

00582

3



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA

*CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE ALEACIONES
Al-Ni, CON ADICIONES DE ELEMENTOS MENORES
PRODUCIDOS POR ALEADO MECANICO*

299269

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS QUIMICAS**

PRESENTA

M.C. APOLINAR ALBITER HERNÁNDEZ

ASESOR: Dr. RAMIRO PEREZ CAMPOS

México, D.F. Diciembre 2001.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Al Dr. Ramiro Pérez Campos y Dr. Egberto Bedolla Becerril por la confianza brindada al aceptarme en su grupo de trabajo, ya que sin su apoyo moral no hubiera sido posible rebasar las expectativas de trabajo y personales.

Gracias por todo...

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), DGEP-UNAM, PAEP-UNAM y IMP por el financiamiento proporcionado para llevar a cabo mis estudios de Doctorado en Ciencias Químicas en la Universidad Nacional Autónoma de México. Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas-UMSNH, por el apoyo brindado.

Infinitamente Gracias...

A todo el personal administrativo, técnico y académico, compañeros y amigos del Instituto de investigaciones Metalúrgicas, por su importante colaboración durante mis estudios de doctorado.

Gracias de Verdad...

A mi esposa "Diana Verónica Guerra González" e hijo "Polo Michael Albiter Guerra", por los momentos difíciles en los que han estado conmigo.

Gracias de Todo Corazón...

A mis hermanos, suegros, mamá y papá', por la confianza y apoyo que me han brindado.

Sinceramente Gracias...

Contenido

Agradecimientos	
Resumen	i
Abstract	ii
Indice de Figuras	iii
Indice de Tablas	x
I.- Introducción	1
II.- Antecedentes	3
2.1. El compuesto intermetálico NiAl.	3
2.2. El proceso de aleado mecánico (AM).	5
2.3. Producción del intermetálico NiAl por aleado mecánico.	7
2.4. Sinterización de los polvos NiAl producidos por AM.	9
2.4.1. Inter-difusión en estado sólido.	10
2.4.2. Reacción por prensado en caliente.	12
2.5. Adiciones aleantes por métodos convencionales al Ni-Al.	13
2.6. Producción de intermetálicos nanocristalinos	16
2.7. Deslizamiento por límite de grano	18
2.8. Propiedades Mecánicas del NiAl.	20
Justificación	30

Objetivos	32
III.- Procedimiento Experimental	33
3.1. Materias primas utilizadas.	33
3.2. Aleación mecánica (AM).	35
3.3. Sinterización de los polvos AM.	36
3.4. Mediciones de densidad.	38
3.5. Mediciones de dureza .	39
3.6. Ensayos de compresión.	40
3.7. Difracción de rayos X (DRX).	40
3.8. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y microanálisis de energía dispersiva (EDS).	41
3.9. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	42
3.9.1. Técnicas empleadas en la observación de muestras en el MET	42
3.9.2. Análisis de imágenes y patrones	43
IV.- Resultados	44
4.1. Control del proceso de aleado mecánico.	44
4.1.1. Difracción de rayos X.	46
4.1.2. Microscopia electrónica de barrido.	53
4.1.3. Microscopia electrónica de transmisión.	58
4.2. Aleaciones Sinterizadas por Prensado en Caliente.	63
4.2.1. Determinación de Densidad.	65
4.2.2. Mediciones de dureza.	66
4.2.3. Determinación del tamaño del cristal por medio de la ecuación	

de Scherrer.	66
4.2.4. Ensayos de compresión.	68
4.2.2. Difracción de rayos X.	74
4.2.3. Microscopia electrónica de barrido.	81
4.2.4. Interpretación fractográfica.	86
4.2.5. Microscopia electrónica de transmisión.	94
V.- Discusión de resultados	104
5.1. Polvos aleados mecánicamente.	104
5.2. Sinterización de las aleaciones por prensado en caliente y densificación.	107
5.2.1. Efecto de las adiciones (Fe, Ga y Mo) al intermetálico NiAl en el proceso de sinterización.	110
5.3. Propiedades mecánicas.	112
5.3.1. Deformación con las adiciones de elementos aleantes al NiAl.	114
5.4. Caracterización microestructural.	116
VI.- Conclusiones	119
Bibliografía	121
Apéndice A	129
Apéndice B	135
Publicaciones y Congresos	139
Artículos internacionales	139
Congresos nacionales y internacionales	139

Resumen

El presente trabajo consiste en la producción, caracterización mecánica y microestructural de aleaciones nanocristalinas Ni-Al + M donde M corresponde a la adición de elementos ternarios Fe, Ga y Mo. Se empleó la técnica de aleado mecánico y sinterización (prensado uni-axial en caliente) para obtener las aleaciones intermetálicas. Los polvos aleados mecánicamente presentan una microestructura que consiste en granos nanométricos. La difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión fueron empleadas en la identificación de la nanoestructura una vez efectuadas las diferentes adiciones al NiAl. El efecto principal de estos elementos sobre la microestructura de la aleación $Al_{56}Ni_{44}$ es la formación de soluciones sólidas. Sin embargo, las adiciones del Mo en las cantidades del 2 y 6% atómico producen además de solución sólida formación de segundas fases (Mo_2C). Se obtiene un refinamiento de la estructura B2 con las diferentes adiciones ternarias, tamaños de grano de 50nm son obtenidos para la composición NiAl sin adiciones, en comparación a las aleaciones con microaleantes producidas, donde se obtienen tamaños del orden de 20nm o menores antes del prensado en caliente. Las muestras sinterizadas poseen una microestructura cristalina en el rango nanométrico. Mediante el prensado en caliente se obtuvieron densificaciones del 92 al 98% de la densidad teórica. Las aleaciones sinterizadas están formadas de fases NiAl, Al_2O_3 y Mo_2C distribuidas homogéneamente en toda la muestra. Las propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la cedencia, deformación y módulo de Young) fueron estudiadas en función de la composición y temperatura de sinterización. Las aleaciones presentaron valores de dureza Vickers de 435 a 684Hv a las temperaturas de sinterización 1200°C y 1500°C respectivamente, la dureza mayor se obtuvo para la aleación NiAl+2Ga 6Mo (%at.), con la densificación más alta (98%) comparada con las demás aleaciones. Las aleaciones Ni-Al con las diferentes adiciones presentan valores de deformación mayores a los reportados hoy en día. Asimismo, se obtienen valores altos al adicionar 6%at. de Fe al intermetálico NiAl.

