

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 682**

51 Int. Cl.:

**C22C 1/04** (2006.01)

**C22C 33/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2001 E 01928297 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2425027**

54 Título: **Procesado de aluminuros de hierro por sintetizado sin presión de hierro y aluminio elementales**

30 Prioridad:

**14.04.2000 US 549668**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.05.2013**

73 Titular/es:

**PHILIP MORRIS USA INC. (100.0%)  
6601 West Broad Street  
Richmond, VA 23230, US**

72 Inventor/es:

**GEDEVANISHVILI, SHALVA y  
DEEVI, SEETHARAMA, C.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 402 682 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procesado de aluminuros de hierro por sinterizado sin presión de hierro y aluminio elementales

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a mejoras en el procesado en polvo de materiales intermetálicos tales como aluminuros de hierro.

**Antecedentes de la invención**

10 Las aleaciones basadas en hierro que contienen aluminio pueden tener estructuras cristalinas centradas en el cuerpo ordenadas y desordenadas. Por ejemplo, las aleaciones de aluminuro de hierro que tienen composiciones de aleaciones intermetálicas contienen hierro y aluminio en varias proporciones atómicas tales como  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{FeAl}_3$ , y  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . En las patentes de EE.UU. n°s 5.320.802; 5.158.744; 5.024.109; y 4.961.903, se describen aluminuros de hierro intermetálicos tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$  que tienen una estructura cristalina ordenada cúbica centrada en el cuerpo. Tales estructuras cristalinas ordenadas contienen en general 25 a 40% de Al atómico y adiciones aleantes tales como Zr, B, Mo, C, Cr, V, Nb, Si e Y.

15 Una publicación de 1990 en *Advances in Powder Metallurgy*, Vol. 2, de J.R. Knibloe et al., titulada "Microstructure and Mechanical Properties of P/M  $\text{Fe}_3\text{Al}$  Alloys", pp. 219-231, describe un procedimiento metalúrgico para polvos para preparar  $\text{Fe}_3\text{Al}$  que contiene Cr al 2 y 5% usando un polvo atomizado con un gas inerte. Esta publicación explica que las aleaciones de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  tienen una estructura  $\text{DO}_3$  a bajas temperaturas y se transforman en una estructura B2 por encima de aproximadamente 550°C. Para fabricar una lámina, los polvos fueron enlatados en acero suave, evacuados y extrudidos en caliente a 1000°C hasta una relación de reducción de área de 9:1. Después de ser separada de la lata de acero, la extrusión aleada se forjó en caliente a 1000°C hasta un espesor de 8,64 mm, se laminó a 800°C en una lámina de aproximadamente 2,54 mm de espesor y se realizó un laminado de acabado a 650°C a un espesor de 0,76 mm. Según esta publicación, los polvos atomizados fueron en general esféricos y proporcionaron extrusiones densas y se consiguió una ductilidad a temperatura ambiente que se aproximó a 20% maximizando la cantidad de estructura B2.

25 Una publicación de 1991 en *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 213, de V.K. Sikka titulada "Powder Processing of  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -Based Iron-Aluminide Alloys" pp. 901-906, describe un procedimiento para preparar polvos de hierro-aluminuro basados en  $\text{Fe}_3\text{Al}$  que contienen Cr al 2 y 5% fabricados en láminas. Esta publicación manifiesta que los polvos fueron preparados por atomización con gas nitrógeno y atomización con gas argón. Los polvos atomizados con gas nitrógeno tuvieron bajas concentraciones de oxígeno (130 ppm) y nitrógeno (30 ppm). Para fabricar una lámina, los polvos fueron enlatados en acero suave y extrudidos en caliente a 1000°C hasta una relación de reducción de área de 9:1. El polvo atomizado extrudido con gas nitrógeno tuvo un tamaño de grano de 30  $\mu\text{m}$ . La lata de acero se eliminó y las barras se forjaron al 50% a 1000°C, se laminaron al 50% a 850°C y se realizó un laminado de acabado al 50% a 650°C para dar una lámina de 0,76 mm.

35 Un artículo de V.K. Sikka et al., titulado "Powder Production, Processing, and Properties of  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ", pp. 1-11, presentada en la Powder Metallurgy Conference Exhibition de 1990 en Pittsburgh, PA, describe un procedimiento para preparar polvo de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  fundiendo los metales constituyentes en una atmósfera protectora, pasando el metal a través de una boquilla dosificadora y desintegrando la masa fundida por impacto de la corriente fundida con gas nitrógeno atomizante. El polvo tuvo una baja concentración de oxígeno (130 ppm) y nitrógeno (30 ppm) y fue esférico. Se produjo una barra extrudida llenando una lata de acero suave de 76 mm con el polvo, evacuando la lata, calentando 1,5 horas a 1000°C y extruyendo la lata a través de una matriz de 25 mm para una reducción 9:1. El tamaño de grano de la barra extrudida fue 20  $\mu\text{m}$ . Se produjo una lámina de 0,76 mm de espesor eliminando la lata, forjando al 50% a 1000°C, laminando al 50% a 850°C y realizando un laminado de acabado al 50% a 650°C.

45 Una publicación de A. LeFort et al., titulada "Mechanical Behavior of  $\text{FeAl}_{40}$  Intermetallic Alloys" presentada en *Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compounds - Structure and Mechanical Properties (JIMIS-6)*, pp. 579-583, celebrado en Sendai, Japón en junio 17-20, 1991, describe varias propiedades de aleaciones de FeAl (25% en peso de Al) con adiciones de boro, zirconio, cromo y cerio. Las aleaciones fueron preparadas por colada a vacío y extrusión a 1100°C o se formaron por compresión a 1000°C y 1100°C. Este artículo explica que la excelente resistencia de las mezclas de FeAl a las condiciones oxidantes y sulfurantes es debida al alto contenido de Al y a la estabilidad de la estructura B2 ordenada.

50 Una publicación de D. Pocci et al., titulada "Production and Properties of CSM FeAl Intermetallic Alloys" presentada en la Minerals, Metals and Materials Society Conference (1994 TMS Conference) en "Processing, Properties and Applications of Aluminides of Iron", pp. 19-30, celebrada en San Francisco, California del 27 de febrero al 3 de marzo, 1994, describe varias propiedades de mezclas intermetálicas de  $\text{Fe}_{40}\text{Al}$  procesadas mediante diferentes técnicas tales como colada y extrusión, atomización de polvo con gases y extrusión y aleado mecánico de polvo y extrusión, y que el aleado mecánico ha sido empleado para reforzar el material con una dispersión fina de óxidos. El artículo manifiesta que se prepararon aleaciones de FeAl que tenían una estructura B2 cristalina ordenada, un contenido de Al que variaba de 23 a 25% en peso (aproximadamente 40% en átomos) y adiciones aleantes de Zr,

Cr, Ce, C, B y  $Y_2O_3$ . El artículo manifiesta que los materiales son candidatos a materiales estructurales en ambientes corrosivos a altas temperaturas y encontrarán uso en motores térmicos, etapas de compresión de motores a reacción, plantas de gasificación de carbón y en la industria petroquímica.

5 Una publicación de J.H. Schneibel titulada "Selected Properties of Aluminides of Iron", pp. 329-341, presentada en la 1994 TMS Conference describe propiedades de aluminuros de hierro. Este artículo informa de propiedades tales como las temperaturas de fusión, resistividad eléctrica, conductividad térmica, expansión térmica y propiedades mecánicas de varias composiciones de FeAl.

10 Una publicación de J. Baker titulada "Flow and Fracture of FeAl", pp. 101-115, presentada en la 1994 TMS Conference describe una visión general del flujo y fractura de mezclas de FeAl B2. Este artículo manifiesta que los tratamientos térmicos previos afectan fuertemente a las propiedades mecánicas de FeAl y que una mayor velocidad de enfriamiento después de un recocido a elevada temperatura proporciona un mayor límite elástico y una mayor dureza a temperatura ambiente pero una menor ductilidad debido al exceso de vacantes. Con respecto a tales vacantes, el artículo indica que la presencia de átomos de solutos tiende a mitigar el efecto vacante retenido y que para eliminar el exceso de vacantes puede usarse el recocido de larga duración.

15 Una publicación de D.J. Alexander titulada "Impact Behavior of FeAl Alloy FA-350", pp. 193-202, presentada en la 1994 TMS Conference describe las propiedades de impacto y tracción de la aleación FA-350 de aluminuro de hierro. La aleación FA-350 incluye, en % atómico, 35,8% de Al, 0,2% de Mo, 0,05% de Zr y 0,13% de C.

20 Una publicación de C.H. Kong titulada "The Effect of Ternary Additions on the Vacancy Hardening and Defect Structure of FeAl", pp. 231-239, presentada en la 1994 TMS Conference, describe el efecto de adiciones aleantes ternarias sobre aleaciones de FeAl. Este artículo manifiesta que una composición FeAl estructurada en B2 exhibe una baja ductilidad a temperatura ambiente y una inaceptablemente baja resistencia a alta temperatura, por encima de 500°C. El artículo manifiesta que la fragilidad a temperatura ambiente es causada por la retención de una alta concentración de vacantes tras los tratamientos térmicos a altas temperaturas. El artículo trata los efectos de varias adiciones aleantes ternarias tales como Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V y Ti así como del recocido a alta temperatura y subsiguiente tratamiento térmico a alta temperatura que disminuye las vacantes.

Una publicación de D.J. Gaydos et al., titulada "Microstructure and Tensile Properties of Fe-40 At.Pct. Al Alloys with C, Zr, Hf and B Additions" en Met. Trans A, Vol. 20A, pp. 1701-1714, de septiembre de 1989, describe la extrusión en caliente de polvo atomizado con un gas, en la que el polvo incluye C, Zr y Hf como adiciones prealeadas o se añade B a un polvo de hierro-aluminio previamente preparado.

30 Una publicación de C.G. McKamey et al., titulada "A review of recent developments in  $Fe_3Al$ -based Alloys" en J. of Mater. Res., Vol. 6, No. 8, pp. 1779-1805, de agosto de 1991, describe técnicas para obtener polvos de hierro-aluminuro por atomización con un gas inerte, y para preparar polvos de aleaciones ternarias basadas en  $Fe_3Al$  mezclando polvos de aleaciones para producir la composición de la aleación deseada y consolidándola por extrusión en caliente, es decir, preparación de polvos basados en  $Fe_3Al$  por atomización con gas nitrógeno o gas argón y consolidación hasta la densidad completa extruyendo a 1000°C hasta una reducción de área de  $\leq 9:1$ .

35 Las patentes de EE.UU. Nos. 4.917.858; 5.269.830; y 5.455.001 describen técnicas metalúrgicas para polvos para la preparación de composiciones intermetálicas mediante (1) laminación de polvo mezclado en una hoja verde, sinterizado y prensado de la hoja hasta densidad completa, (2) sinterizado reactivo de polvos de Fe y Al para formar aluminuro de hierro o preparación de polvos compuestos de Ni-B-Al y Ni-B-Ni por recubrimiento químico, enlatado del polvo en un tubo, tratamiento térmico del polvo enlatado, laminado en frío del polvo enlatado en el tubo y tratamiento térmico del polvo laminado en frío para obtener una composición intermetálica.

40 La patente de EE.UU. No. 5.484.568 describe una técnica metalúrgica para polvos para preparar elementos de calefacción por síntesis micropirética, en la que una onda de combustión convierte los reaccionantes en un producto deseado. En este procedimiento, un material carga, un sistema reactivo y un plastificante se mezclan para formar una suspensión espesa y se conforman por extrusión plástica, moldeo o revestimiento en barbotina seguido por combustión del material conformado por ignición.

45 Las patentes de EE.UU. Nos. 5.098.469 y 5.269.830 describen técnicas para preparar composiciones de aleaciones intermetálicas mediante técnicas metalúrgicas para polvos las cuales incluyen el sinterizado sin presión. La patente 5.098.469 describe un procedimiento de sinterizado sin presión en cuatro etapas para producir aleaciones intermetálicas de aluminuros de Ni-Al-Ti en las que una mezcla compacta de polvo de níquel y un polvo de aluminuro prealeado se calienta sin etapas de enfriamiento y con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto entre las etapas de procesado. La patente 5.269.830 describe un procedimiento de sinterizado sin presión para producir composiciones de  $Fe_3Al$  y FeAl en el que polvos elementales de hierro y aluminio se calientan en condiciones de temperatura y presión para producir una reacción exotérmica y la densificación se consigue sinterizando a vacío o por densificación asistida por presión calentando durante la compresión. Según la patente 5.269.830, el sinterizado sin presión consigue cerca de un 75% de densidad completa.

