoño, A. López, “Análisis Magnético y Estructural de las Aleaciones Fe60Al40 Producidas por Aleamiento Mecánico”, *Rev. Col. Fís.*, Vol. 40, 2008, pp. 267.
77. Friedman, E. A. and W. J. Nicholson, “ Internal Magnetic Fields and the Saturation Magnetization of Iron - Aluminum Alloys” , *J. Appl. Phys.*, Vol. 34, 1963, pp. 1048.
78. Cebulski, J., A. Fornalczyk and D. Pasek, “ Comparison of High Temperature Corrosion Resistance in Gaseous Environment of Alloys bases on intermetallic phase matrix Fe40Al5CrZrB and Steel X12CrCoNi2120”, *Archiv. Metal. Mater.*, Vol. 59, 2014, pp. 447.
79. Maziasz, P. J, G. M Goodwin, D. J. Alexander, and S. Viswanathan, “Alloy Development and Processing of Fe_3Al . An overview”, *Proc. of International Conference on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications*, Cincinnati, Oct. 7-9, 1996, ASM International, 1997.

80. Banovic, S. W., J. N. DuPont and A. R. Marder, "The Effect of Aluminum Content on the Corrosion Behavior of Fe-Al Alloys in Reducing Environments at 700 8C", *Met. Mat. Trans.*, Vol. 31A, 2000, pp. 1805.
81. Li Yajiang, Wang Juan and Wu Huiqiang, "XRD and TEM analysis of Fe₃Al alloy layer on the surface of the calorized steel", *Mat. Res. Bull.*, Vol. 36, 2001, pp. 2389.
82. Tomida, S. and K. Nakata, "Fe-Al composite layers on aluminum alloy formed by laser surface alloying with iron poder", *Surface and Coatings Technology*, Vols. 174 –175, 2003, pp. 559.
83. Melikhova, O., J. Cizek, F. Lukac, I. Prochazka, J. Kuriplach, W. Anwand and G. Brauer, "Quenched-in vacancies in Fe-Al alloys", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 262, 2011, pp. 012039
84. Jordan, J. L. and S. C. Deevi, "Vacancy formation and effects in FeAl", *Intermetallics*, Vol.11, 2003, pp. 507.
85. Dlubek, G., O. Brümmer, J. Yli-Kaupilla and J. Johansson, "Recovery of Quenched-in Vacancies in Fe-Al Alloys Studied by Positron Annihilation" *Phys. Stat. Sol.b*, Vol. 106, 1981, pp. k83.
86. Chang, Y. A., Pike, L. M., Liu, C. T., Bilbrey, A. R. and Stone, D. S. "Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl", *Intermetallics*, Vol. 1, 1993, pp. 107.
87. F Lukáč, J., Čížek, I. Procházka, Y. Jirásková², D. Janičkovič, W. Anwand and G. Brauer, "Vacancy-induced hardening in Fe-Al alloys", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 443, 2013, pp. 012025.
88. Hanc, A. and J. E. Frąckowiak, "Defect structure of Fe-Al and Fe-Al-X (X = Ni; Cu; Cr) metallic powders obtained by the self-decomposition method", *Nukleonika*, Vol. 49, 2004, Supplement 3, pp. S7.
89. Deevi, S. C. and V. K. Sikka, "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications", *Intermetallics* , Vol. 4, 1996, pp. 357.
90. Baker, I. and P. R. Munroe, "Mechanical properties of FeAl", *Intl. Mat. Rev.*, Vol. 42, 1997, pp. 181.
91. Liu, C. T., C. G. McKamey, P. F. Tortorelli and S. A. David, "Corrosion Resistant Iron Aluminides Exhibiting improved Mechanical Properties and Corrosion Resistance," U.S. Patent no. 5,320,802, issued June 14, 1994.
92. Liu, C. T. and E. P. George, "Environmental Embrittlement in Boron- Free and Boron-Doped Fe Al (40%at.) Alloys", *Scripta Met.*, Vol. 24, 1990, pp. 1285.