Abstract

Microstructural characterizations and measurement of mechanical properties of nanocrystalline Ni-Al + M alloys, where M represents the addition of ternary elements such as Fe, Ga and Mo are studied. Mechanical alloying and sinterization by hot-pressing techniques were used to produce the alloys. Mechanical alloyed powders have a microstructure consisting of nanometer size particles. X-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM) were used to identify the nanocrystallites after the different additions to NiAl. The main effect of these elements on the microstructure of the NiAl alloy is the refinement of the grain size. It is important to mention that this process gives rise to crystallite sizes in the nanometric range. Also, the three minor additional elements form a solid solution with the intermetallic structure of the NiAl. The Mo additions in the range of 2 to 6% atomic produced second phase formation (Mo_2C). For the composition NiAl without additions, it was obtained nanometer-size grains in the 50nm order and with the different additions, nanograins of 20nm in the diameter or smaller. These dimensions were obtained before the hot-pressing were carried out. Sintered specimens have a crystalline microstructure with nanometer-size range. We obtained densification of 92 and 98% of the theoretical density with hot-pressing. Sintered alloys consist mainly of phases NiAl, Al_2O_3 and Mo_2C distributed homogeneously in the all sample. Mechanical properties (hardness, stress yield, deformation and Young module) were studied as a function of composition and sintering temperature. The alloys present values of hardness from 435 to 684Hv for the samples sintered at 1200°C and 1500°C. The highest value in the hardness is obtained for the NiAl+2Ga6Mo (at.%) alloy. The highest hardness values are obtained at high densification (98%) compared with the other alloys. The Ni-Al alloys with the different additions of ternary elements present values of ductility higher than reported today. The highest value was obtained with additions of 6 at.% of Fe to the NiAl intermetallic.

Índice de Figuras

	Página
Figura 2.1. Compuesto intermetálico del NiAl.	4
Figura 2.2. Efecto de las adiciones de Ti y Fe sobre el tiempo de iniciación de la reacción exotérmica en el NiAl.	8
Figura 2.3. Esquema bidimensional de un arreglo de granos en un material a) monocristalino ($\delta/L=0.1$, $L=5$ nm) y b) material policristalino ($\delta/L=0.0005$, $L=5$ μm). Los átomos localizados en la región oscura se reordenan.	20
Figura 2.4. Curvas obtenidas del ensayo de compresión (* muestras fracturadas, \rightarrow ensayo detenido) (a) Ni-47.4Al-1.36Ti-.56Mo, (b) Ni-42.26Al-1.38Ti, (c) NiAl.	22
Figura 2.5. Efecto del tamaño de grano sobre el esfuerzo de cedencia en aleaciones NiAl.	25
Figura 2.6. Efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas en tensión de polvos NiAl extruídos.	26
Figura 2.7. Valores de microdureza a temperatura ambiente contra el tamaño de grano para metales nanocristalinos, comparados con los obtenidos con grano “grueso” (valores cerca del origen).	28
Figura 2.8. Densidad del NiAl en función del tamaño de grano medido por el método de Warren-Averbach ^[67] .	28
Figura 2.9. Dureza del NiAl en función de la densidad.	29
Figura 3.1. Diagrama de bloques de la secuencia experimental.	34

Figura 3.2. Esquema de la prensa en caliente.	37
Figura 3.3. Vista frontal de la cámara de la prensa en caliente y los polvos de NiAl con y sin adiciones aleantes introducidos en el dado de grafito.	38
Figura 3.4. Temperaturas y tiempos empleados en el proceso de sinterización.	38
Figura 4.1. Difracción de rayos X, (a) Polvos con composiciones de 44, 50 y 56 %at. de Ni aleados mecánicamente, b) Diferentes relaciones para el proceso de aleado mecánico.	48
Figura 4.2. Difracción de rayos X de los polvos: (a) intermetálico NiAl, b c, y (d) NiAl con diferentes contenidos de Fe.	49
Figura 4.3. Difracción de rayos X de los polvos: (a) intermetálico NiAl, b c, y d) NiAl con diferentes contenidos de Ga.	50
Figura 4.4. Difracción de rayos X de los polvos (a) intermetálico NiAl, b, c y d) NiAl con diferentes contenidos de Mo.	51
Figura 4.5. Difracción de rayos X de los polvos aleados mecánicamente con adiciones de Fe y Mo.	52
Figura 4.6. Imágenes de electrones secundarios de polvos elementales de (a) Ni, (b) Al, (c) Fe, (d) Ga y (e) Mo antes del AM obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).	54
Figura 4.7. Micrografía de los polvos Ni ₄₄ Al ₅₆ sin elementos aleantes obtenida por MEB.	55
Figura 4.8. Análisis químico de los polvos Ni ₄₄ Al ₅₆ sin elementos aleantes.	55
Figura 4.9. Micrografía de los polvos NiAl con adiciones de 6 %at. de Fe obtenida por	

MEB.	56
Figura 4.10. Análisis químico de los polvos $\text{Ni}_{44}\text{Al}_{56}$ con adiciones de 6% at. de Fe.	57
Figura 4.11. (a) Imagen de campo oscuro de los polvos $\text{Ni}_{44}\text{Al}_{56}$ después del proceso de aleado mecánico, (b) Patrón de difracción de la región a), mostrando la presencia de la fase B2 NiAl, (c) Composición química donde el Ni y Al están presentes.	58
Figura 4.12. (a) Imagen de campo oscuro de la aleación NiAl + 2%at. Fe después del proceso de aleado mecánico. El tamaño de grano está en el rango nanométrico (15-20nm). (b) Patrón de difracción de la región (a), muestra un material policristalino. (c) Espectro de composición química donde las señales de Ni, Al y Fe están presentes.	60
Figura 4.13. (a) Imagen de alta resolución de la aleación NiAl + 6%at. Ga después del proceso de aleado mecánico. (b) Patrón de difracción de la región (a), en donde se muestra un material policristalino. (c) Imagen de alta resolución de una de las partículas nanométricas. (d) Composición química de la aleación.	61
Figura 4.14. (a) Imagen de alta resolución de la aleación NiAl + 6%at. Mo después del proceso de aleado mecánico. (b) Patrón de difracción de la región (a), mostrando un material policristalino. (c) Composición química de la aleación.	62
Figura 4.15. Densificación en función de la temperatura y tiempo de sinterización.	63
Figura 4.16. Efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en la dureza del material.	64
Figura 4.17. Efecto de la temperatura de sinterización sobre el tamaño del grano cristalino después del prensado en caliente.	64
Figura 4.18. Difracción de rayos X de las condiciones óptimas para el prensado en caliente.	65

- Figura 4.19.** Curvas típicas de esfuerzo contra la deformación del NiAl sin adiciones aleantes a las dos temperaturas de sinterización. 69
- Figura 4.20.** Curvas del esfuerzo contra la deformación del NiAl y NiAl con adiciones aleantes Fe, Ga y Mo sinterizados a 1200°C por 30 minutos. 70
- Figura 4.21.** Curvas del esfuerzo contra la deformación del NiAl y NiAl con combinaciones de aleantes Fe y Mo sinterizados a 1200°C por 30 minutos. 71
- Figura 4.22.** Curvas del esfuerzo contra la deformación del NiAl y NiAl con combinaciones de aleantes Fe y Ga sinterizados a 1200°C por 30 minutos. 72
- Figura 4.23.** Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a 1200°C/30min. y 1500°C/15min. 75
- Figura 4.24.** Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a 1200°C/30min. con diferentes contenidos de Fe. 76
- Figura 4.25.** Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a 1200°C/30min. con diferentes contenidos de Ga. 77
- Figura 4.26.** Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a 1200°C/30min. con diferentes contenidos de Mo. 78
- Figura 4.27.** Difracción de rayos X de las muestras con adiciones de 6 %at. de Fe sinterizados a 1200°C/30min y 1500°C/15min. 78
- Figura 4.28.** Difracción de rayos X de los polvos sinterizados NiAl y NiAl con combinaciones de elementos Fe, Ga y Mo. 79
- Figura 4.29.** Microestructura característica del intermetálico NiAl a) sinterizados a 1200°C por 30 minutos, b) sinterizados a 1500°C por 15 minutos (*porosidad* ⇨). 82