Sobre la base de lo precedente, hay una necesidad en la técnica de una técnica económica para preparar composiciones intermetálicas tales como aluminuros de hierro. Por ejemplo, las técnicas metalúrgicas

convencionales para polvos de preparación de aluminuros de hierro incluyen la fusión de hierro y aluminio y la atomización con un gas inerte de la masa fundida para formar un polvo de hierro-aluminio, el enlatado del polvo y el procesado del material enlatado a elevadas temperaturas o puede usarse una reacción de síntesis para hacer reaccionar polvos elementales de hierro y aluminio. Sería deseable que el hierro-aluminio pudiera prepararse mediante una técnica metalúrgica para polvos en la que no sea necesario enlatar el polvo y en la que no sea necesario someter al hierro y al aluminio a ninguna etapa de procesado en caliente con el fin de formar un producto de hierro-aluminio en lámina.

Otras publicaciones que describen técnicas de procesado de aluminuros incluyen las patentes de EE.UU. de propiedad común Nos. 5.595.706; 5.620.651; 5.976.458; 6.030.472; y 6.033.623.

## 10 Compendio de la invención

La invención proporciona un método para fabricar una composición de una aleación intermetálica de aluminio de hierro mediante una técnica metalúrgica para polvos, que comprende las etapas de formar una mezcla en polvo que comprende aluminio en polvo y hierro en polvo, calentar la mezcla de polvos para hacer reaccionar el aluminio en polvo y el hierro en polvo para formar una primera masa compacta reaccionada que contiene  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , aluminio libre y hierro libre, calentar la primera masa compacta reaccionada para que el hierro libre reaccione con el aluminio libre y/o el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  para formar una segunda masa compacta que contiene FeAl,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y hierro libre y sin aluminio libre; y calentar la segunda masa compacta para que el hierro libre reaccione con el FeAl y/o el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  para formar una masa compacta que contiene FeAl.

Las etapas de calentamiento se llevan preferiblemente a cabo en un ambiente a vacío o con un gas inerte (por ej., argón o helio con o sin adiciones menores de hidrógeno) tal que (1) el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se forma mediante una reacción en estado sólido sin fundir el aluminio en polvo y/o la expansión de la primera masa compacta reaccionada debida a que el cambio de volumen durante la formación del  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  es menor que 10%, (2) el aluminio en polvo se funde completamente durante la formación del FeAl y/o la expansión de la segunda masa compacta debida a que el cambio de volumen durante la formación del FeAl es menor que 10%, (3) El FeAl se forma inicialmente como una capa entre el hierro en polvo y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , y/o (4) la expansión de la masa compacta sinterizada debida al cambio de volumen durante la formación del FeAl es menor que 10%. En un procedimiento preferido, la mezcla de polvos se calienta a una velocidad de calentamiento de menos que  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y/o la masa compacta sinterizada se calienta suficientemente para aumentar la densidad de la masa compacta sinterizada hasta al menos 90%, más preferiblemente al menos aproximadamente 95% de la densidad teórica. El procedimiento puede incluir una etapa de prensar la mezcla de polvos para dar un artículo conformado.

Según el procedimiento, durante las etapas de calentamiento pueden producirse secuencialmente las siguientes reacciones: (1) se forma  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  como una capa alrededor de partículas individuales del hierro en polvo sin la fusión del aluminio en polvo, (2) el aluminio en polvo se funde y difunde en el hierro en polvo, (3) parte del FeAl se forma por una reacción interfacial entre el hierro en polvo y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , y (4) el resto hasta 100% del FeAl se forma mediante una difusión en estado sólido.

## Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1a muestra la curva de expansión térmica de un pelet de polvos de hierro y aluminio calentado a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en un intervalo de temperatura de 350 a  $850^\circ\text{C}$  y la FIG. 1b muestra los datos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el pelet en el mismo intervalo de temperatura;

la FIG. 2 muestra una porción seleccionada de un perfil de expansión térmica para un pelet de polvos de hierro y aluminio calentado a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y un perfil de temperatura en el horno a vacío con una velocidad de calentamiento desde la temperatura de consigna de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

la FIG. 3 muestra un perfil de expansión térmica para un pelet de polvos de hierro y aluminio calentado a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  y un perfil de temperatura en el horno a vacío con una velocidad de calentamiento desde la temperatura de consigna de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1300^\circ\text{C}$ ;

la FIG. 4 muestra un perfil de expansión térmica para un pelet de polvos de hierro y aluminio calentado a  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

la FIG. 5 muestra difractogramas de rayos X de muestras de polvos de hierro y aluminio interrumpidas a varias temperaturas usando una velocidad de calentamiento de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

las FIGS. 6a-d muestran fotomicrografías de muestras de polvos de hierro y aluminio interrumpidas a varias temperaturas usando una velocidad de calentamiento de  $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ;

la FIG. 7 muestra una fotomicrografía y espectros EDX de muestras de polvos de hierro y aluminio interrumpidas a  $700^\circ\text{C}$ ;

la FIG. 8a muestra una fotomicrografía de una muestra no decapada y la FIG. 8b muestra una fotomicrografía de una muestra decapada sinterizadas a  $1250^\circ\text{C}$  durante 3 horas;

la FIG. 9 es un gráfico que muestra la densidad de una muestra en función de la temperatura a la que se interrumpe el calentamiento;

la FIG. 10 es un gráfico que muestra la densidad y la velocidad de expansión lineal de una muestra durante una primera reacción exotérmica del hierro y aluminio en función de varias velocidades de calentamiento;

5 la FIG. 11 es un gráfico de la energía de activación para la sinterización de FeAl calculada a partir de la energía de encogimiento;

la FIG. 12 es un diagrama esquemático de formación de FeAl durante el calentamiento de polvos elementales de hierro y aluminio desde temperatura ambiente a 1000°C a velocidades de calentamiento lentas y rápidas; y

10 la FIG. 13 es un gráfico de la dependencia del cambio dimensional calculado de la muestra sobre la cantidad de aluminio difundida en el hierro para formar  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

15 Las composiciones intermetálicas han sido el objeto de interés científico durante más de cincuenta años debido a su atractivo físico y propiedades mecánicas. En años recientes, la investigación se ha centrado en el uso de materiales intermetálicos monolíticos basados en  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  y  $\text{TiAl}$ , para reemplazar a materiales estructurales más densos tales como el acero o superaleaciones para el servicio a altas temperaturas. Entre los materiales intermetálicos, los aluminuros de hierro son atractivos para aplicaciones de altas temperaturas debido a su baja densidad, bajo coste de materiales y buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas. Además, exhiben una excelente resistencia a la corrosión en atmósferas oxidantes y sulfurantes debido a la formación de costras protectoras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

20 De los aluminuros de hierro, el FeAl tiene una estructura B2 y existe en un amplio intervalo de concentraciones de Al

a temperatura ambiente (36 hasta ~ 50% en átomos). Los aluminuros de hierro basados en FeAl exhiben una mejor

25 resistencia a la oxidación que las aleaciones de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  y tienen menores densidades comparados con las aleaciones basadas en acero y hierro comercial, ofreciendo una mejor relación de resistencia a peso. Además, el FeAl exhibe una alta resistividad eléctrica en el intervalo de 130 a 170 mΩ-cm en comparación con muchos de los elementos metálicos de calentamiento comerciales. Estas propiedades les permiten ser considerados como materiales estructurales para altas temperaturas, filtros de gases, elementos de calentamiento, y como cierres. Los aluminuros de hierro han sido preparados mediante una variedad de métodos que incluyen el aleado por fusión, compactación con rodillos y aleado mecánico.

30 Según la presente invención, se prepara FeAl o una de sus aleaciones mediante un procedimiento de sinterización. La sinterización es útil para formar productos de altas prestaciones y de precisión que trabajan en aplicaciones exigentes tales como motores de automoción, equipos aeroespaciales, herramientas para fabricación y componentes electrónicos. La sinterización proporciona un procesado con una forma neta, usa material limitado, y elimina la deformación por el procesado y maquinado de los componentes. También permite el control de la microestructura del producto. Después de conformar el polvo en masas compactas, las masas compactas se calientan a elevadas temperaturas (aproximadamente la mitad de la temperatura absoluta de fusión) para aglomerar las partículas y aumentar la resistencia.

35 Las aglomeraciones entre las partículas crecen por varios mecanismos, los cuales se producen a nivel atómico. Los mecanismos comunes para aglomerar metales son la difusión en estado sólido y la sinterización en estado líquido (con una fase líquida presente durante el procedimiento). Los procedimientos clásicos de sinterización incluyen varias etapas: formación de contactos, crecimiento del cuello, redondeo y cierre de los poros, y densificación final del producto.

40 Muchos procedimientos metalúrgicos para polvos usan polvos prealeados como una mezcla de partida para la producción de aleaciones intermetálicas densas, los cuales pueden obtenerse por atomización o aleado mecánico. La consolidación (sinterización) adicional implica el uso de procedimientos complejos y costosos basados en el prensado isostático en caliente o en la extrusión en caliente. Por lo tanto, sería deseable desarrollar métodos de procesado de bajo coste para productos intermetálicos. Un enfoque está basado en el uso de polvos elementales y del sinterizado sin presión.

45 Debido a la naturaleza exotérmica de una mezcla elemental de hierro y aluminio, el calentamiento de los polvos viene acompañado por la generación de calor. Una técnica que implica iniciación de una reacción exotérmica entre los polvos mixtos para formar materiales intermetálicos y otros materiales inorgánicos se llama Síntesis Autopropagante a Altas Temperaturas (SHS) o síntesis por combustión. Se ha informado que la principal desventaja

de este procedimiento es la gran porosidad de los productos finales. Para eliminar la porosidad, algunos investigadores han informado del uso de la aplicación de presión durante la combustión o el sinterizado, lo cual aumenta la complejidad del procedimiento.

5 Según la presente invención, se estudió el comportamiento de polvos de Fe+Al durante el sinterizado sin presión monitorizando las etapas de sinterizado del procedimiento, es decir, temperaturas a las que se producen la expansión, encogimiento y transformación de fases. El sinterizado sin presión está basado en la aglomeración térmica de las partículas en la estructura sólida sin la ayuda de la presión y es ampliamente usado en la industria de automoción.

10 Se prensaron polvos elementales de Fe y Al al 24% en peso (que corresponde a 40% de Al atómico) como barras rectangulares con las dimensiones de 31,75 x 6,35 x 3 mm. En el procedimiento de conformado no estuvo implicada ninguna lubricación. Las densidades verdes usadas en este estudio fueron 77-87% de la densidad teórica (TD) de Fe-Al al 24% en peso (TD = 6,06 g/cm<sup>3</sup>). Los polvos fueron Fe recocido (malla -325, obtenido de Hoeganaes), y Al de 99,5% de pureza (malla -325, obtenido de Goodfellow).

15 La expansión y encogimiento de la muestra durante la sinterización se monitorizó por dilatometría (Theta Industries Inc., NY) y las muestras y productos verdes de sinterización se analizaron por difracción de rayos X de muestras en polvo (Scintag XDS-2000), y por microscopía óptica y electrónica. Para los estudios térmicos se usó un equipo que simultáneamente era calorímetro diferencial de barrido (DSC) y analizador termogravimétrico (TGA) de Netzsch. Las muestras sinterizadas se decaparon químicamente con el reactivo de Keller. Los experimentos se ejecutaron en una atmósfera de argón a una temperatura máxima de 1350°C.

20 Se llevó a cabo una serie de experimentos usando polvos de Fe y Al para investigar el mecanismo de formación de FeAl por DSC/TGA, y para determinar la influencia de la temperatura y de la densidad verde sobre el comportamiento de sinterización de los productos de FeAl.

25 La FIG. 1a muestra la curva de expansión térmica del pelet de Fe+Al calentado a una velocidad de 5°C/min (intervalo de temperatura de 350-850°C). Puede advertirse una drástica expansión de la muestra a 560°C. La FIG. 1b muestra los datos de DSC en el mismo intervalo de temperatura que la curva de expansión. Con referencia a las dos exotermas de la FIG. 1b, el inicio de la ignición que se midió por DSC está a 560°C para el primer pico y a 655°C para el segundo pico. El primer pico exotérmico se iguala con la línea vertical sobre el perfil de expansión. Un segundo pico exotérmico está a aproximadamente el punto de fusión del aluminio. No se observa ningún cambio dimensional en la curva de expansión térmica correspondiente al segundo pico exotérmico. Se obtuvieron perfiles  
30 similares calentando el pelet de Fe+Al a una velocidad de 1, 2 y 10°C/min.

El hecho de que la naturaleza exotérmica de la reacción se produjo a ~560°C también puede detectarse por los

datos dilatométricos. La FIG. 2 muestra el perfil de expansión y el perfil de temperatura de un experimento realizado a una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Los datos representados en la FIG. 2 indican que a la expansión  
35 máxima, la temperatura de la muestra fue mayor que la temperatura de consigna del horno. Debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones de Fe+Al, se cree que el drástico aumento de la expansión de la muestra es debido a la reacción exotérmica que se produce entre los polvos de Fe y Al. La rápida disminución de la expansión puede estar asociada con el rápido enfriamiento de la muestra hacia la temperatura del horno después de la reacción exotérmica. Sin embargo, la velocidad de expansión fue muy alta, 10,9 mm/min.