93. McKamey, C. G., P. J. Maziasz, G. M. Goodwin and T. Zacharia, "Effects of alloying additions on the microstructures, mechanical properties and weldability of Fe₃Al-based alloys", *Mat.s Sci. Eng., A*, Vol. 174, 1994, pp. 59.
94. Maziasz, P. J., G. M. Goodwin, C. T. Liu and S. A. David, "Effects of minor alloying elements on the welding behavior of FeAl alloys for structural and weld-overlay cladding applications", *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 27, 1992, pp. 1835.
95. Prakash, U. and G. Sauthoff, "Machinable Iron Aluminides Containing Carbon", *Scripta Mater.*, Vol. 44, 2001, pp. 73.
96. Kratochvíl, P., "The history of the search and use of heat resistant Pyroferal© alloys based on FeAl", *Intermetallics*, Vol. 16, 2008, pp. 587.
97. Streicher, M.A., "Stainless Steel; Past, Present and Future", *Stainless Steel '77*, Climax Molibdenum, Londo, 1977, pp. 1.
98. Valencia G., Asdrúbal, "Aceros inoxidables sin cromo y sin níquel", *Rev. Fac. Ing., U. de A.*, No. 24, 2001, pp. 84.
99. Floreen, S., "An Examination of Chromium Substitution in Stainless Steels", *Metal.l Trans. A*, Vol. 13A, 1982, pp. 2003.
100. National Materials Advisory Board, "Contingency Plans for Chromium Utilization", National Academy of Sciences, Washington, 1998.
101. "Zimbabwe Ferrochrome Producers Strive to Regain Their Share of the World Market", a staff report, *Metals Week*, April 1988, pp. 59.
102. Bartlett, L. and D. van Aken, "High Manganese and Aluminum Steels for the Military and Transportation Industry", *JOM*, Vol. 66, 2014, pp. 1770.
103. Schmatz, Duane J., "Structure and Properties of Austenitic Alloys Containing Aluminum and Silicon", *Transactions of the ASM*, Vol. 82, Nov. 1959, pp. 898.
104. Kayak, G.L., "Fe-Mn-Al Precipitation - Hardening Austenitic Alloys", *Metal Science and Heat Treatment*, Feb 1969, pp. 95.
105. Chakrabarti, D. J., "Phase stability in Ternary Systems of Transition Elements with Aluminum", *Metallurgical Transactions B*, Vol 8B, March 1977, pp. 121.
106. Rodríguez, V. F. et al, "Análisis de microestructura óptica, microdureza y de difracción de rayos X de aceros del tipo Fe-Mn-Al", *Informetal*, No 46, Enero- Marzo 1996, pp. 23.

107. Frommeyer G., Brux, U., "Microstructures and Mechanical Properties of High-Strength Fe-Mn-Al-C Lighter-Weight TRIPLEX Steels "Steel Research International, Vol.77, 2006, pp. 627.
108. Sutou Y, Kamiya N, Umino R, Ohnuma I, Ishida K. High-strength Fe–20Mn–Al–C-based alloys with low density. ISIJ Int, Vo. 50, 2010, pp. 893.
109. Chin, K. G., Lee, H. J., Kwak, J. H, Kang J. Y. and Lee, B. J. "Thermodynamic calculation on the stability of (Fe,Mn)₃AlC carbide in high aluminum steels", J. Alloys Compounds, Vol. 505, 2010, pp. 217.
110. Acselrad, O., I. S. Kalashnikov, E. M. Silva, R. A. Simao, C. A. Achete, and L. Pereira, "Phase Transformations in Fe Mn Al C Austenitic Steels with Si Addition ", Metall. Mater. Trans. A, Vol. 33A, 2002, pp. 3569.
111. Kim, "Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties", Sci. Technol. Adv. Mater., Vol. 14, 2013, pp. 014205
112. Bartlett, L. N., David C. Van Aken, J. Medvedeva, D. Isheim, N.I. Medvedeva, and K. Song, "An Atom Probe Study of Kappa Carbide Precipitation and the Effect of Silicon Addition", Met. Mat. Trans.A, Vol.45A, 2014, pp. 2421.