Figura 4.30. Análisis químico a la fase gris-oscuro de la aleación NiAl sin elementos aleantes.	83
Figura 4.31. a) Análisis químico a la matriz intermetálica NiAl, b) Análisis cuantitativo a la matriz NiAl.	84
Figura 4.32. Microestructura característica de la aleación NiAl+Fe ₆ (<i>porosidad</i> ⇨)..	85
Figura 4.33. a) Análisis químico del NiAl con adiciones de 6%at. de Fe, b) Análisis cuantitativo de la aleación NiAl+6%atFe.	86
Figura 4.34. Fractografías por MEB de la aleación Al ₅₆ Ni ₄₄ sin adiciones aleantes (a) Fractura dúctil-frágil, b) Fractura intergranular.	88
Figura 4.35. Fractografías por MEB de la aleación AlNi+6%at.Fe (a) y (b) Fractura dúctil	89
Figura 4.36. Fractura frágil obtenida por MEB de la aleación AlNi+6%at.Ga.	91
Figura 4.37. Fractura frágil obtenida por MEB de la aleación AlNi+6%at.Mo.	91
Figura 4.38. Fractura dúctil obtenida por MEB de la aleación AlNi+6Fe2Mo (%at.).	92
Figura 4.39. Fractura frágil obtenida por MEB de la aleación AlNi+2Mo2Ga (%at.)	93
Figura 4.40. (a) Imagen de campo oscuro de la aleación NiAl+6%at.Fe después del prensado en caliente, (b) Patrón de difracción obtenido de la región a), mostrando la presencia de la fase B2 NiAl.	94
Figura 4.41. (a) Imagen de campo claro de una partícula de NiAl+6%at.Fe después del prensado en caliente, (b) Patrón de difracción obtenido de la región a).	95
Figura 4.42. (a) Imagen de alta resolución de una partícula de NiAl+6%at.Fe, observándose la distancia interplanar de la matriz NiAl.	96

Figura 4.43. Imagen de campo claro de una frontera de la aleación NiAl+6%at.Mo después del prensado en caliente	97
Figura 4.44. Imagen de alta resolución de la aleación NiAl+6%at.Mo, observándose un defecto y distancias interplanares de la matriz NiAl.	98
Figura 4.45. Imagen de campo obscuro de la aleación NiAl+6Fe2Mo (%at.) después del proceso de sinterización.	99
Figura 4.46. Imagen de campo obscuro de la aleación NiAl+6Fe2Mo (%at.) mostrando dislocaciones que se van hacia a la frontera de grano.	100
Figura 4.47. Imagen de HREM de una región de la aleación NiAl+6Fe2Mo (%at.)	101
Figura 4.48. Imagen de campo claro del crecimiento de partículas en forma equiaxial en la aleación NiAl+6Fe2Mo (%at.).	102
Figura 4.49. (a)Imagen de campo claro mostrando la precipitación de partículas dentro de una partícula grande en forma equiaxial. (b) patrón de difracción de la región a).	103
Figura 4.50. Esquema del acomodo de celdas cristalinas en un monocristal	129
Figura 4.51. Esquema del acomodo de celdas cristalinas en un policristal.	130
Figura 4.52. Esquema de partículas compuestas de varios (mono)cristales.	131
Figura 4.53. Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.	132
Figura 4.54. Efecto del tamaño de partícula sobre la curva de difracción.	133
Figura 4.55. Curva de esfuerzo-deformación para determinar el esfuerzo de cedencia, ruptura y módulo de Young.	136

Figura 4.56. Curva típica del esfuerzo-deformación de una aleación $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$.

138

Índice de Tablas

	Página
Tabla II.1. Fases posibles de obtener mediante el proceso de aleado mecánico.	6
Tabla II.2. Fases y tamaños de grano obtenidos por aleado mecánico en molinos de alta energía (Spex).	9
Tabla II.3. Ventajas y limitaciones en las técnicas de sinterización.	11
Tabla II.4. Técnicas de sinterización y propiedades mecánicas del NiAl producidos por AM.	13
Tabla III.1. Propiedades físicas de los polvos empleados.	35
Tabla III.2. Composiciones nominales de las aleaciones estudiadas.	36
Tabla IV.1. Composiciones nominales para el control del proceso de aleado mecánico.	45
Tabla IV.2. Resultados de los polvos aleados mecánicamente por EDS.	47
Tabla IV.3. Variación del parámetro de red y resultados de las mediciones del FWHM por DRX en la dirección $\langle 110 \rangle$ con los diferentes elementos aleantes	47
Tabla IV.4. Fases encontradas por difracción de rayos X después del proceso de aleado mecánico con combinaciones de elementos aleantes.	52
Tabla IV.5. Valores de densidad, dureza y mediciones del tamaño de los pequeños cristales obtenidos después del sinterizado en caliente.	67
Tabla IV.6. Valores de deformación, esfuerzo máximo, esfuerzo de cedencia y módulo de Young en las muestras sinterizadas en caliente.	74

CAPITULO I

Introducción

El material intermetálico NiAl ha despertado gran interés tecnológico en los últimos años, sobre todo en las industrias aeroespacial, aeronáutica y automotriz^[1] debido a su baja densidad, alta resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. Sin embargo, un gran número de investigadores menciona que este material es frágil a temperatura ambiente^[1,2]. Su baja ductilidad se asocia, entre otras razones, al tipo de estructura cristalina que presenta, la cual posee sistemas de deslizamiento limitados.

En diferentes estudios han tratado aspectos específicos sobre la fragilidad de los compuestos intermetálicos. La fragilidad se manifiesta como la falta de ductilidad, baja resistencia a la fractura, alto grado de sensibilidad y en pocos casos, un rápido crecimiento de fractura^[3]. Actualmente se está haciendo un gran esfuerzo por mejorar tales propiedades. En muchos casos se han utilizado técnicas como el refinamiento de grano que ha tenido bastante éxito con las aleaciones convencionales. Por otro lado, las restricciones en los sistemas de deslizamiento, la elevada sensibilidad a los pequeños cambios de composición y la extremada susceptibilidad a los ambientes de hidrógeno han complicado los esfuerzos por mejorar esas propiedades. Las aproximaciones por la cual se han tratado de resolver estos problemas han sido mediante la microaleación, macroaleación, reforzamiento de segundas fases^[4-8] y endurecimiento por compósitos^[9], etc. Además de los estudios realizados sobre la ductilidad y fragilidad, también se ha hecho investigación en áreas como la estructura e interacciones de las dislocaciones, composición y estructura de las fronteras de grano, naturaleza e influencia de los defectos puntuales, estabilidad de las fases por citar algunos ejemplos, facilitando con esto, nuevas

técnicas de procesamiento del material (solidificación rápida, prensado isostático en caliente y aleado mecánico)^[9].