40 El análisis de rayos X a diferentes etapas de la reacción global confirma que la primera exoterma es principalmente debida a la formación de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. La reacción produce una composición intermetálica rica en aluminio y deja Fe sin reaccionar. La segunda exoterma es principalmente debida a la formación de FeAl por reacción de Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> con Fe.

Un aumento adicional de la temperatura conduce a la formación sólo de FeAl (~ 1000°C).

45 La FIG. 3 muestra los perfiles de expansión/encogimiento y de temperatura de un experimento llevado a cabo a 5°C/min con un mantenimiento de 2,5 horas a 1300°C. Se observó un encogimiento significativo después de alcanzar una temperatura de 1200°C, y el encogimiento alcanzó su límite antes de alcanzar una temperatura de 1300°C. El mantenimiento de la muestra a 1300°C durante 2,5 horas no condujo a ningún encogimiento o sinterización adicional como se puso de manifiesto por el perfil horizontal de la FIG. 3. El enfriamiento de la muestra condujo al encogimiento natural de la muestra de FeAl. Las densidades obtenidas durante los experimentos a  
50 velocidades de calentamiento de 1 a 10°C/min estuvieron en el intervalo de 86,5-89,8% de la densidad teórica. Se observó una expansión lineal máxima de - 18% en el intervalo de calentamiento de 1 a 10°C/min.

La curva de expansión térmica de un pelet sinterizado a una velocidad de calentamiento de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  se muestra en la FIG. 4. Sin embargo, al contrario que en la FIG. 3, la FIG. 4 exhibe una expansión no lineal con el aumento de la temperatura en el intervalo de 30 a  $1100^{\circ}\text{C}$ . La expansión es lineal desde temperatura ambiente a  $520^{\circ}\text{C}$ , designada como región "A".

- 5 Se cree que esto es debido a la expansión natural de la mezcla Fe+Al. La muestra se expande drásticamente de  $550^{\circ}\text{C}$  hacia arriba (como se muestra mediante la línea vertical) y alcanza 3% de expansión lineal. Después de eso, un pequeño encogimiento es seguido por otra drástica expansión, designada como región "B". A  $655^{\circ}\text{C}$ , la cual es muy próxima al punto de fusión del aluminio y la temperatura del eutéctico, el encogimiento comienza de nuevo seguido por una expansión natural, designadas como regiones "C" y "D". Comenzando en  $1200^{\circ}\text{C}$  se observa una caída brusca de la curva de expansión, designada como región "E".

Con el fin de investigar el mecanismo de la síntesis por reacciones simultáneas, se realizaron experimentos en las mismas condiciones que en el caso de la curva de expansión térmica mostrada en la FIG. 4. Sin embargo, el experimento se interrumpió a  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ , y a  $1000^{\circ}\text{C}$ . El producto obtenido después de cada experimento se caracterizó por difracción de rayos X, microscopía óptica y SEM.

- 15 Difractogramas de rayos X de muestras calentadas a varias temperaturas y enfriadas rápidamente se muestran en la FIG. 5, la cual proporciona un análisis de las reacciones que se producen durante las etapas de síntesis/sinterización. Como se muestra, después de calentar a  $500^{\circ}\text{C}$  una muestra contenía las fases de Fe y Al que estaban presentes en la muestra verde inicial. Se observó que el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se producía después de calentar a  $600^{\circ}\text{C}$ . Después de fundir el aluminio libre, se observó que se producía FeAl después de calentar a  $700^{\circ}\text{C}$ . En ese momento, no quedaba nada de aluminio libre y todo el aluminio está combinado en la fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  rica en aluminio. Además, FeAl coexiste con  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y hierro libre. Un calentamiento adicional a  $1000^{\circ}\text{C}$  da lugar a que el hierro libre y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  reaccionen completamente para formar FeAl 100%. Después de alcanzar  $1150^{\circ}\text{C}$ , la muestra comienza a encogerse con el aumento de la temperatura. Las muestras enfriadas rápidamente a  $500$ ,  $600$  y  $700^{\circ}\text{C}$  mostraron ferromagnetismo, lo cual se explica por la presencia de hierro libre en el producto.

- 25 Para determinar la extensión de la sinterización y la porosidad residual, las muestras fueron observadas con un microscopio óptico en estado pulido y sin decapar. Se encontró que el pelet verde fue una mezcla de polvo de Al y Fe muy prensada que tenía una densidad de  $5,3 \text{ g/cm}^3$  la cual corresponde a una densidad teórica del 87% (Fe-Al 40% en átomos =  $6,06 \text{ g/cm}^3$ ). Las FIGS. 6a, 6b, 6c, y 6d muestran microestructuras de pelets calentados a diferentes temperaturas y enfriados rápidamente. La muestra enfriada rápidamente desde  $500^{\circ}\text{C}$  (FIG. 6a) muestra 2 fases en las que la fase oscura es identificada como Fe y la fase clara es identificada como Al. Esto confirma que no se produce ningún cambio de fase de temperatura ambiente a  $500^{\circ}\text{C}$  excepto para la expansión térmica natural como se muestra en la FIG. 4 del perfil de expansión térmica. La muestra enfriada rápidamente desde  $600^{\circ}\text{C}$  (FIG. 6b) muestra 3 fases en las que el análisis de rayos X indica que las fases son Fe, Al, y  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Usando espectroscopía de energía dispersiva (EDS), las fases fueron identificadas como: la más clara - Al, la más oscura - Fe y la fase rodeada por hierro -  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . En volumen, la mezcla Fe+Al debe aproximadamente contener iguales cantidades de ambos elementos (Fe - 52% en volumen y Al-48% en volumen). Como puede verse en la FIG. 6b, la cantidad de aluminio es menor que la cantidad de hierro, lo cual concuerda con los datos de difracción de rayos X y EDS (formación de una fase rica en aluminio). Según el análisis de rayos X, mientras que a  $700^{\circ}\text{C}$  deben estar presentes tres fases, a saber,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , FeAl, y Fe, sólo dos fases contrastadas aparecen por microscopía óptica en la FIG. 6c. Sin embargo, la imagen de mayor resolución obtenida por SEM (FIG. 7) muestra tres fases, las cuales difieren en contraste. Los espectros EDS obtenidos de estas regiones indican que entre el Fe y la fase rica en aluminio ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ) hay una capa con iguales cantidades de Fe y Al, es decir, una fase que se cree que es FeAl. Los picos de Au y Pd presentes en los espectros son debidos al revestimiento de Au-Pd de la probeta para poder realizar la observación por SEM. En esta etapa, el aluminio se ha fundido y difundido para formar las fases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y FeAl, dejando grandes poros. A  $1000^{\circ}\text{C}$ , el pelet alcanzó casi el punto de máxima expansión térmica (8,5%) y representa FeAl 100%, FIG. 6d. Como resultado del encogimiento que comienza a  $1150^{\circ}\text{C}$  y se intensifica a  $1200^{\circ}\text{C}$ , la densidad del material alcanza 94,5% de la densidad teórica. La FIG. 8a muestra una microestructura no decapada y la FIG. 8b muestra una microestructura decapada de una muestra sinterizada a una velocidad de calentamiento de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Como se muestra, los poros están aislados y tienen una forma sustancialmente esférica. El decapado revela la estructura de granos del material sinterizado con un tamaño medio de grano de aproximadamente  $25 \mu\text{m}$ .

Las medidas de densidad de un material enfriado rápidamente en las etapas iniciales de síntesis/sinterización mostraron una disminución de la densidad con el aumento de temperatura. Después de la conversión completa en la fase FeAl deseada, comienza la densificación y alcanza un máximo a aproximadamente  $5,73 \text{ g/cm}^3$ , FIG. 9.

- 55 Los perfiles de expansión de los experimentos realizados a mayores velocidades de calentamiento de 1, 2, 5 y  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  son diferentes de los perfiles obtenidos a una baja velocidad de calentamiento de  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La velocidad de expansión durante la primera reacción ( $520$ - $560^{\circ}\text{C}$ ) y la densidad final del sinterizado de materiales obtenidos a varias velocidades de calentamiento también fueron diferentes, como se muestra en la FIG. 10 la cual incluye una línea umbral entre las velocidades de calentamiento de  $0,5$  y  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Una sorprendente e inesperada propiedad es

la velocidad de expansión lineal (0,06 mm/min) de la muestra a ~560°C en el caso de la velocidad de calentamiento

de 0,5°C/min la cual es 180 veces menor que la velocidad más baja obtenida durante el calentamiento a > 1°C/min. Otra propiedad inesperada es la densidad de sinterizado de la muestra calentada a 0,5°C/min que llegó a 94,5% de la densidad teórica comparada con la densidad máxima de aproximadamente 90% para las muestras calentadas a 1°C/min y por encima.

5

Con el fin de determinar la energía de activación de la sinterización, se llevaron a cabo experimentos de sinterización a diferentes temperaturas para un intervalo fijado de 1 hora. La FIG.11 muestra el Log de la velocidad de encogimiento con  $1/T$ , en la que  $T$  es la temperatura de mantenimiento. La energía de activación está en el orden de 319 kJ/mol.

10 Se realizaron varios experimentos usando muestras con menor densidad verde (77%). Independientemente de la densidad, los patrones de síntesis/sinterización fueron similares a las muestras con alta densidad verde (87%) para todas las velocidades de calentamiento. Se observó cierto desplazamiento de la temperatura a la cual comienza la expansión a diferentes velocidades de calentamiento. A mayores velocidades de calentamiento, se encontró que la expansión comenzaba a mayores temperaturas. En general, las muestras de menor densidad verde dieron lugar a una menor densidad de sinterizado.

15

A partir de los resultados experimentales, se ha determinado que la velocidad de calentamiento influye en el mecanismo de reacción de la formación de la composición en el sistema Fe-Al (40% en átomos). Por ejemplo, las mayores velocidades de calentamiento disminuyen la tendencia a la formación de fases de pre-combustión debido a la menor interdifusión en el estado sólido. Esto da lugar a que se formen mayores cantidades de líquido durante las reacciones de combustión y conduce a productos sintetizados que tienen una menor porosidad. La presente invención proporciona una técnica para obtener menos porosidad y mayor densidad en el producto FeAl final.

20

La FIG. 12 muestra un diagrama esquemático de secuencias de reacción usando velocidades de calentamiento lentas y velocidades de calentamiento rápidas. Como se muestra en el lado izquierdo de la FIG. 12, usando una

velocidad de calentamiento de 0,5°C/min, la reacción comienza a ~520°C con la formación de la fase  $Fe_2Al_5$  rica en

25 aluminio. La formación de la composición rica en aluminio es predicha por el calor de formación de  $Fe_2Al_5$ , el cual se ha informado que es  $-34,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . El calor generado por esta reacción no es suficiente para inducir la fusión del aluminio, como se muestra por la microestructura presentada en la FIG. 6b. El examen al microscopio y el análisis por rayos X mostraron evidencia de una capa de  $Fe_2Al_5$  creciendo alrededor de las partículas de Fe por difusión de Al en el estado sólido.

30 La segunda reacción se produce cerca del punto de fusión del aluminio (655°C). En este punto, el aluminio se funde completamente y se difunde en el hierro. El resultado de la reacción interfacial entre Fe y  $Fe_2Al_5$  es la formación de la fase FeAl deseada. Esta reacción puede ser acompañada por la formación de huecos que proporcionan una senda de escape para las impurezas volátiles presentes en el polvo original, como se muestra en la FIG. 7.

35 Después de la formación de una pequeña cantidad de fase FeAl, el procedimiento dominante es la difusión en el estado sólido. A 1000°C, la formación de la fase FeAl deseada ha finalizado. Tanto las reacciones exotérmicas como el proceso de difusión fueron acompañados por la expansión de la muestra hasta 8,5% (lineal). El hinchamiento de una masa compacta continua hasta 1150°C seguido por la sinterización.

En el caso de un calentamiento rápido (1-10°C/min), como se muestra en el lado derecho de la FIG. 12, la secuencia

de reacción es diferente. En primer lugar, la interacción exotérmica entre Fe y Al se produce a ~565°C según la

40 reacción  $Fe + Al = Fe_2Al_5 + Fe$ . Sin embargo, el aluminio libre no está presente en la mezcla después de esta reacción. La microestructura es similar a la microestructura obtenida a 700°C para el calentamiento a 0,5°C/min, pero sin fase FeAl y con poros mayores. La temperatura de ignición de la segunda reacción exotérmica es dictada por la temperatura del eutéctico del sistema Fe-Al (655°C). Las observaciones microscópicas revelaron anillos de FeAl alrededor de las partículas de hierro en la interfase Fe y  $Fe_2Al_5$ . No se observó expansión de la muestra durante la segunda reacción exotérmica, como se muestra en la FIG. 1. Después de ese punto, el proceso de formación de FeAl es similar al caso con la baja velocidad de calentamiento, y a 1000°C la formación de FeAl ha finalizado.