113. Mazancova, E., Z. Jonšta and K., "Structural Metallurgy Properties of High Manganese Fe – Mn – Al – C Alloy", Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, TMT 2008.: Proceedings : 12th international research/expert conference, Istanbul, Turkey 26-30 August, 2008, pp. 221.
114. Ishida, K., Ohtani, H., Satoh, N., Kainuma, R. and Nishizawa, T., " Phase Equilibria in Fe-Mn-Al-C Alloys", ISIJ Int., Vol. 30, 1990, pp. 680.
115. Bronz, A., Deminskaya, V., Kaputkina, L., Kindop, V., Kremyansky, D., Prokoshkina, V., Svyazhin A. and Siwka J., " Structure and Strength Cast High Aluminum and Manganese of Iron Alloys with Haigh Carbon Content", Machines, Technolgies, Materials 9o International Congress, Varna, Bulgaria, 2012, Vol. 3, pp. 36-37.
116. Perkins, R.A., Quarterly Report FE-2299-6, Lockheed Palo Alto Research Lab., 1976.
117. Jackson, P. R. S. and G. R. Wallwork, "Oxidation of Fe -Mn- Al Alloys", Proceedings of the 35th Annual Conference of Aust. Inst. of Metals, Sydney, 1982, pp. 788.
118. Tomaszewicz, P. and G. R. Wallwork, "The Oxidation of Fe - Al Alloys Containing Chromium, Nickel, or Manganese", Corrosion, Vol. 40, No 4, April, 1984, pp. 152.
119. Jackson, P. R. S. and G.R. Wallwork, "Oxidation of Fe – Mn - Al Alloys", Proceedings of the 35th Anual Conference of Aust. Inst. of Metals, Sydney, 1982, p. 788.

120. García, J.C., N. Rosas and R. J. Rioja, "Development of Oxidation Resistant Fe- Mn-Al Alloys", Metal Progress, August 1982, pp.47.
121. Lee, P. Y., C.S. Chiu, Y. J. Gau, J. K. Wu, "High Temperature Oxidation Resistance of Fe-Mn-Al Alloys at 600 °C", High Temperature Materials and Processes, Vol. 10, 1992, pp. 141.
122. Buscail, H. P. Sotto and J. Larpin, "Influence of minor additions to Fe-Mn-Al alloys in an oxidizing environment - Role of a cerium oxide modified surface on silicon containing alloys", Journal de Physique IV, Vol. 03, No. C9, 1993, pp.C9-309.
123. Betancur-Ríos, J. D. C. J. Wang, G. A. Pérez Alcazar¹ and J. A. Tabares, "Isothermal Oxidation Of Fe-Mn-Al-C-Cr-Si-Mo And Fe-9Cr-Mo Alloys", Revista Colombiana de Física, Vol. 40, 2008, pp. 84.
124. Wang, Rosie and Franklin H. Beck, "New Stainless Steel without Nickel and Chromium for Marine Applications", Metal Progress, March 1983, pp. 73.
125. Wang, Rosie and Rapp, R.A., "Seawater and H₂SO₄ Corrosion Studies of Several Ferritic Fe - Al Base Alloys", Proceedings of 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, 1984, vol. 4, pp. 545.
126. Kuri, S. E. e K. Kawkami, "Resistencia a corrosao de ligas FeMnAl em solucoes alcoólicas de NaClO₄", 14° Seminário Nacional de Corrosão, ABRACO, 1987, Vol II, pp. 559.
127. Opiela, M. A. Grajcar and W. Krukiewicz, "Corrosion behaviour of Fe-Mn-Si-Al austenitic steel in chloride solution", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 33, 2009, pp. 159.
128. Kannan, M. B., Raman, R.K.S. and S. Khoddam, "Comparative studies on the corrosion properties of a Fe-Mn-Al-Si steel and an interstitial-free steel", Corrosion Science, Vol.50, 2008, pp. 2879.