Técnicas como el aleado mecánico (AM) y sinterización pueden ser usadas para la producción de materiales intermetálicos nanocristalinos^[10]. Mediante mezclas de polvos elementales es posible la producción de compuestos intermetálicos en el AM con grano fino y composición química definida en estado ordenado o desordenado metaestable.

Estos tamaños de grano finos podrían impartir un cambio drástico en las propiedades macroscópicas de los materiales. Por ejemplo, el material intermetálico de grano normal tienen mecanismos de deformación que implican el movimiento de dislocaciones en sistemas de deslizamiento específico (planos y direcciones). Cuando el grano es grande, la transmisión del deslizamiento en el límite de grano provoca la activación de otros sistemas en el grano vecino. El número y orientación de los sistemas activados depende de la cristalografía del material y la orientación del esfuerzo aplicado. Sin embargo, es muy probable que con un grano grande los posibles sistemas de deslizamiento no alcancen el esfuerzo crítico necesario, ya sea por su orientación con respecto al esfuerzo aplicado o por sus características microestructurales. Esto provoca que el sistema activo se sature de dislocaciones y el esfuerzo interno generado produzca la formación de grietas. Cuando el grano es pequeño, la probabilidad de que esto suceda (localización de la deformación) disminuye ya que la orientación del cristal es muy variable. Entonces, a mayor movimiento de dislocaciones mayor ductilidad. La producción de materiales intermetálicos NiAl con adiciones de elementos aleantes (Fe, Ga y Mo) en estado nanocristalino, repercutirá en la posibilidad de que la ductilidad a temperatura ambiente de este material intermetálico frágil pueda ser incrementada significativamente.

CAPITULO II

Antecedentes

2.1. El Compuesto Intermetálico NiAl.

El NiAl es un compuesto intermetálico ordenado con estructura cristalina B2^[11, 12] y posee una densidad de 5.86 g/cm³ (30% menor que las superaleaciones de níquel), buena resistencia a la corrosión por oxidación, aceptable resistencia a la corrosión por carburización y alto punto de fusión (1638 °C). Su conductividad térmica, casi ocho veces mayor que la de las superaleaciones base Ni, es una de las características que impulsan el desarrollo de alabes de turbinas base NiAl. Estas propiedades han hecho del NiAl un material atractivo para una amplia variedad de aplicaciones en ingeniería, incluyendo metalizaciones electrónicas en hetero-estructuras semiconductoras avanzadas, recubrimientos para ambientes a temperaturas altas, catalizadores y circuitos interruptores de vacío a temperatura alta. Sin embargo, la mayor actividad que se desarrolla en este momento se enfoca a entender y desarrollar aleaciones basadas en el compuesto intermetálico ordenado NiAl para aplicaciones a temperatura alta, en sistemas de propulsión y estructuras aeroespaciales avanzadas.

Las amplias actividades de desarrollo e investigación se han enfocado en la aleación, procesamiento y control microestructural para modificar y mejorar el comportamiento mecánico del NiAl^[13]. La figura 2.1 muestra las dos sub-red del compuesto intermetálico NiAl; obsérvese la posición del átomo de Al en el centro de la subred cúbica simple formada por átomos de Ni. A

su vez el átomo de aluminio puede formar otra subred cúbica simple si se consideran 8 subredes de Ni.

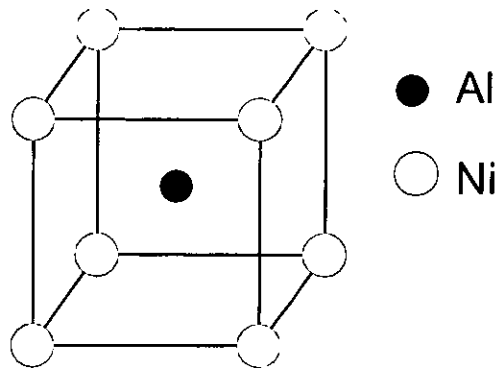


Figura. 2.1. Compuesto intermetálico del NiAl.

En estos compuestos, existe entre los átomos diferentes una fuerte afinidad y sus enlaces son aún de naturaleza metálica, pero con un carácter iónico adicional debido a la diferencia en sus electronegatividades. Esta atracción entre los diferentes átomos forzará al cristal a tomar una estructura ordenada que adapte estos enlaces preferentes, colocando a cada elemento en una posición preferida (orden de largo alcance) en la estructura cristalina, llamando subred al conjunto de posiciones preferidas y superred al conjunto de dos o más subredes^[4]. La presencia de éste ordenamiento y del enlace interatómico afectan a las propiedades químicas, físicas y mecánicas del material, como la temperatura de fusión, resistencia a la oxidación, resistencia eléctrica, elasticidad, ductilidad, fluencia, producción de esfuerzos, etc.^[5].

Estudios sobre la densidad y puntos de fusión en varias clases de compuestos muestran que la combinación necesaria para poder obtener materiales con una baja densidad y elevada temperatura de fusión, es difícil de lograrlo utilizando estructuras simples. Sin embargo, la ductilidad a temperaturas bajas se observa únicamente en aquellos compuestos con estructura cristalinas $L1_2$ ó $B2$ en donde el Ni_3Al es quizás el mejor ejemplo. A medida que la estructura cristalina se hace más compleja debido a la simetría de la estructura o a la gran cantidad de átomos en la celda unitaria, la temperatura de transición frágil-dúctil tiende a incrementarse rápidamente conservando sus propiedades mecánicas a temperaturas cercanas a la de fusión^[8].

Por esto las industrias aeroespacial, automotriz y química observan a estos materiales como alternativos para sustituir a las aleaciones convencionales que, por otra parte han llegado ya a sus temperaturas límites de aplicación. La principal desventaja para la aplicación inmediata es la falta de ductilidad y resistencia a la fractura a temperaturas ambiente^[14, 15]. Por lo tanto, el éxito en el desarrollo de estos materiales nuevos dependerá fuertemente en el mejoramiento de estas propiedades como el refinamiento del tamaño de grano o quizás de las incorporaciones de segundas fases^[16].

2.2. El Proceso de Aleado Mecánico (AM).

El proceso de aleado mecánico (AM) es básicamente un proceso de molienda en seco en el cual ocurre una reacción explosiva (frecuentemente llamada SHS, síntesis por combustión) o una reacción por sí misma. Este fenómeno se da introduciendo polvos de elementos o compuestos a un molino, donde son sujetos a deformación mecánica continua al quedar atrapados entre las bolas en colisión o entre las bolas y el contenedor. Los polvos reducen su espesor debido a la deformación plástica al encontrarse partículas de polvos entre dos bolas en colisión donde se produce su soldadura ó unión. En el proceso de AM los reactivos iniciales se transforman inicialmente en productos después de la ignición debido a un gran calor exotérmico de la reacción. Atzmon^[17] sugirió que la reacción explosiva es un mecanismo posible para el aleado mecánico de elementos con un gran calor de formación. La nueva partícula "compuesta" puede sufrir adelgazamiento en una nueva colisión, o puede unirse a otra partícula para formar una partícula más gruesa. Sin embargo, la deformación plástica acumulada por las partículas hará que éstas se fracturen. El adelgazamiento de las "capas" que forman la partícula durante las colisiones repetidas, permite que aquéllas alcancen un espesor tal que la difusión interatómica a temperatura baja sea apreciable, lo que permite que se realice un verdadero proceso de aleado. El aleado mecánico ha sido considerado como una reacción en estado sólido, donde la reacción es acompañada por la incorporación de átomos diferentes dentro de la matriz por inter-difusión atómica. La difusión atómica es dependiente del tiempo y necesita tiempo suficiente de molienda

para obtener los productos finales. El proceso de difusión se ve facilitado por el aumento en la temperatura de las partículas durante las colisiones y por la gran cantidad de defectos creados en el material debido a la deformación plástica.