45

Como se trató anteriormente, el hinchamiento de las masas compactas en el sistema Fe-Al es un obstáculo principal para producir materiales intermetálicos densos para aplicaciones comerciales. Como se muestra en la siguiente tabla, la densidad de la composición de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  es mucho menor que la densidad de una mezcla de Fe + Al (24% en peso) y FeAl.

5

	Aluminio en % (% en peso)	Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	Calor de formación ( $\Delta\text{H}$ )	Estructura cristalina
Fe		7,86	1538		BCC
Al		2,7	660		FCC
FeAl	40 (24)	6,06	1370	-12,0	BCC
$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	71,4 (54,7)	3,96	1171	-34,3	Ortorrónica
Fe+Al	40 (24)	5,39			

La FIG. 13 muestra la dependencia calculada de la expansión/encogimiento en % en volumen sobre el porcentaje en peso de aluminio, el cual difundió en el hierro para formar sólo  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . La representación superior de la FIG. 13 se calcula con la suposición de que los poros previamente ocupados por el aluminio permanecen sin rellenar mientras que la representación inferior se calcula con la suposición de que los poros permanente ocupados por el aluminio están completamente rellenos con Fe y  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . En el último caso, si se utiliza todo el aluminio (100%), debe ocurrir un encogimiento del 1,8% en volumen. En el peor caso, la expansión en volumen puede alcanzar hasta 45%. En los experimentos, no se observó ninguno de estos casos. En su lugar, se produce un relleno parcial de los poros debido a la difusión hacia afuera del aluminio junto con el empuje de las partículas aparte debido a la expansión del volumen. En estos cálculos, se tomó en consideración la porosidad inicial de la masa compacta verde.

La primera reacción exotérmica tratada anteriormente puede ser manipulada para proporcionar un volumen mínimo de expansión controlando que la velocidad de calentamiento durante the reacción esté en un intervalo deseable, tal como, por ejemplo, menos que  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para la composición de la aleación y los tamaños de polvo usados en el estudio. Sin embargo, el mismo resultado puede conseguirse a diferentes velocidades de calentamiento para diferentes composiciones de aleación y/o tamaños de polvo usados para formar la mezcla de polvos. Por ejemplo, para los tamaños de polvo más pequeños podría usarse una velocidad de calentamiento más lenta tal como, por ejemplo, 0,1 a  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y para los tamaños de polvo más grandes podría usarse una velocidad de calentamiento más rápida tal como, por ejemplo, 0,5 a menos que  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Durante la velocidad de calentamiento rápida, se cree que la primera reacción exotérmica rápida entre Fe y Al alcanza la temperatura mayor que el punto de fusión del aluminio ( $660^{\circ}\text{C}$ ) con el resultado de que la fase líquida difunde rápidamente en el hierro por medio de la acción capilar. Consecuentemente, se dejan poros grandes en los sitios previamente ocupados por el aluminio. Debido a la diferencia de volumen entre el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y el Fe, las partículas de hierro cubiertas por  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  recientemente formado se empujan aparte unas a otras y al mismo tiempo rellenan los poros dejados por el aluminio. También es posible que el aluminio fundido penetre a lo largo de las uniones entre las partículas y provoque la separación de las partículas. Esto da lugar a una expansión global del volumen de la masa compacta.

La segunda reacción entre el Fe y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  no afecta significativamente a las dimensiones de la masa compacta debido al hecho de que sólo hay una cantidad minoritaria de FeAl formada en la interfase entre Fe y  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . El proceso posterior de lenta difusión continua sin cambios significativos en las dimensiones hasta  $1150^{\circ}\text{C}$ .

Durante el calentamiento lento, la primera reacción comienza a una temperatura más baja y la temperatura de combustión no superó el punto de fusión de aluminio. La fase de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  alrededor de las partículas de hierro se forma en una reacción lenta (- 5 minutos) seguida por un proceso de difusión prolongado del Al en el hierro. Se cree que, en este punto, la fase de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  ya ocupa parte del volumen dejado por el aluminio difundido. A  $655\text{-}660^{\circ}\text{C}$ , la fusión del Al activa la segunda reacción exotérmica la cual da lugar a la desaparición completa del Al pero con una expansión menos drástica seguida por una difusión lenta hacia la completa formación de FeAl (similar al caso con alta velocidad de calentamiento).

Los resultados experimentales muestran que uno de los parámetros importantes en la síntesis de FeAl exento de poros es la relación entre el volumen expandido -  $V_e$  (inducido por las partículas que se empujan unas a otras) - y el volumen encogido  $V_s$  (creado por el relleno de los poros). Sobre la base de las observaciones experimentales y los cálculos de volumen, se propone que para las condiciones experimentales descritas en el sistema Fe-Al al 24% en peso:

$$V_e/V_s \text{ (calentamiento lento)} < V_e/V_s \text{ (calentamiento rápido)}$$

en la que, el calentamiento lento es  $\leq 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y el calentamiento rápido es  $\geq 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Durante la síntesis de FeAl, debido a que no puede evitarse la formación de la fase intermedia, es deseable mantener la relación  $V_e/V_s$  muy baja, lo cual podría ser posible reduciendo el tamaño de partícula de los componentes iniciales o introduciendo FeAl prealeado como un aditivo.

5 Después de sintetizar FeAl 100%, la siguiente etapa es la densificación de las masas compactas lo que implica difusión, la cual es impulsada por una reducción del área superficial. La densificación final de la muestras depende de la expansión, la cual se produce antes de la formación completa de FeAl. En el caso de altas velocidades de calentamiento, la expansión lineal de la masa compacta es 15-18%, mientras que la baja velocidad de calentamiento

conduce a la expansión del 8,5%. Las muestras con una expansión lineal de ~18% sólo pueden ser sinterizadas

10 hasta 87% de la densidad teórica para Fe-Al 24% en peso, mientras que las muestras con una expansión de 8,5% pueden consolidarse con la densidad hasta 94,5%. En ambos casos, la densificación comienza a 1150°C y aumenta rápidamente a partir de 1200°C.

Los experimentos llevados a cabo a varias temperaturas de sinterización confirmaron que el límite de sinterización puede conseguirse más rápido a mayores temperaturas (por ej., 1350°C). La misma densificación puede obtenerse a menores temperaturas (por ej., 1200°C), pero con tiempos de calentamiento más largos. Por consiguiente, pueden

15 usarse altas temperaturas del orden de 1200-1350°C para conseguir densidades de ~ 95% con sinterizado sin presión.

20 Uno de los retos en la sinterización de Fe-Al es reducir los poros grandes dejados por la difusión del aluminio. Las microestructuras de las muestras de FeAl en las FIGS. 8a y 8b muestran una morfología aislada y redondeada de los poros en los límites de los granos y en el interior de los granos con pocos conectados unos con otros. Según la teoría de la sinterización, en los inicios del proceso de sinterización los poros permanecen unidos a los límites de los granos y cuando la temperatura aumenta la velocidad de movimiento de los límites de los granos aumenta. Después de aislar los poros unos de otros y del encogimiento posterior, los límites de los granos se separan de los poros dejándolos atrapados en el interior de los granos. En general, los poros en el interior de los granos se encogen mucho más lentamente que los poros en el límite de los granos. La separación de los poros de los límites limita por

25 tanto la densidad final. Como tal, es deseable evitar la formación of poros dentro de los granos. Según la presente invención, la formación y localización de los poros puede controlarse durante el proceso de densificación.

30 Según la presente invención, es posible producir artículos intermetálicos de FeAl muy densos mediante una técnica de sinterizado sin presión, en la que una mezcla de hierro y aluminio elementales en polvo se hace reaccionar exotérmicamente para producir la composición intermetálica de FeAl. En el procedimiento preferido, el comportamiento de sinterización del polvo puede controlarse usando una velocidad de calentamiento que minimice la velocidad de expansión durante la reacción exotérmica de formación de  $Fe_2Al_5$ .

35 El procedimiento de sinterización según la invención puede usarse para fabricar varios productos tales como productos de alta precisión y/o altas prestaciones para aplicaciones en automoción, industria aeroespacial, electrónica, herramientas industriales, generación de energía, u otras industrias. El procedimiento de sinterización puede usarse para fabricar artículos con forma neta a la vez que se minimiza los materiales de desecho y/o se eliminan las costosas operaciones de maquinado tras la sinterización.

Aunque la invención ha sido descrita en detalle con referencia a sus realizaciones específicas, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse varios cambios y modificaciones, y emplearse equivalentes, sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

40

45

## REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una composición de una aleación intermetálica de aluminio de hierro mediante una técnica metalúrgica para polvos, que comprende las etapas de:
- 5 formar una mezcla de polvos que comprende aluminio en polvo y hierro en polvo; calentar la mezcla de polvos para que el aluminio en polvo y el hierro en polvo reaccionen para formar una primera masa compacta reaccionada que contiene  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , aluminio libre y hierro libre;
- calentar la primera masa compacta reaccionada para que el hierro libre reaccione con el aluminio libre y/o el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  para formar una segunda masa compacta que contiene  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y hierro libre, no conteniendo el segundo componente reaccionado nada de aluminio libre; y
- 10 calentar la segunda masa compacta reaccionada para que el hierro libre reaccione con el  $\text{FeAl}$  y/o el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  para formar una masa compacta que contiene  $\text{FeAl}$ .
2. Un método según la reivindicación 1, en el que las etapas de calentamiento se llevan a cabo en un ambiente a vacío o con un gas inerte.
3. Un método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se forma mediante una reacción en estado sólido sin fundir el aluminio en polvo.
- 15 4. Un método según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que la expansión de la primera masa compacta reaccionada debido al cambio de volumen durante la formación del  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  es menor que 10%.
5. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el aluminio en polvo está completamente fundido durante la formación del  $\text{FeAl}$ .
- 20 6. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la expansión de la segunda masa compacta debido al cambio de volumen durante la formación del  $\text{FeAl}$  es menor que 10%.
7. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el  $\text{FeAl}$  se forma inicialmente como una capa entre el hierro en polvo y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .
8. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la expansión de la masa compacta sinterizada debido al cambio de volumen durante la formación del  $\text{FeAl}$  es menor que 10%.
- 25 9. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la mezcla de polvos se calienta a una velocidad de calentamiento de menos que  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .
10. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la masa compacta sinterizada se calienta suficientemente para aumentar la densidad de la masa compacta sinterizada a más que 90% de la densidad teórica.
- 30 11. Un método según cualquier reivindicación precedente, que además comprende prensar la mezcla de polvos para formar un artículo conformado.
12. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que durante las etapas de calentamiento se producen secuencialmente las siguientes reacciones:
- 35 se forma  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  como una capa alrededor de las partículas individuales del hierro en polvo sin la fusión del aluminio en polvo;
- el aluminio en polvo se funde y difunde en el hierro en polvo;
- parte del  $\text{FeAl}$  se forma mediante una reacción interfacial entre el hierro en polvo y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ;
- el resto del  $\text{FeAl}$  se forma por una difusión en el estado sólido.
- 40 13. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la mezcla de polvos comprende agua, gas o un polvo atomizado de un polímero y el método además comprende una etapa de tamizar el polvo y mezclar el polvo con un aglomerante antes de la etapa de consolidación, aglomerante que proporciona el entrelazado mecánico de las partículas individuales del polvo durante la etapa de consolidación.
- 45 14. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que las etapas de calentamiento incluyen calentar la segunda masa compacta reaccionada a una temperatura de 1200 a  $1350^\circ\text{C}$  en una atmósfera a vacío o de un gas inerte.
15. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la masa compacta sinterizada tiene un tamaño de grano de 1 a  $50\ \mu\text{m}$ .

16. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa de formar la mezcla de polvos comprende mezclar hierro en polvo y aluminio en polvo que tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 200  $\mu\text{m}$ .
17. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la aleación intermetálica además comprende Mo  $\leq 2\%$ , Zr  $\leq 1\%$ , Si  $< 2\%$ , Ni  $< 30\%$ , Cr  $< 10\%$ , C  $\leq 0,3\%$ , Y  $< 0,5\%$ , B  $< 0,1\%$ , Nb  $\leq 1\%$  y Ta  $\leq 1\%$ .
- 5 18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la aleación intermetálica además comprende Mo 0,3-0,5%, Zr 0,05-0,3%, C 0,01-0,5%, B  $\leq 0,1\%$ , partículas de óxidos  $< 1\%$ , Fe el resto hasta 100%.
19. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa de sinterización proporciona un tamaño medio de grano de aproximadamente 10 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 10 20. Un método según cualquier reivindicación precedente, en el que el polvo incluye hierro elemental y 12 a 32% en peso de aluminio en polvo.