129. Hamada, A.S. Manufacturing, mechanical properties and corrosion behaviour of high-Mn TWIP steels, Acta Universitatis Ouluensis, Oulu, Finland 2007, pp. C281.
130. Hamada, A.S.; Karjalainen, L.P. & El-Zeky, M.A. "Effect of anodic passivation on the corrosion behaviour of Fe-Mn-Al steels in 3.5%NaCl" , Proceedings of the 9th International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors and the Properties of Thin Oxide Layers, Paris, France, June 27-30, 2005, pp. 77.
131. Mujica Roncery, L., Weber, S. and W. Theisen, "Development of Mn-Cr-(C-N) corrosion resistant twinning induced plasticity steels: thermodynamic and diffusion calculations, production and characterization", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.41A, 2010, pp. 2471.

132. Grajcar, A., S. Kolodziej and W. Krukiewicz, "Corrosion resistance of high-manganese austenitic steels", Archives of Materials Science and Engineering, Vol. 41, 2010, pp. 77.
133. Schanfein, M. J., Yokota, M. J., Zackay, Parker, E.R. and Morris, J.W. Jr., "Cryogenic properties of iron--manganese and iron--manganese--chromium alloys", ASTM STP 579; Symposium on properties of materials for liquid natural gas tankage, Boston, MA, USA, 21 May 1974, pp. 361.
134. Kaku, K., Yoshimura, H., Yamada, H. and H.Yada, Method for producing a low temperature high strength tough steel, US 3960612 A, 1976.
135. Morris, J., Hwang, S., "Fe - Mn Alloys for Cryogenic Use: A Brief Survey of Current Research", Advances in Cryogenic Engineering Materials, Vo. 24, 1978, pp. 82.
136. Charles, J. and A. Berghezan, "Nickel-free austenitic steels for cryogenic applications: The Fe-23% Mn-5% Al-0.2% C alloys", Cryogenics, Vol. 21, 1981, pp. 278.
137. Horiuchi, T., R. Ogawa and M. Shimada, "Cryogenic Fe-Mn Austenitic Steels", Advances in Cryogenic Engineering Materials, Vol. 32, 1986, pp. 33.
138. Nakajima, H., K. Yoshida and Susumu Shimamoto, "Development of New Cryogenic Steels for the Superconducting Magnets of the Fusion Experimental Reactor", ISIJ International, Vol. 8, 1990, pp. 567.
139. Morris Jr., J. W., "Iron-Manganese Steels for Cryogenic Use", Proceedings of the Twenty-third International Offshore and Polar Engineering, Anchorage, Alaska, USA, 2013, pp. 322.
140. Kim, Y. G., Y.S. Park, and J. K. Han, "Low Temperature Mechanical Behavior of Microalloyed and Controlled-Rolled Fe-Mn-Al-C-X Alloys", Met. Trans. A., Vol. 16^a, 1985, pp. 1689.
141. Charles, J., A. Berghezan and A. Lutts, "High Manganese – Aluminum Austenitic Steels for Cryogenic Applications, Some Mechanical and Physical Properties", Journal de Physique Colloques, Vol. 45, No. C1, 1984, pp.C1-619.
142. Kim, Hansoo, Dong-Woo Suh and Nack J.Kim, "Fe–Al–Mn–C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties", Sci. Technol. Adv. Mater., Vol.14, 2013, pp.1.
143. Yoon-Uk, Heo, You-Young Song, Seong-Jun Park, H. K. D. H. Bhadeshia and Dong-Woo Suh, "Influence of Silicon in Low Density Fe-C-Mn-Al Steel", Me. Mat. Trans A, Vol. 43, 2012, pp. 1731.
144. "TRIPLEX Steels", [electronic resource], October 5th 2015, <http://www.dierk-raabe.com/triplex-steels/>

145. Mazancova, E., Z. Jonšta and K., “Structural Metallurgy Properties of High Manganese Fe – Mn – Al – C Alloy”, Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, TMT 2008.: Proceedings : 12th international research/expert conference, Istanbul, Turkey 26-30 August, 2008, pp. 221.