Tabla II.1. Fases posibles de obtener mediante el proceso de aleado mecánico.

Fase	Estructura	ΔH_f , KJ mol ⁻¹ (Ref. 19)	Referencias
AlCo	B2	-43	20
Al ₄ Cu ₉	D8 ₂	-8	21
Al ₃ Hf	L1 ₂	-51	22
Al ₃ Mg ₂	Fcc	-3	23
Al ₁₂ Mg ₁₇	A12	-3	23
Al ₆ Mn	Ortorrónica	-15	24
AlMn	B2	-43	24
Al ₁₂ Mo	Bcc	-5	25
Al ₅ Mo	Hexagonal	-10	25
Al ₄ Mo	Monolítico	-13	25
Al ₈ Mo ₃	Monolítico	-17	25
AlMo ₃	Monolítico	-15	25
Al ₃ Nb	DO ₂₂	-29	26, 27
AlNb ₂	D8 _b	-36	27
AlNb ₃	A15	-28	28, 29
AlZr	Ortorrónica	-83	27
Al ₃ Zr ₂	Ortorrónica	-80	27
Al-49Ni-2Cr	B2	---	30
Al-46Ni-8Cr	B2	---	30
Al-42Ni-16Cr	B2	---	30
Al-40Ni-20Cr	A2	---	30
Al-Ni-Fe	B2	---	31, 32
Al-49Ni-2Fe	B2	---	30
Al-46Ni-8Fe	B2	---	30
Al-42Ni-16Fe	B2	---	30
Al-40Ni-20Fe	A2	---	30
Al-Ni-Ti	B2	---	33, 31, 35
Al-25Zr-3Fe	L1 ₂	---	27
Al-25Zr-8Fe	L1 ₂	---	36
Al-25Zr-8Ni	L1 ₂	---	36
Ti-24Al-11Nb	B2	---	27, 37
Ti-25Al-25Nb	B2	---	37
Ti-28.5Al-23.9Nb	B2	---	27

El proceso de aleado mecánico ha despertado gran interés debido a que mediante él se pueden obtener tanto fases presentes como no presentes en los diagramas de equilibrio, fases ordenadas^[14], extender la solubilidad de un elemento en una fase, amorfización de fases que en el

equilibrio son cristalinas^[18] ó producir compósitos entre otros. En la tabla II.1 se muestra un ejemplo de las fases que se pueden obtener por el proceso de aleado mecánico dependiendo del sistema en el que se produce la aleación, la energía suministrada y del medio en el cual se realiza la molienda. La cantidad de energía suministrada por el molino puede variar con el tipo de molino utilizado, la relación de peso bolas/muestra, el tiempo de molienda y la temperatura a la cual se realiza ésta.

2.3. Producción del Intermetálico NiAl por Aleado Mecánico.

Se han realizado diversos estudios sobre la producción del intermetálico NiAl por AM^[1,38-46,50]. Ivanov *et al*^[47] reportó la síntesis de aluminuros de níquel por AM de mezclas de polvos elementales de Ni y Al, donde el principal producto encontrado fue NiAl metaestable. Para la mezcla de polvos de composición inicial Ni35-Al65 %at. reportaron la transformación de la fase Ni₂Al₃ en estado sólido a la fase NiAl metaestable durante AM. Así mismo, se encontró un incremento de solubilidad del Al en el Ni, debido a que se produjo por AM una fase fcc que puede contener hasta 27 %at. de Al, mientras que en condiciones de equilibrio la solubilidad del Al en el Ni es menor del 3.85 %at. a 773K.

Las reacciones en estado sólido originadas durante el aleado mecánico de Ni y Al^[48] dependen de la composición global de la mezcla. Cuando se utiliza un molino Spex de alta energía los productos que se obtienen son los siguientes: el intermetálico Al₃Ni para la composición inicial de la mezcla 75Al - 25Ni % at., la fase B2 cuando la mezcla tiene una composición entre el rango de 40-60 %at. de Al, una solución sólida desordenada cúbica centrada en las caras y cantidades de la fase B2 de NiAl para la mezcla de composición inicial 25Al - 75Ni% atómico.

Es interesante mencionar, que la formación de la fase NiAl en un molino de alta energía Spex bajo una atmósfera de Argón^[1] fue originada por una reacción exotérmica con un tiempo de molienda corto. Adicciones de elementos ternarios como Ti y Fe^[31] retardan la formación de la

fase NiAl, como se indica en la figura 2.2. Una reacción explosiva fue observada cuando se abrieron los contenedores después del tiempo de molienda. Esto hace pensar en la posible energía liberada durante la oxidación del Al promoviendo la reacción del NiAl, la cual podría ser atribuida a la continua oxidación de los elementos y baja difusión entre la capa de óxido y elementos, los cuales resultan en una reducción de la cinética de reacción.

Los molinos de alta energía (Spex) han producido fases intermetálicas con tamaños de grano nanométricos (NiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃ y NiAl₃) con diferentes composiciones como se muestra en la tabla II.2.

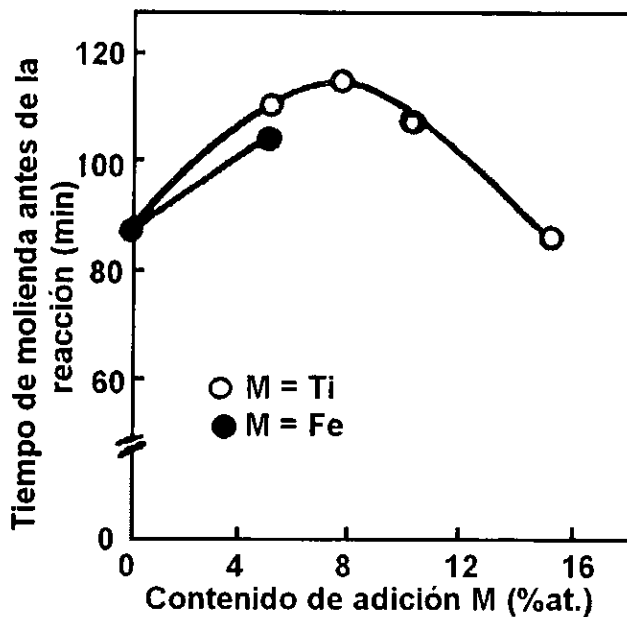


Figura 2.2. Efecto de las adiciones de Ti y Fe sobre el tiempo de iniciación de la reacción exotérmica en el NiAl.

Tabla II.2. Fases y tamaños de grano obtenidos por aleado mecánico en molinos de alta energía (Spex).