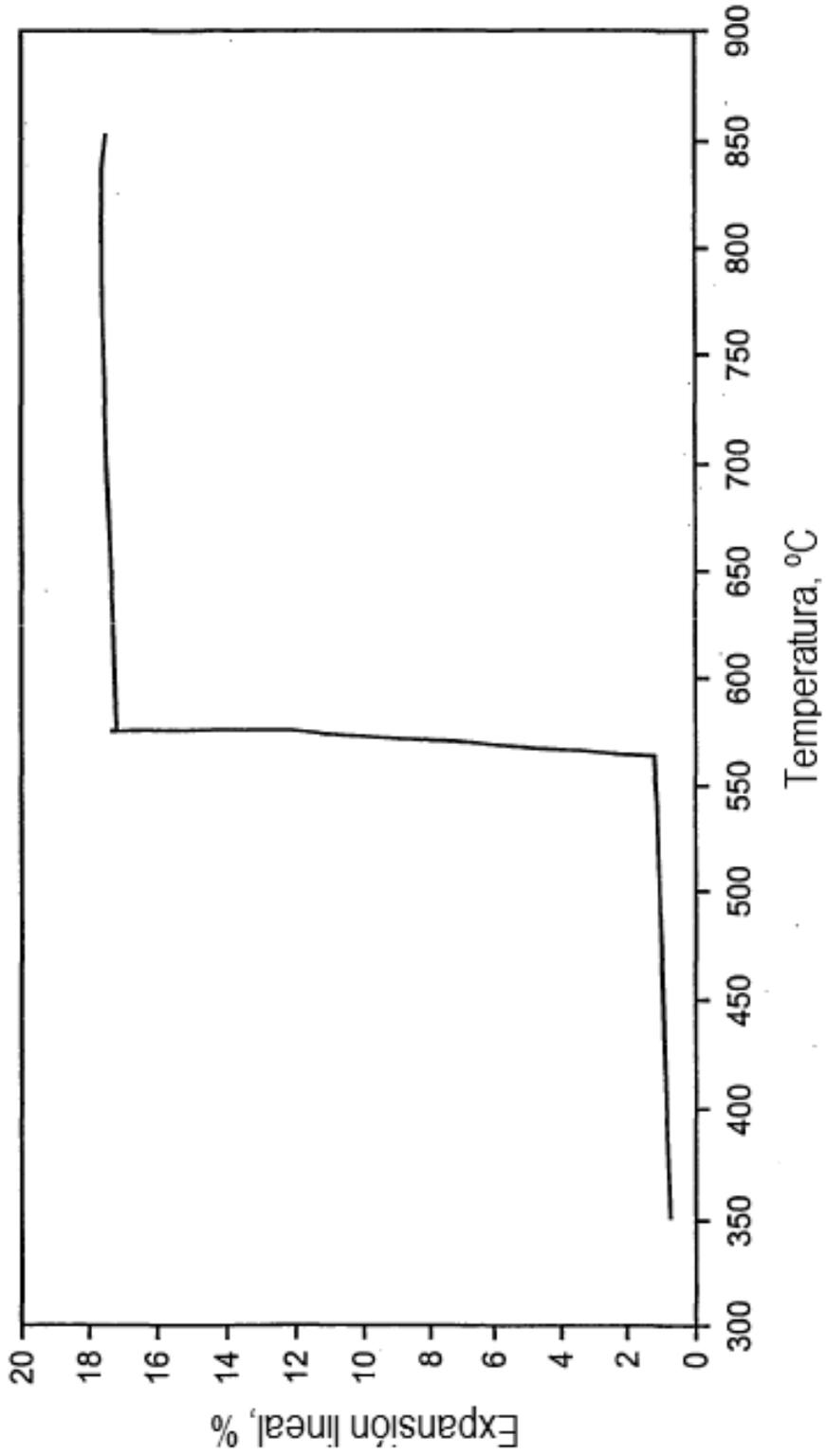


FIG. 1A

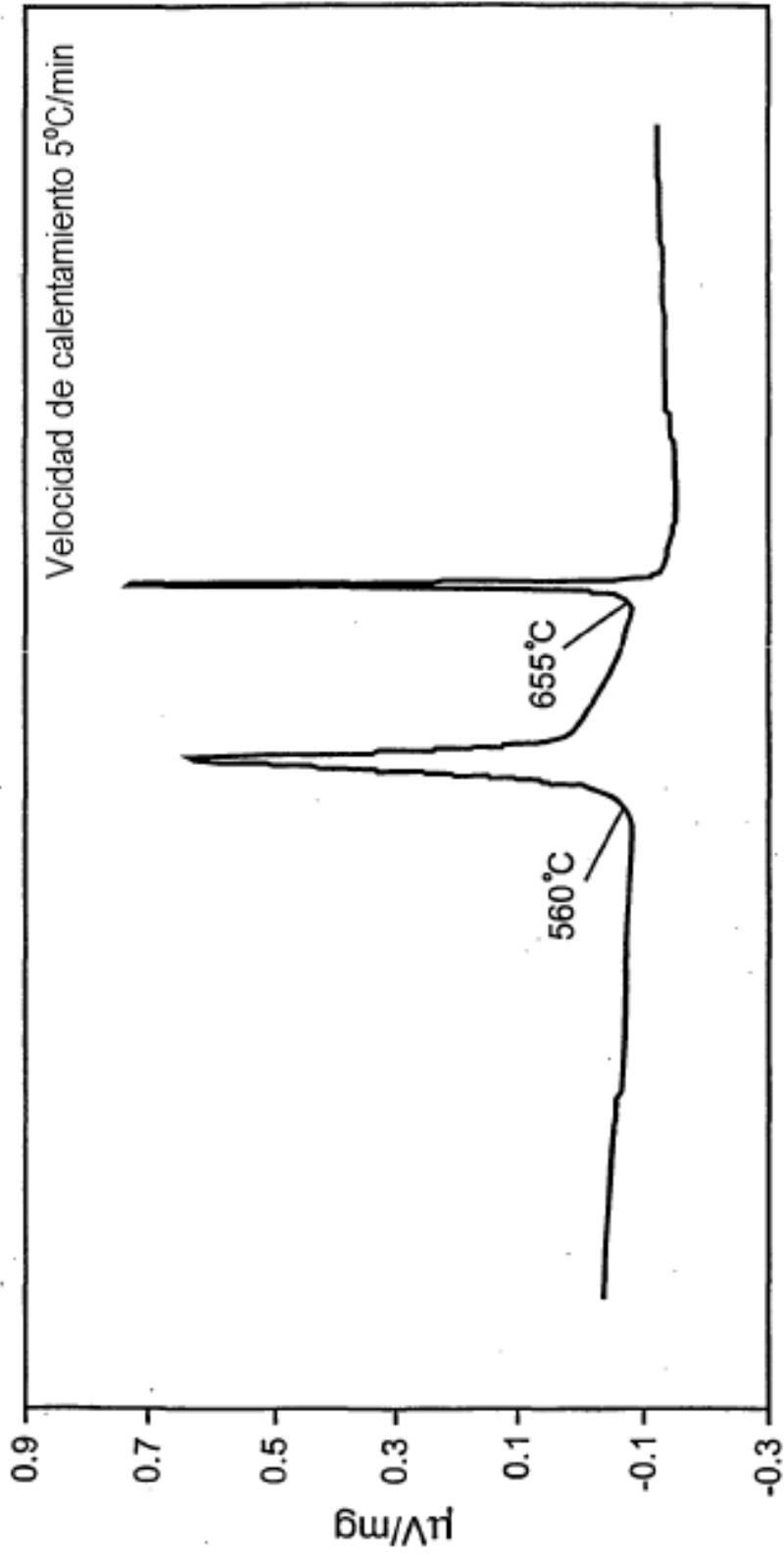


FIG. 1B

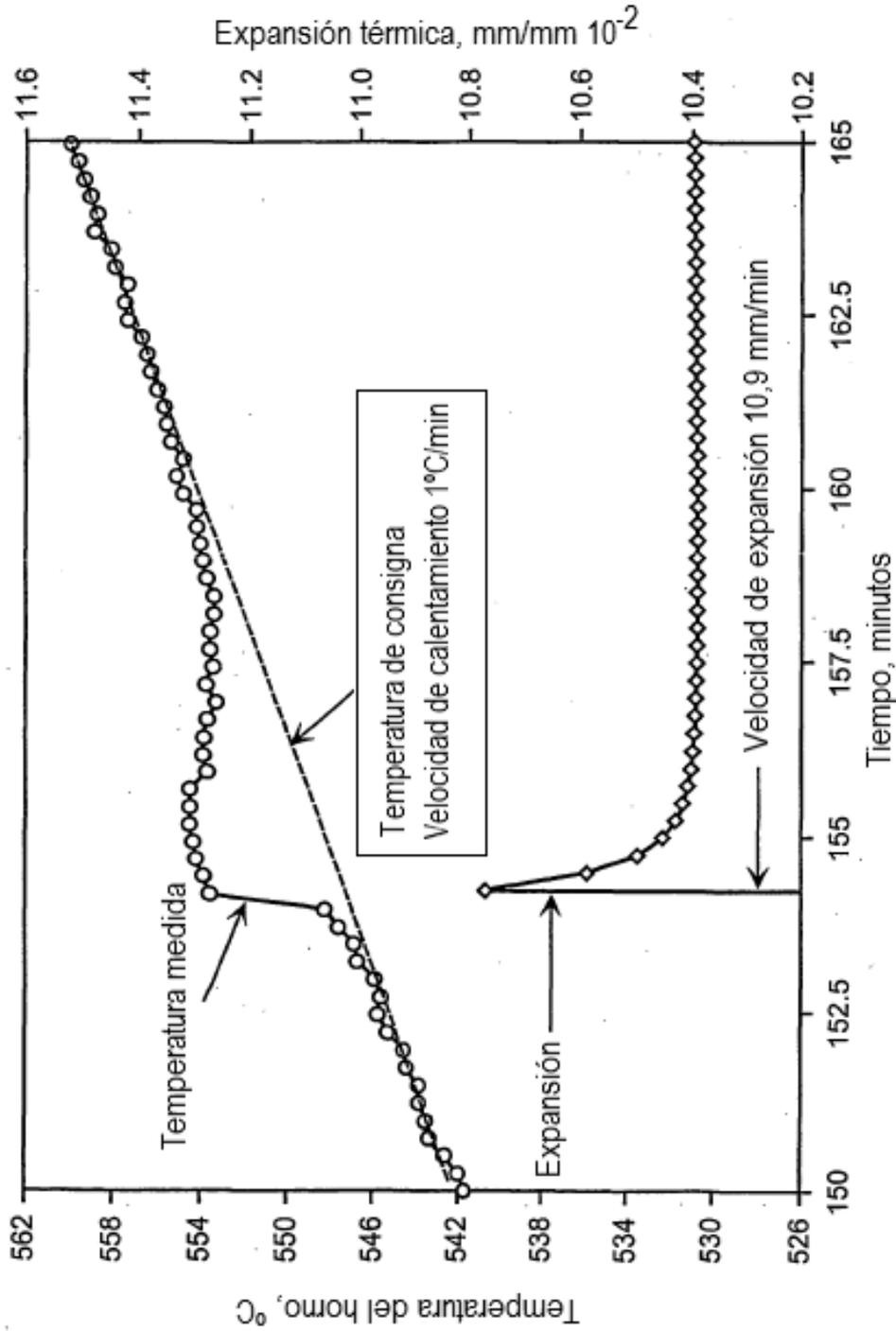


FIG. 2

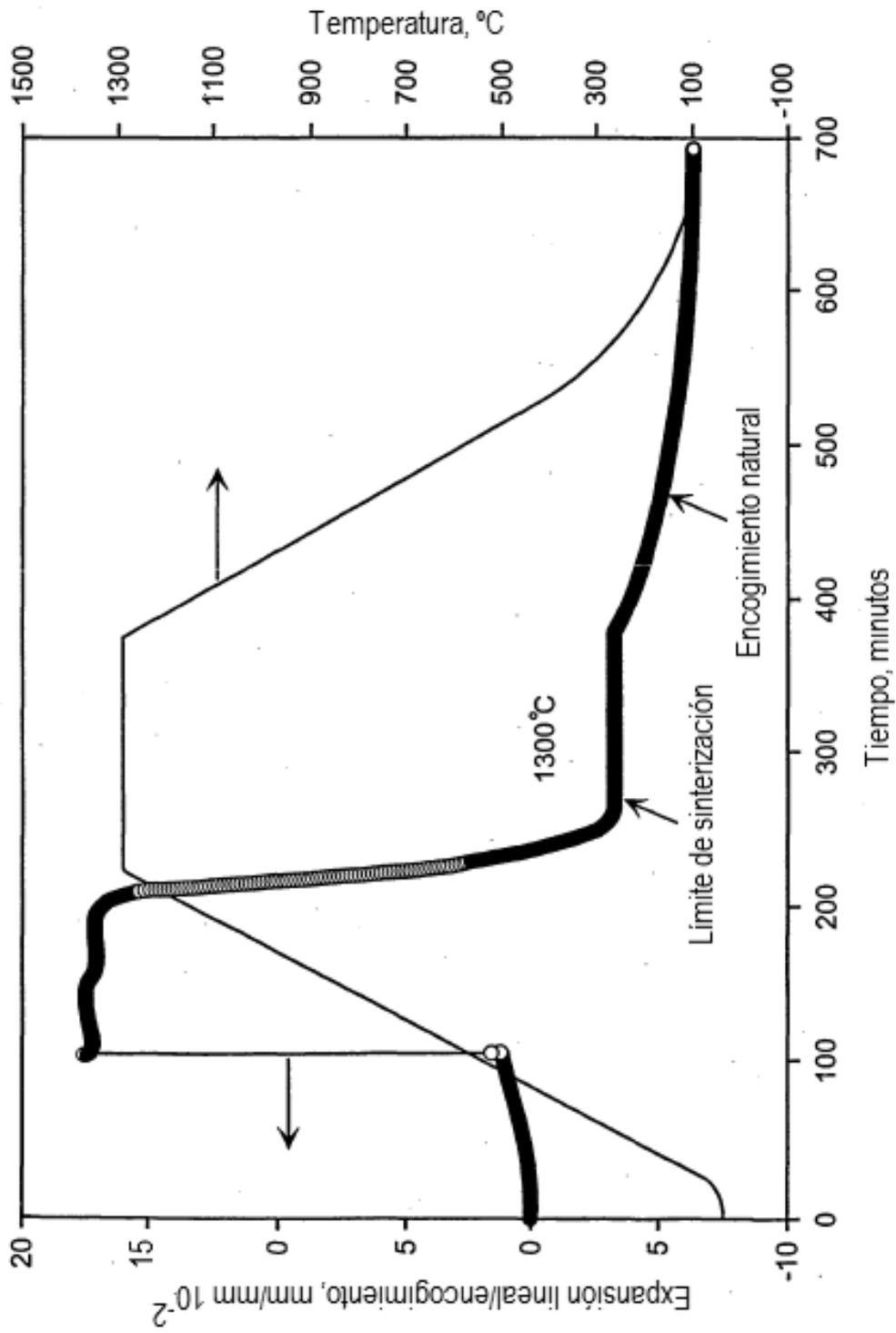


FIG. 3