146. Gutierrez-Urrutia, I. and D. Raabe, “Influence of Al content and precipitation state on the mechanical behavior of austenitic high-Mn low-density steels”, Scripta Materialia, Vol. 68, 2013, pp. 343-344.
147. Gutierrez-Urrutia, I. and D. Raabe, “Multistage strain hardening through dislocation substructure and twinning in a high strength and ductile weight-reduced Fe–Mn–Al–C steel”, Scripta Materialia, Vol. 60, 2012, pp. 5791.
148. Kuhlmann-Wilsdorf, D., “The LES Theory of Solid Plasticity”, Dislocations in Solids, F. R. N. Nabarro and M. S. Duesbery (eds.), Elsevier B.V., Amsterdam, 2002, Vol. 11, pp. 211.
149. Sekido, K. T. Ohmura, L. Zhang, T. Hara and K. Tsuzaki, “The effect of interstitial carbon on the initiation of plastic deformation of steels”, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 530, 2011, pp. 396.
150. Christian, J. W. and S. Mahajan, “Deformation twinning “, Prog. Mater. Sci., Vol. 39, 1995, pp. 1.
151. Mahajan, S. and G.Y. Chin, “Formation of deformation twins in fcc crystals”, Acta Metall., Vol. 21, 1973, pp. 1353.
152. Lee, C., J. Yoo, Y. Park and J. Choib, “Hot Cracking Susceptibility of Fe-Mn-Al-C Austenitic Steel Welds”, Proceedings of the Twenty-third International Offshore and Polar Engineering, Anchorage, Alaska, 2013, pp. 334.
153. Sutton, Benjamin James, Solidification Behavior and Hot Cracking Susceptibility of High Manganese Steel Weld Metals, M. Sc. Thesis, Ohio State University, Columbus, 2013, pp. 113.
154. Ryu, J. H., Kim, S. K., Lee C. S., Suh D-W, Bhadeshia H. K. D. H.. “Effect of aluminium on hydrogen-induced fracture behaviour in austenitic Fe–Mn–C steel”. Proc. Roy. Soc. A, Vol. 469, 2013, pp. 20120458.

155. Valencia G., Asdrúbal, “Los aceros avanzados”, [electronic resource], Revista Colombiana de Materiales, No. 2, 2012; <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/11288>.
156. Kliber, Jirí Kamil Drozd, Ilja Mamuzic, “Stress – strain behavior and Softening in Manganese TWIP Steel Tested in Thermal – Mechanical simulator”, Metal 2009 Hradec nad Moravicí, pp. 19.
157. Ferraiuolo, A., A. Smith, J. G. Sevillano, F. de las Cuevas, P. Karjalainen, G. Pratolongo, H. Gouveia, M. and Mendes Rodrigues, Metallurgical design of high-strength austenitic Fe-C-Mn steels with excellent formability (Metaldesign). Research Fund for Coal and Steel. European Commission, Luxembourg, 2012, pp. 144.
158. Chen, Lei, “Thermo-mechanical Properties of Fe18Mn0.6C TWIP Steel”, Materials Design Laboratory, Graduate Institute of Ferrous Technology, Pohang University of Science and Technology, Korea, June, 2007.
159. Torabinejad, V., A. Zarei-Hanzaki, M. Sabet and H.R. Abedi, “The effect of low temperature annealing on the mechanical behavior of cold rolled dual-phase Twinning-Induced Plasticity steel”, Materials and Design, Vol. 32, 2011, pp. 2345.
160. Shin, S.Y., H. Lee, S.Y. Han, C.-H. Seo, K. Choi, S. Lee, N.J. Kim, J.-H. Kwak, and K.-G. Chin, “Correlation of Microstructure and Cracking Phenomenon Occurring during Hot Rolling of Lightweight Steel Plates”, Metall. Mater. Trans. , Vol. 41A, 2010, pp. 138.
161. Han, S.Y., S.Y. Shin, S. Lee, N.J. Kim, J.-H. Kwak, K.-G. Chin, “Effect of Carbon Content on Cracking Phenomenon Occurring during Cold Rolling of Three Light-Weight Steel Plates”, Metall. Mater. Trans., Vol. 42A, 2011, pp. 138.