Composición (%at.)	Fases Formadas	Tiempo de molienda (hrs.)	Tamaño de grano (nm)
Ni ₂₅ Al ₇₅	Al ₃ Ni	4	No reportado
Ni ₅₀ Al ₅₀	NiAl	3	
Ni ₇₅ Al ₂₅ ^[44]	Ni ₃ Al Desordenado	10	
Ni ₇₅ Al ₂₅	Ni(Al)	20	No reportado
Ni ₆₇ Al ₃₃	Ni ₃ Al	20	No reportado
Ni ₅₀ Al ₅₀	NiAl	4	35-40
Ni ₃₃ Al ₆₇	NiAl	40	20
Ni ₂₅ Al ₇₅ ^[49]	NiAl	20	No reportado
	Al ₃ Ni	10	No reportado
Ni ₅₀ Al ₅₀ ^[50]	NiAl	8	48
		48	9
Ni ₅₀ Al ₅₀ ^[51]	NiAl	30	10
Ni ₅₀ Al ₅₀	NiAl	1	10
(Pre-aleado) ^[52]		40	3
Ni ₃₅ Al ₆₅ ^[45]	Ni ₂ Al ₃	4.5	25
Ni ₄₄ Al ₅₆ ^[53]	NiAl	4.5	Menos de 30

2.4. Sinterización de los Polvos NiAl Producidos por AM.

La posibilidad de controlar la microestructura y en especial, la segregación, el tamaño de grano, las inclusiones y la textura del material ha motivado la exploración de procesos para obtener la densificación completa de polvos producidos por AM. Las técnicas de compactación han sido objeto del desarrollo en los últimos años, tales como: la técnicas de presión isostática en caliente^[54-57], prensado en caliente^[58,59], extrusión en frío^[60,61], sinterización por explosivos^[62], prensado uni-axial en frío^[63], sinterización asistida por plasma^[53]. Esta última técnica de sinterización asistida por plasma (SPS) permite consolidar polvos en períodos de tiempos cortos, disminuyendo el crecimiento del tamaño de grano que se observa con el uso de las otras técnicas de sinterización en las cuales son usados tiempos prolongados. El uso de las técnicas anteriores, el grado de retención de la nanoestructura y la transformación o pérdida de la microestructura durante la compactación de los polvos molidos va a estar en función de la microestructura, composición de los materiales iniciales, tiempo y temperatura durante el proceso de sinterización

(en menor grado influye la presión). En la tabla II.3 se muestra una lista de ventajas y limitaciones de las técnicas de sinterización^[64].

En la tabla II.4 se muestran propiedades mecánicas, densidad relativa, dureza y tamaño de grano después de la sinterización de polvos nanocristalinos NiAl producidos por AM^[50,65-78]. Para aumentar la densidad de los materiales sinterizados se han empleado técnicas como la sinterización por reacción a presiones altas de 2GPa y temperaturas de 773K con las cuales se han logrado obtener densificaciones del 98%^[34,65]. Se obtienen altos niveles de densificación mediante la técnica de sinterización asistida por plasma^[76], en la cual se emplean bajas presiones (30MPa) y temperaturas altas (1716K) logrando densidades relativas del 99.5 %.

2.4.1. Inter-difusión en Estado Sólido.

Recientemente ha sido reportado que existe un estado de pre-combustión para velocidades de calentamiento altas ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Debido a la formación de capas de NiAl las cuales efectivamente aumentan la temperatura de compactación a temperaturas eutécticas^[70]. A bajos contenidos de Al tales como para la composición Ni₃Al, la formación de fases intermetálicas ricas en aluminio por inter-difusión en estado sólido puede reducir el Al disponible cuando la temperatura de reacción es alcanzada y además tiene un efecto detrimental. Sin embargo, para contenidos de Al con composiciones de NiAl, la formación de estas fases puede actuar esencialmente como un controlador de una reacción exotérmica que normalmente causa productos fundidos, por ejemplo, la reacción $\text{Ni} + \text{Al} = \text{NiAl}$. Formaciones de estos compuestos en cantidades correctas han mostrado a una reacción diluida de $\text{Ni} + \text{Al} = \text{NiAl}$ y prevén la fundición del NiAl^[71]. El efecto de la inter-difusión deberá siempre ser considerado cuando se analizan sistemas Ni-Al a temperaturas mayores de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con bajas velocidades de calentamiento.

Tabla II.3. Ventajas y limitaciones en las técnicas de sinterización^[64].

Técnica de sinterización	Procedimiento	Ventajas	Limitaciones
Estática en frío	El polvo se compacta en un dado a temperatura ambiente	Muestras para uso en equipo de tensión y compresión	Incapaz de producir materiales bien compactados
Dinámica en frío	Compactación de polvos en frío por presión	Muestras para aplicaciones de impacto	Pequeñas muestras con propiedades no uniformes
Explosivos	Uso de explosivos plásticos para consolidar los polvos	Muestras para aplicaciones a temperatura ambiente y presiones altas	Requiere de un proceso especializado
Prensado isostático en caliente (HIP) Templado	Usa el equipo convencional para HIP pero con temperaturas por abajo de la fusión	Se pueden producir muestras grandes	Requiere de un equipo de procesamiento especializado y contenedores para polvos
Prensado isostático en caliente rápido (HIP)	Tiempos cortos a temperaturas elevadas	Tiempo limitado de presión alta a temperaturas elevadas	Requiere de un equipo de procesamiento muy especializado
Estático semi caliente	Similar a la técnica estática en frío, solo que se usa dados calientes	Muestras para uso en equipo de tensión y compresión	Limitado a la producción de pequeñas piezas
Por corte en caliente	Aplicación de presiones altas con un punzón giratorio	Muestra para aplicaciones a temperatura alta	Se requiere equipo muy especializado
Prensado en caliente	El dado se calienta por inducción	Amplio rango para la selección de condiciones	Tamaño de muestras y presiones limitadas
Extrusión en caliente	Los polvos se introducen en un tubo y son extruídos en caliente	Se pueden producir muestras grandes	Dificultad para conservar la estructura nanométrica
Sinterización asistida por plasma ^[76]	Los polvos se introducen en un dado de grafito	Altos niveles de densificación	Se requiere equipo muy especializado

2.4.2. Reacción por Prensado en Caliente.

La reacción por prensado en caliente (RHP), es un proceso en donde los polvos son sometidos a una reacción simultánea con un prensado uni-axial en caliente. Doty y colaboradores mencionan experimentos sobre la formación de NiAl reforzado con Al_2O_3 usando RHP^[80]. El reforzamiento de alumina, fue producido in-situ por un tratamiento térmico de pre-oxidación, o por oxidación del níquel que estaba entonces reduciendo a la alumina por una reacción en estado sólido, durante el procesamiento o por pre-oxidación del Al. En cualquier condición de procesamiento se le involucra con el calentamiento de polvos (polvos de NiAl+20% alumina vol.) a una temperatura de 1250°C bajo una presión de 50MPa, resultando una estructura multi-fases con porosidades generalmente menores o iguales al 2%, como un resultado del efecto de la dilución de los polvos NiAl con el reforzamiento cerámico, reduciendo globalmente las temperaturas adiabáticas.