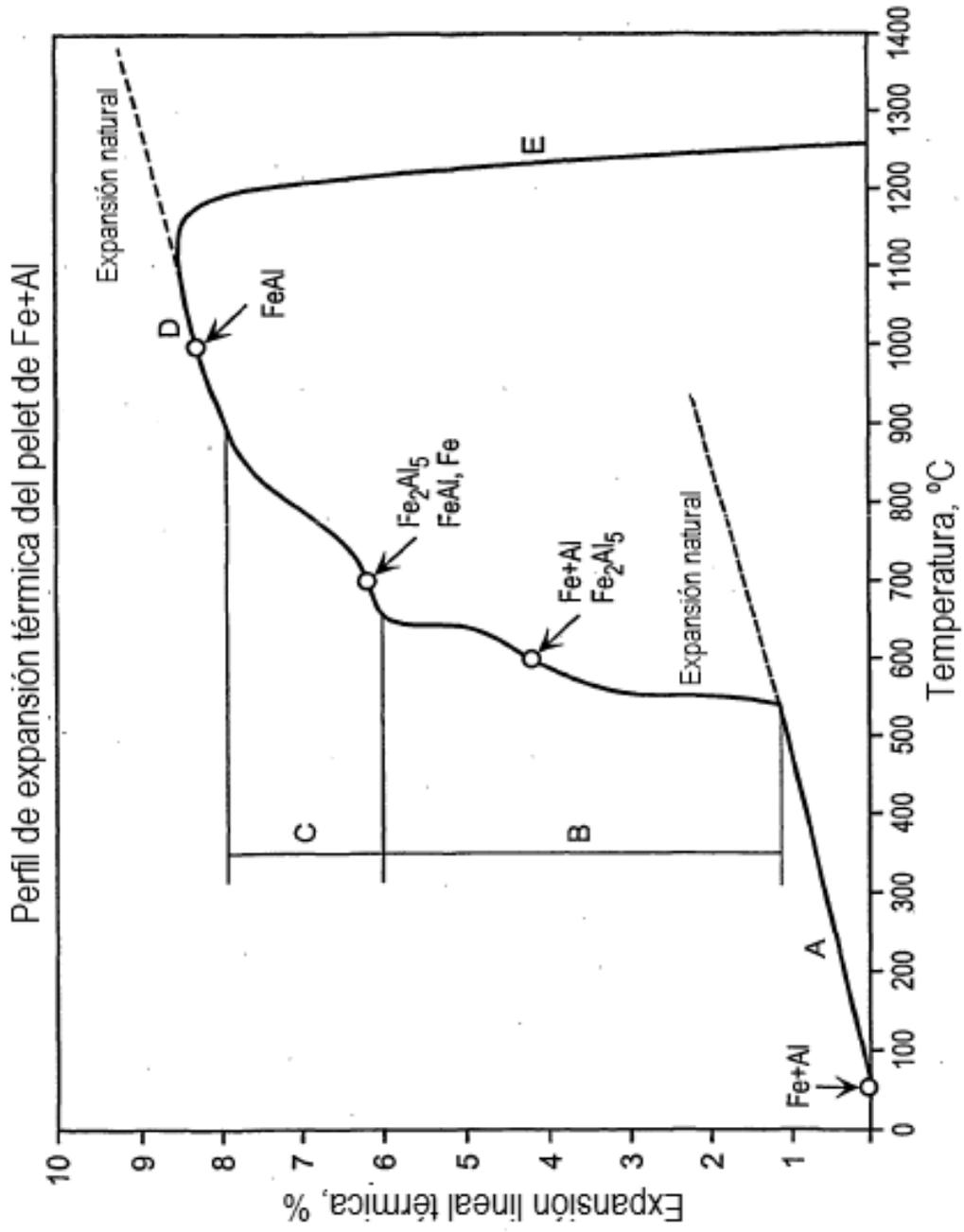


FIG. 4

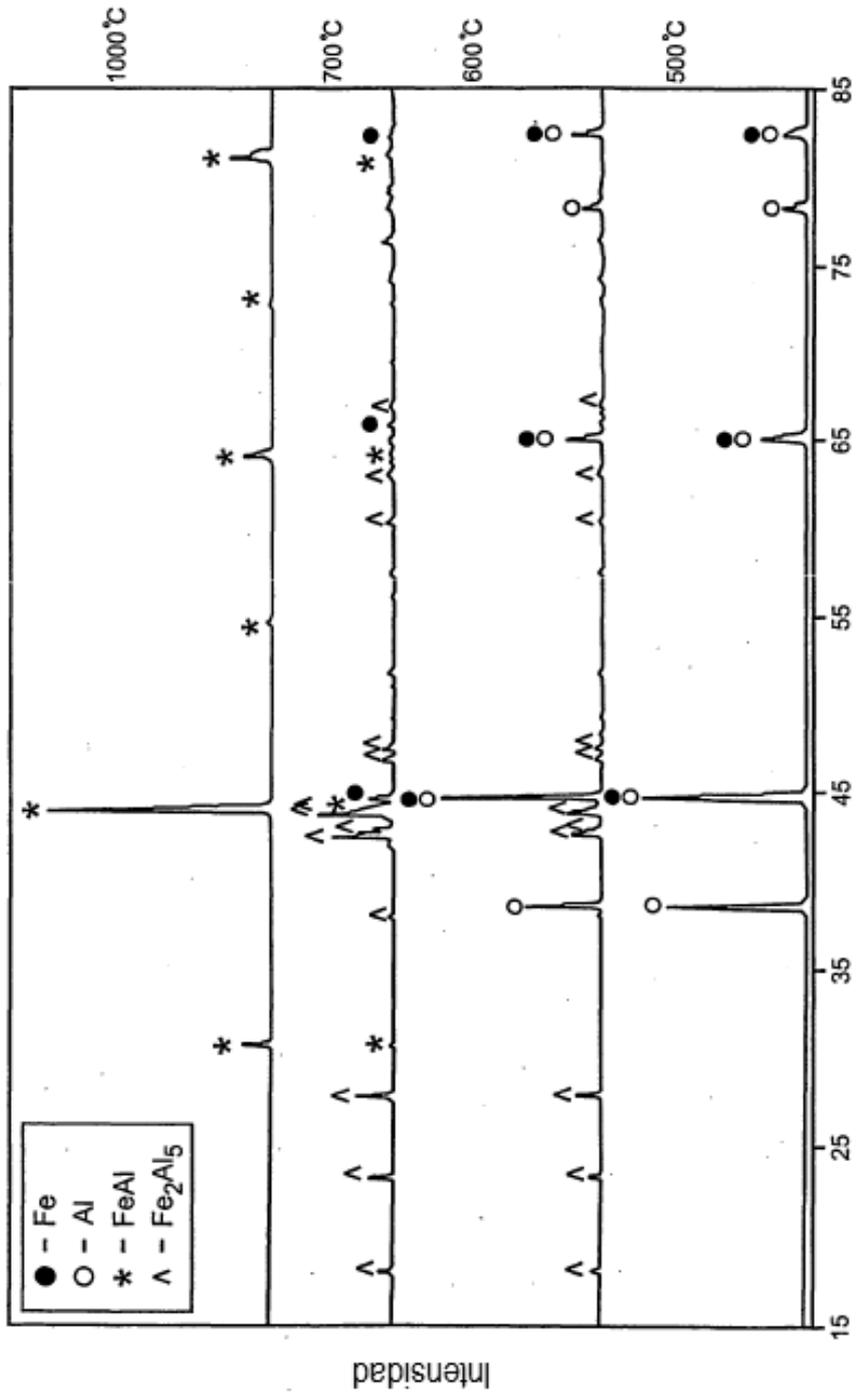


FIG. 5

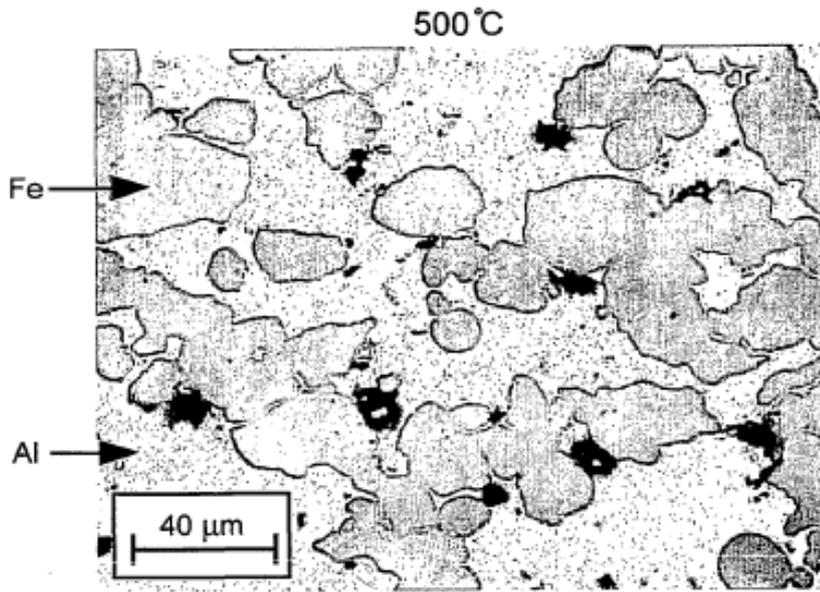


FIG. 6A

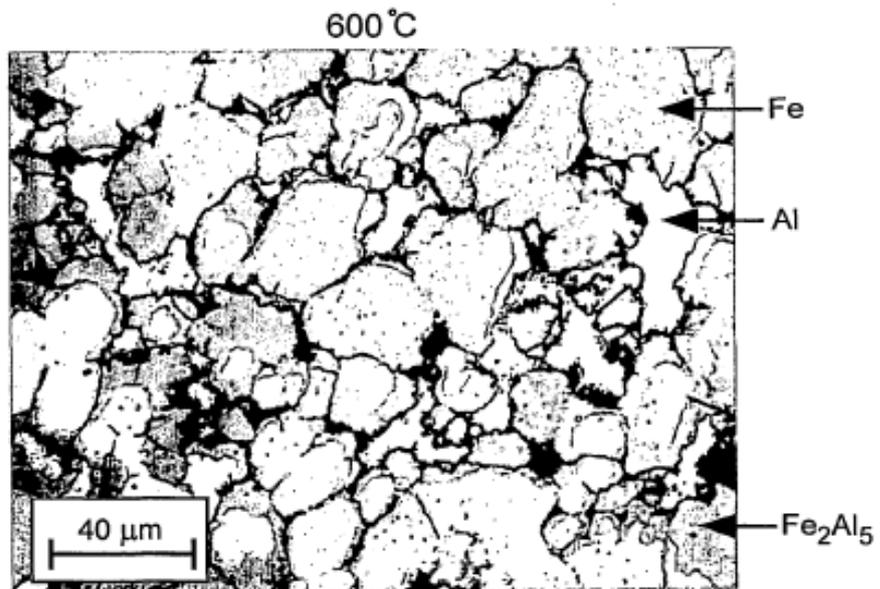


FIG. 6B