162. Heo, Y. K. Y. Y. Songa S.- J. Parkb, H. K. D. H., Bhadeshia and D.-W. Suh, “Influence of silicon in low density Fe-C-Mn-Al Steel”, Met. Mat. Trans., Vol. 43A, 2012, pp. 1731.
163. Davies, R. G., “Influence of silicon and phosphorous on the mechanical properties of both ferrite and dual-phase steels”, Metall. Trans. A., Vol.10A, 1979, pp.113.
164. Mintz, B., “Role of silicon in influencing strength and impact behaviour of ferrite and its likely influence at ultrafine grain size”, Mat. Sci. Tech., Vol.16, 2000, pp.1282.
165. Gladman, T., The physical metallurgy of microalloyed steels, Maney, London, 2002, pp. 88.
166. Qiao, L. and X. Mao, “Hydrogen-induced cleavage fracture of Fe₃Al-based intermetallics”, Met. Mater. Trans. A, Vol. 27A, 1996, pp.3949.
167. Ehlers, S. K. and M. G. Mendiratta, “Tensile behaviour of two DO₃-ordered alloys: Fe₃Si and Fe-20 at % Al-5 at % Si”, J. Mater. Sci., Vol.19, 1984, pp.2203.

168. Lee, H. J., S. S. Sohn, S. Lee, J. H. Kwak and B. J. Lee, “Thermodynamic analysis of the effect of C, Mn and Al on microstructural evolution of lightweight steels”, *Scripta Materialia*, Vol. 68, 2013, pp. 339.
169. Rana, R., C. Liu, R. K. Ray, “Low-density low-carbon Fe–Al ferritic steels”, *Scripta Materialia*, Vol. 68, 2013, pp. 354.
170. Castan, C., F. Montheillet and A. Perlade, “Dynamic recrystallization mechanisms of an Fe–8% Al low density steel under hot rolling conditions”, *Scripta Materialia*, Vol. 68, 2013, pp. 360.
171. Park, S.-J., B. Hwang, K. H. Lee, T.-H. Lee, D.-W. Suh and H. N. Hanb, “Microstructure and tensile behavior of duplex low-density steel containing 5 mass% aluminum”, *Scripta Materialia*, Vol. 68, 2013, pp. 365.
172. Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda, “Development of High Strength Hot-rolled Sheet Steel Consisting of Ferrite and Nanometer-sized Carbides”, *ISIJ International*, Vol. 44, 2004, pp. 1945.
173. Kim, S.- H., H. Kim and N. J. Kim, Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility, *Nature*, Vol. 518, 5 Feb. 2015, pp. 77.
174. Davies, R. G., “Influence of martensite composition and content on the properties of dual phase steels”, *Metall. Trans. A*, Vol. 9, 1978, pp. 671.
175. Thomser, C., Uthaisangsuk, V. and Bleck, W., “Influence of martensite distribution on the mechanical properties of dual phase steels: experiments and simulation”, *Steel Res. Int.*, Vol. 80, 2009, pp. 582.
176. Kim, H., Suh, D. W. and Kim, N. J., “Fe-Al-Mn-C lightweight structural alloys: a review on the microstructures and mechanical properties”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 14, 2013, pp. 014205.
177. Zargarán, A., Kim, H. S., Kwak, J. H. and Kim, N. J., “Effects of Nb and C additions on the microstructure and tensile properties of lightweight ferritic Fe–8Al–5Mn alloy”, *Scr. Mater.*, Vol. 89, 2014, pp. 37.
178. Choi, K. et al., “Effect of aging on the microstructure and deformation behavior of austenite base lightweight Fe–28Mn–9Al–0.8C steel”, *Scr. Mater.* Vol. 63, 2010, pp. 1028.
179. Yoo, J. D. & Park, K. T., “Microband-induced plasticity in a high Mn-Al-C light steel”, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 496, 2008, pp. 417.