El NiAl reforzado con partículas de Niobio (Nb) fue producido por Farber y colaboradores^[81]. Los polvos elementales de Ni, Al y Nb fueron mezclados y prensados para tener densificación completa por RHP a 800°C y presiones de 250 MPa. En estos estudios, no existió interacción del Nb en la matriz del NiAl durante el procesamiento a tiempos largos de calentamientos a 800°C. Sin embargo, cuando la temperatura de Nb/NiAl se incrementó a 900°C se formó en la interfase Ni_2AlNb .

Recientemente se han diseñado método novedoso^[82] para la fabricación de compuestos intermetálicos de cualquier tipo de forma por medio de una síntesis auto-propagante a temperatura alta (SHS). Se ha producido NiAl^[83] líquido a una temperatura de 2876K utilizando la reacción de SHS por simple mezcla de Al líquido a 1023K y Ni líquido a 1773K en un crisol y vaciado en una barra de NiAl para estudiar propiedades químicas y mecánicas. En ese trabajo encontraron que cuando dos elementos líquidos son puestos dentro de una base metal como el acero, la superficie del metal es fundida debido al gran calor generado y durante la solidificación rápida, el NiAl producido está incrustado al metal base^[141].

Tabla II.4. Técnicas de sinterización y propiedades mecánicas del NiAl producidos por AM.

Método de sinterización	Densificación (%)	Tamaño de grano	Dureza (HV)	Deformación a temperatura ambiente (%) (se señala en cada caso el tipo de prueba realizada)	Composición (% at.)
** Forjado 900K ^[68]	94	70 nm y 0.5-3 μ m	690	< 0.19 Doble en disco miniaturizado	44.3 Ni 48.0 Al
** Extruido 1400K ^[69]	No reportada	< 1 μ m	475	No reportada	47.5 Ni 49.6 Al
** Prensado 1173K ^[70]	91	30 nm	650	No reportada	50.0 Ni 50.0 Al antes del AM.
Fundido y extruido 1073K ^[71]	100	11-16 μ m	N. R.	2.5 Tensión	49.7 Ni 50.3 Al
Prensado 2 GPa, 773K ^[72]	98.2	11.2 μ m	408	14.4 Compresión	50.7 Ni 49.3 Al
Sinterización asistida por plasma 1773K ^[53]	91-93	< 30 nm	609-661	No reportada	49 Ni 49 Al 2 Fe
*Sinterización por plasma 1716K ^[76]	99.5	2-6 μ m	567	No reportada	49.4 Ni 49.6 Al
* Prensado 1.4 GPa 573K ^[66]	90	6.1 nm	N.R.	0.32 Tensión	50.0 Ni 50.0 Al
** Extruido 1673K ^[65,73-75,77,78]	100	< 1 μ m	523	> 11.5 Compresión	52.0 Ni 42.0 Al 1.4 Ti
Prensado 1.0 GPa 723 K ^[79]	90	30 nm	520	\cong 0 Tensión	51.5 Ni 49.5 Al
*Prensado 1.4Gpa 573K ^[67]	94	2-4 nm	550	0.1-0.3 Doble en disco miniaturizado	50.0 Ni 50.0 Al
Consolidado por onda de choque 300K ^[50]	84	6-12 nm	770	No reportada	No reportada

*Polvos de NiAl no sometidos a molienda.

** Al₂O₃ presente.

2.5. Adiciones Aleantes por Métodos Convencionales al Ni-Al.

Se ha intentado mejorar la ductilidad del NiAl monocristalino y policristalino añadiendo elementos de aleación por métodos convencionales. Las partículas aleantes se han añadido con la

finalidad de mejorar primordialmente la tenacidad del material, con el objeto de aumentar su resistencia sobre todo a temperaturas altas.

Consideremos primero los resultados obtenidos con átomos que se pueden colocar intersticialmente en la red. El pensar que las fronteras de grano son intrínsecamente frágiles en el NiAl, ha llevado a la adición de elementos que se pueden colocar como átomos intersticiales en las fronteras de grano. Los estudios se han efectuado obviamente en materiales policristalinos. Para pruebas de tensión, la ductilidad obtenida es del 3%. Este valor no sobrepasa el valor máximo del 5% de ductilidad en tensión reportado para monocristales de alta pureza orientados en la dirección $\langle 110 \rangle$. El boro y el carbono ocupan posiciones intersticiales en la red del NiAl^[84]. El boro se segrega hacia las fronteras de grano y suprime la fractura intergranular. El carbono no se segrega hacia las fronteras de grano y el berilio se disuelve en forma sustitucional. El carbono y el berilio suprimen la fractura intergranular. El berilio junto con el nitrógeno producen un aumento en la ductilidad.

Para los elementos que se pueden colocar como átomos sustitucionales en la red, los estudios se han efectuado tanto en materiales mono como policristalinos. El valor máximo de ductilidad obtenido ha sido de 5% en tensión^[85] y superior al 16% en compresión^[86], los dos resultados para un monocristal orientado en direcciones suaves y con contenidos de Fe menores al 0.4%.

El efecto de los elementos aleantes por métodos convencionales sobre la estabilidad morfológica en las interfases γ' (L1₂) y β (B2) del sistema Ni-Al-X fue investigado usando difusión ternaria Ni-Al-X^[87] donde X = Co^[88], Cr^[89,90], Cu, Fe, Mn, Si, V, Mo^[89], Nb, Ta, Ti^[90] y W. Se observaron interfases planas en el Ni-Al-X con X = Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Si y V, mientras que con las adiciones de Mo se obtuvieron interfases no planas. Además estructuras Widmanstätten fueron formadas con la adición de Nb, Ta, Ti y W. Un comportamiento similar fue observado cerca de la composición estequiométrica NiAl con adiciones de Mo, W, Nb, Ta y Zr donde se obtuvieron mejoras en la ductilidad a temperatura ambiente con adiciones del 1 al 3 %at. de Mo, logrando de 3.4 a 4.4% de deformación^[91]. Se observaron variaciones en el parámetro de red con

las adiciones de Mo^[93,92] al NiAl. Las adiciones de Nb^[81] significaron un incremento en la ductilidad del NiAl a temperatura ambiente con tamaños de grano no mayores a 1 μm .

Los compuestos de matriz metálica con reforzamiento de fases dúctiles (Mo) registraron un incremento en la tenacidad a temperatura ambiente sobre el monocristal NiAl direccionalmente solidificado de compuestos eutécticos NiAl/Mo^[97]. Fuera del estequiométrico NiAl en la interfase ocurre una reacción que forma un producto identificado como Mo₃Al. Estudios por MEB sobre las superficies fracturadas muestran evidencia de deformación plástica por el Mo en la interfase. Se han detectado impurezas de C, S y O, las cuales ocasionan un efecto en la interfase del NiAl-Mo^[98]. Con adiciones de Hf a las aleaciones de NiAl-9Mo^[99] incrementa la resistencia a temperatura alta. Adiciones de Cr (Mo) y Hf pueden mejorar la resistencia del NiAl^[100].