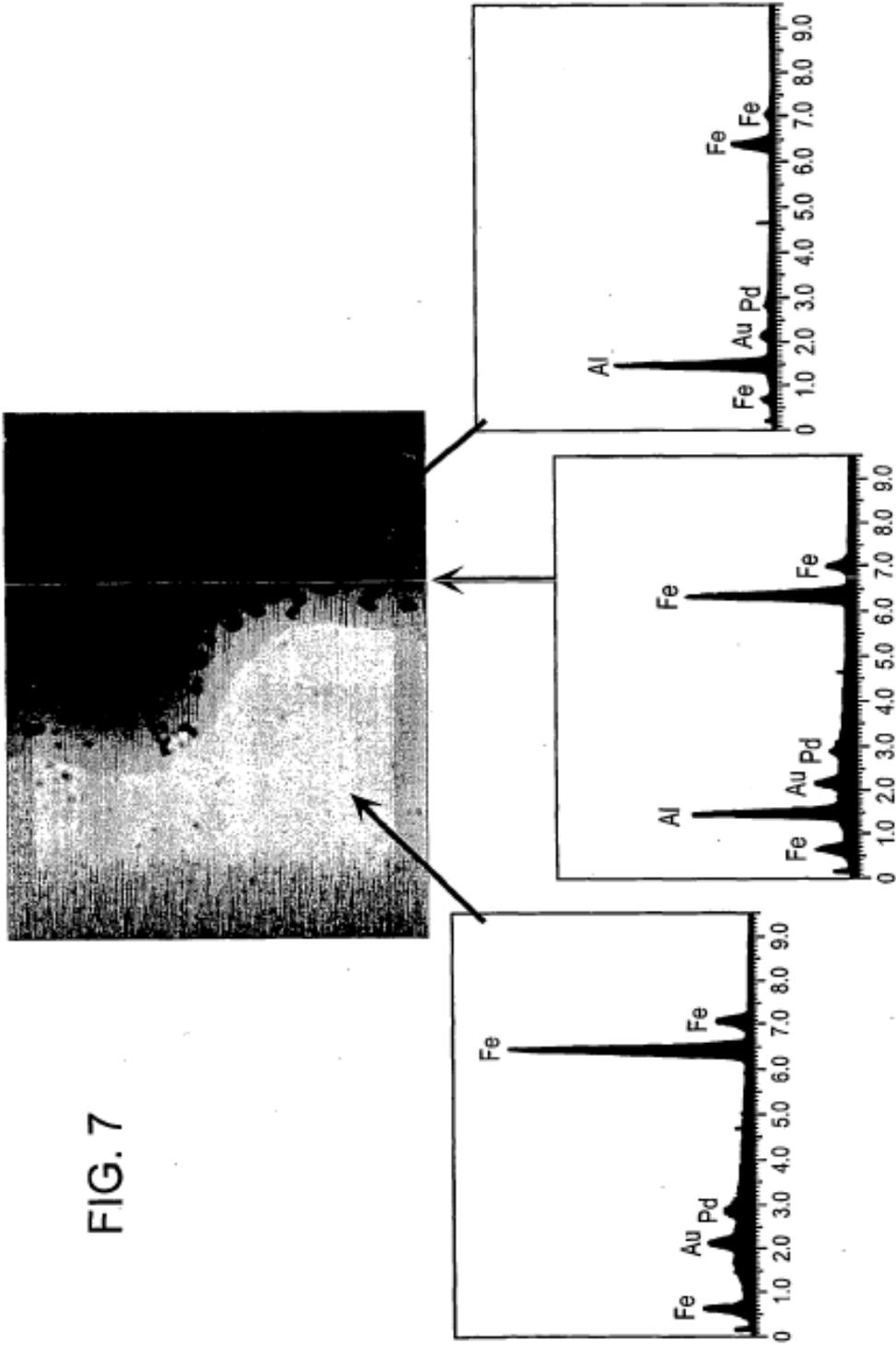


FIG. 7

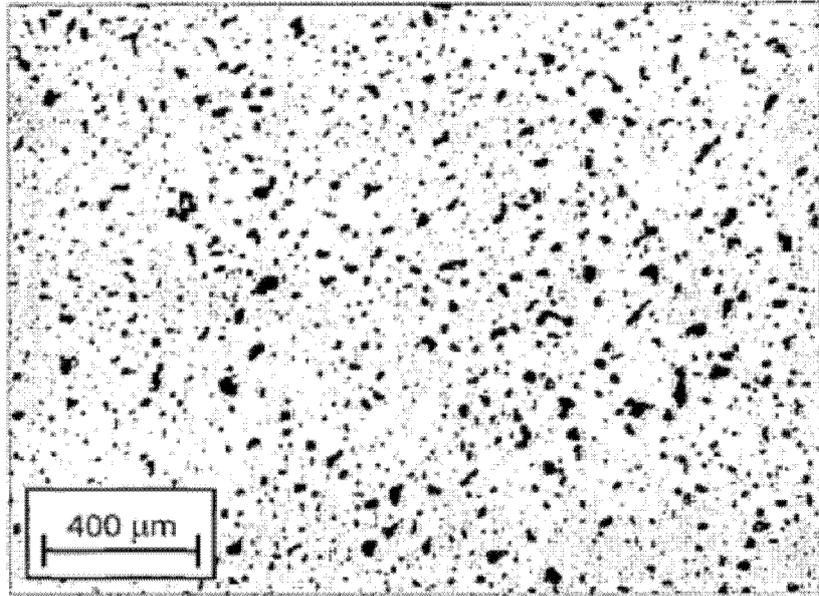


FIG. 8A

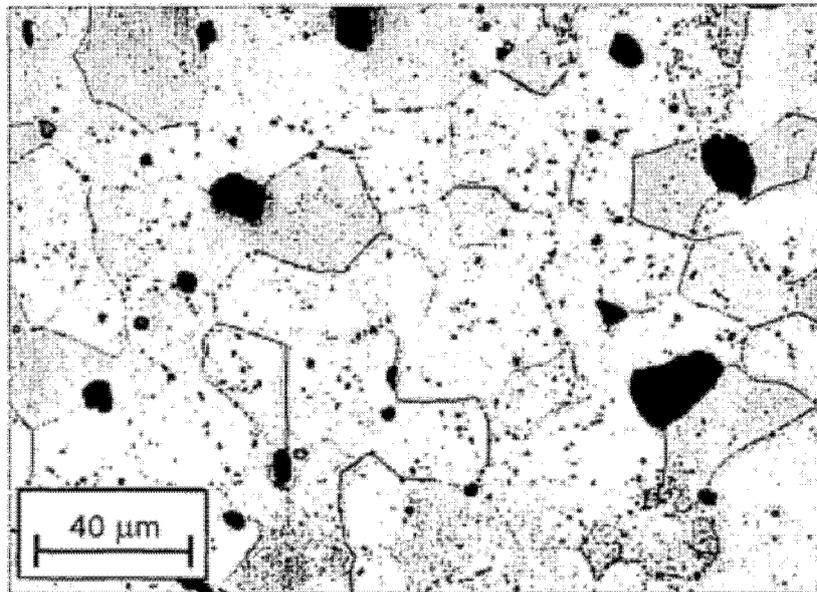


FIG. 8B

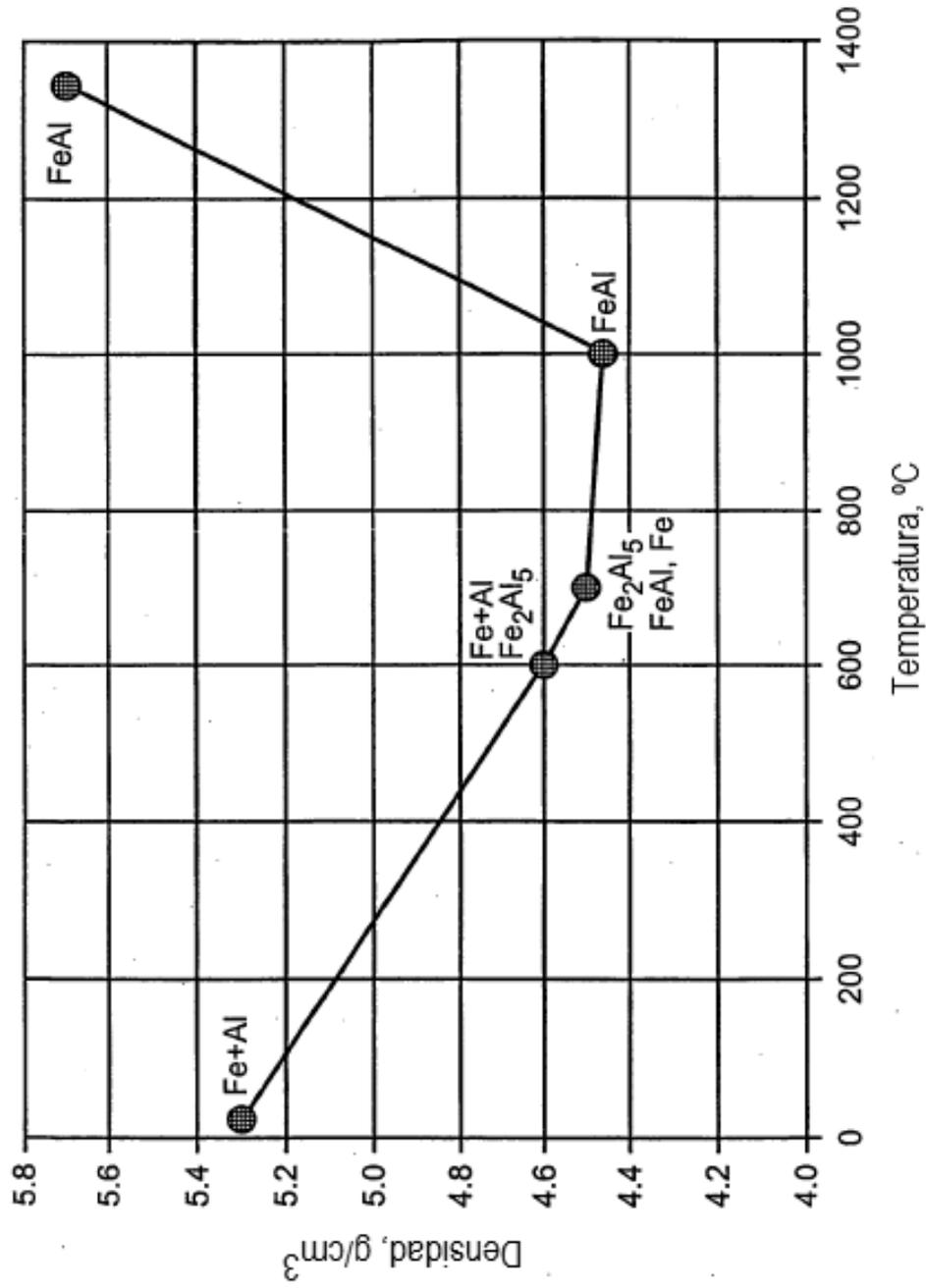


FIG. 9

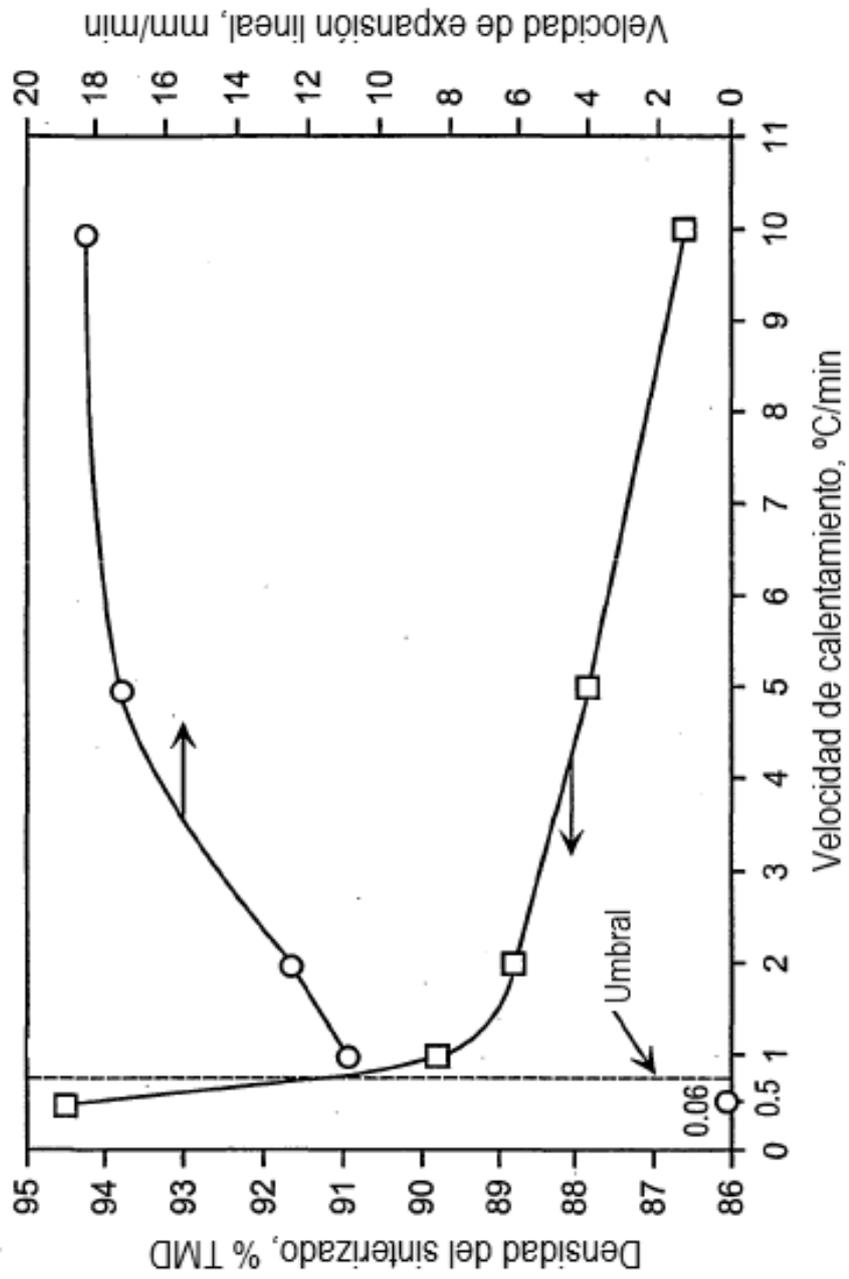


FIG. 10

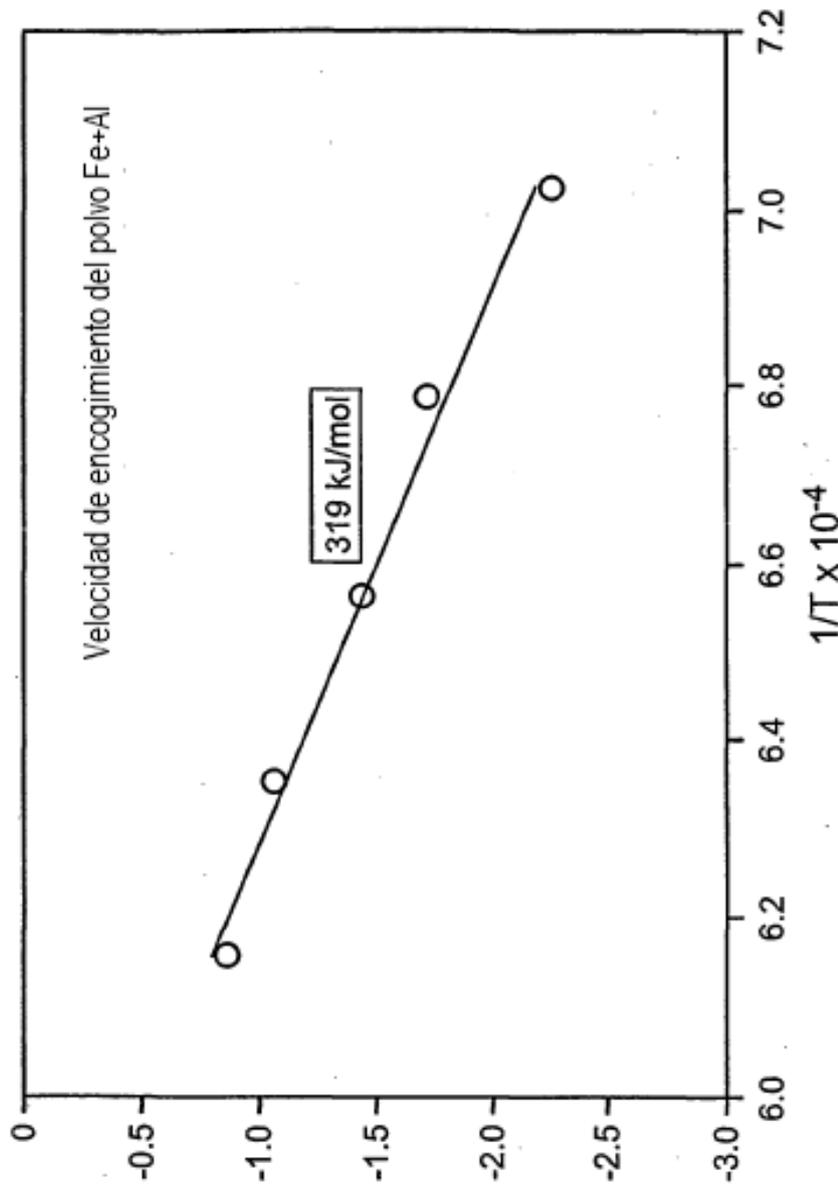


FIG. 11

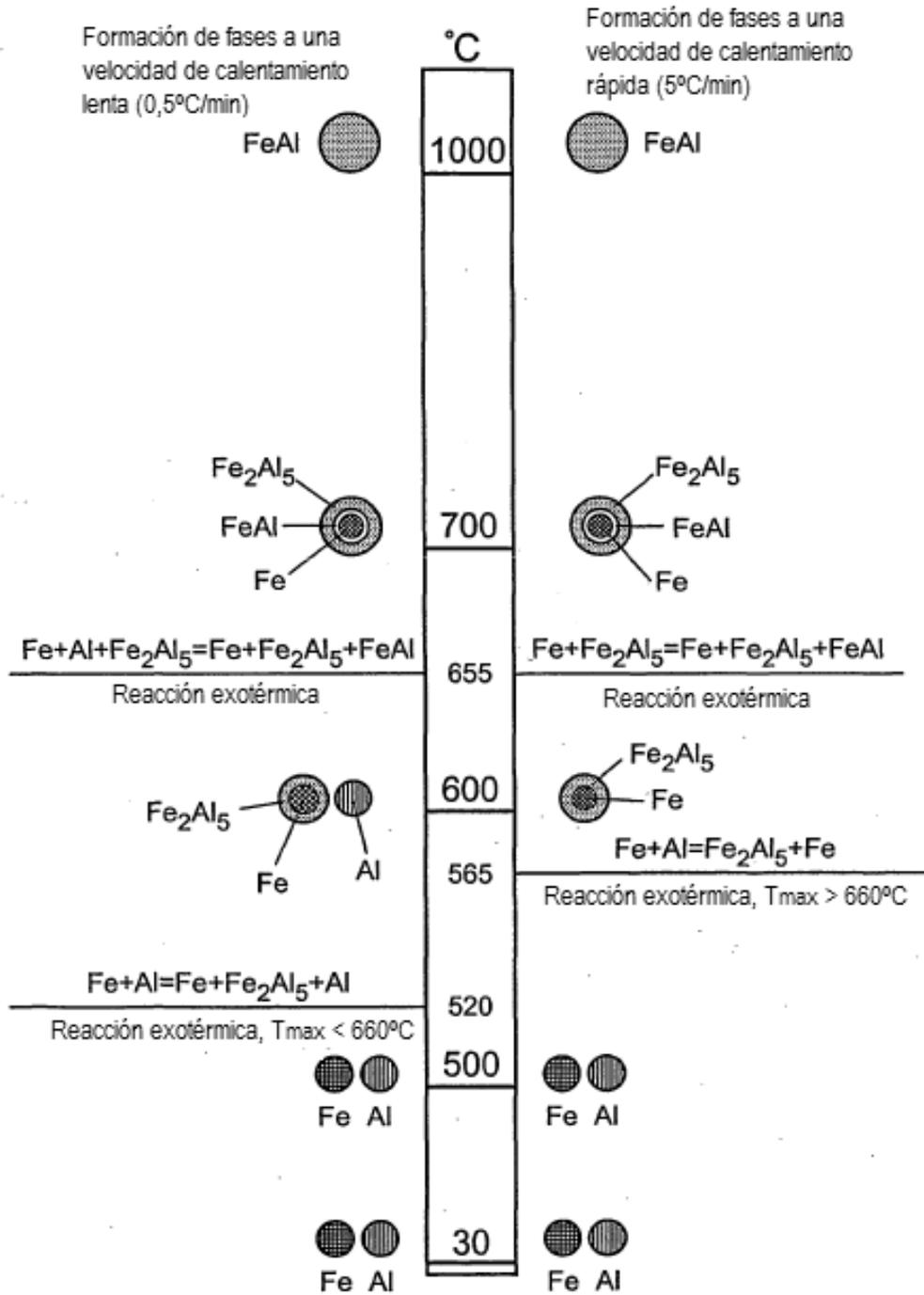


FIG. 12

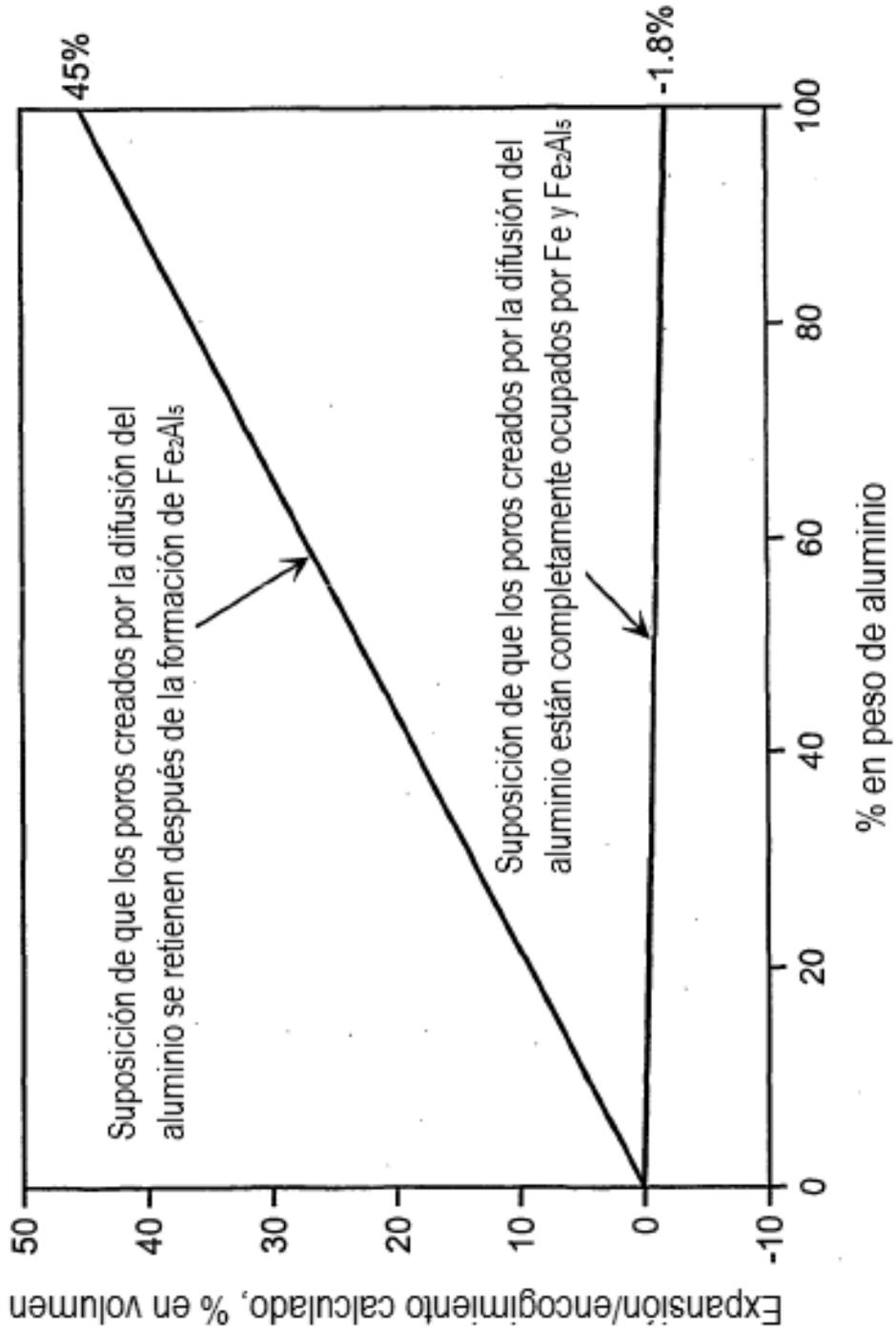


FIG. 13