Con el objetivo de mejorar la ductilidad a temperatura ambiente aleaciones base Ni-25Al-27.5Fe %at. fueron adicionados elementos como Cr, Nb y Zr^[94]. La variación de las morfologías en las regiones inter-dendríticas afectan significativamente las propiedades mecánicas. Adiciones de Zr disminuyen la deformación y la resistencia a la tensión, pero incrementan la resistencia a la cedencia y dureza. Por otro lado, con adiciones de Cr resulta un incremento en la deformación y resistencia a la tensión, pero decrece la resistencia a la cedencia. Adiciones del 1%at. de Nb presenta las mejores propiedades mecánicas. Se detectaron precipitados de Al₂O₃ en la interfase NiAlFe de aleaciones Ni₄₀Fe₃₀Al^[95]. La presencia de Al₂O₃/NiAl en la interfase limita la formación de grandes grietas^[96].

E. P. George y colaboradores^[101] reportan que en aleaciones Ni-Al con diferentes adiciones de B y Fe (cantidades de boro del 30, 100 y 300 ppm) se tiende a ductilizar el NiAl. Un comportamiento similar fue en el caso de adiciones de Fe, pero contenidos grandes de Fe dan origen a formaciones de segundas fases.

2.6. Producción de Intermetálicos Nanocristalinos.

Los materiales nanocristalinos, son cristales con tamaño característicos en el rango de nanómetros, por lo menos en una dirección. Tales cristales nanométricos son caracterizados por una larga fracción en el límite de grano, los cuales imparten propiedades novedosas. Características de estos materiales incluyen alta difusibilidad, propiedades super-plásticas^[102] en materiales cerámicos e incremento de la solubilidad sólida y alta resistencia mecánica comparados con los materiales con tamaño de grano convencional^[67,103-106].

La producción de compuestos intermetálicos nanocristalinos por el proceso de aleado mecánico tiene varias ventajas potenciales^[107-109]. Estas incluyen: 1) evitan rutas complejas de solidificación, por ejemplo, sistemas peritéticos con compuestos intermetálicos, 2) mejora la ductilidad debido al grano fino en la estructura nanocristalina y 3) la introducción uniforme de finos dispersoides, como en aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos (ODS). Por medio de molinos de alta energía se pueden obtener formaciones de estructuras nanocristalinas. Usando polvos elementales tales como Cr, Nb, W, Hf, Zr y Co^[1], Fe^[84,110], Ni^[111], Ag^[112] y grafito^[113].

Soluciones sólidas nanocristalinas han sido sinterizadas en numerosos sistemas por aleado mecánico partiendo de polvos elementales como Ti-Si, Ti-Ni, Ti-Cu, Ti-Mg^[1] y Ti-Al^[114]. Recientemente se han estudiado la formación de soluciones sólidas nanocristalinas en los sistemas Ti-Cu (0-8at%Cu), Nb-Cu (0-20at%Cu), Ni-Cu (0-50at%Cu), Cr-Cu (0-20%at Cu), Fe-Cu (0-15%at Cu), Cu-Ni (0-50%at Ni), Cu-Fe (0-50%at Fe) y Cu-Co (0-50%at Co)^[115] mostrando que el endurecimiento en soluciones sólidas es principalmente debido al endurecimiento en los límites de grano.

Materiales nanocristalinos con tamaños de grano en un rango de 3 a 100 nm siguen sin ser del todo establecidos, principalmente si las características microestructurales se aproximan a las dimensiones de los defectos cristalinos. Los modelos actuales fracasan en describir las observaciones experimentales o no pueden ser aplicados, debido a las dificultades para cumplir las suposiciones básicas de los modelos. Lo anterior, ha ocasionado el desarrollo de modelos que

tomen en cuenta las características microestructurales especiales de materiales nanocrystalinos. En materiales convencionales con un tamaño de grano micro o milimétrico, el esfuerzo de cedencia y la dureza, aumentan con la disminución en el tamaño de grano. Lo anterior se expresa por medio de las expresiones:

$$\sigma = \sigma_0 + k_y d^{-n}$$

$$H = H_0 + k_h d^{-n}$$

Donde n toma el valor típico de 0.5, aunque se pueden considerar valores de hasta 1.

σ es el esfuerzo de cedencia, H es la dureza del material, k es una constante que se define a partir de dos dislocaciones. De lo anterior, se considera una concentración de esfuerzos actuando en el límite de grano debido al deslizamiento de dislocaciones en un primer grano que causa un apilamiento de dislocaciones y esta concentración además induce la creación y movimiento de dislocaciones en un segundo grano. A tamaños de grano más grande, la longitud del apilamiento de dislocaciones es mayor, así como la intensidad en la concentración de esfuerzos, llegando a ser más fácil la activación de una nueva fuente de dislocaciones a bajos niveles de esfuerzos. En tamaños de grano pequeños, la resistencia y la dureza se predice que pueden llegar a ser muy altas^[116].

Existen varios problemas fundamentales en extrapolar este modelo a tamaños de grano extremadamente finos. Desde el punto de vista matemático, esta ecuación pronosticará resistencia infinita, tan alta como la resistencia ideal del material, con tamaños de grano que se aproximen a la escala nanométrica. Otros aspectos físicos a ser considerados son la falta de espacio para crear un apilamiento de inclusive solo dos dislocaciones en granos muy pequeños, la absorción y desaparición de dislocaciones en las fronteras de grano, y la intervención de modos de deformación suaves para fronteras de grano a grandes densidades^[116].

Estudios señalan que el movimiento de dislocaciones dentro de la frontera del grano pueden ocurrir relativamente fácil, llevando a una primera etapa de fácil plasticidad y después a un endurecimiento al punto tal de que sea difícil emitir las dislocaciones requeridas^[117]. También

señalan que para granos más pequeños con un tamaño crítico, en el rango de 15-100 nm, no será posible crear una longitud completa de apilamiento específica para un campo de esfuerzo determinado.

Se ha planteado que la relación Hall - Petch^[118] ya no puede ser usada cuando los apilamientos no pueden ser formados; igualando las fuerzas elásticas entre la primera y la segunda dislocación en un apilamiento naciente y la resistencia del material (dureza) por lo que deducen un tamaño de grano crítico expresado de la siguiente manera:

$$d_c = \frac{Gb}{(1-\nu)H}$$

Para granos más grandes que los obtenidos por la relación anterior se puede aplicar la relación clásica de Hall - Petch, con granos más finos se inducirá una mayor dureza y para granos más pequeños que d_c habrá debilitamiento por un supuesto modo de deformación por deslizamiento en las fronteras de grano. Sin embargo el hecho de que la deformación tenga lugar por movimiento de dislocaciones como lo propone Gryasnov^[117], por deslizamiento de fronteras de grano o por flujo difusivo viscoso, no ha sido bien definido hasta la fecha.

2.7. Deslizamiento por Límite de Grano.

Los modelos establecidos no alcanzan para describir la deformación plástica a temperatura ambiente o procesos de termofluencia a temperaturas elevadas en materiales nanocristalinos. Recientemente Padmanabhan *et al*^[119] han modificado el modelo convencional para aleaciones metálicas en lo referente a super-plasticidad tomando en cuenta características estructurales especiales presentes en materiales nanocristalinos. Este modelo se basa en la hipótesis de que el deslizamiento por límite de grano es el principal factor limitante de la deformación, mientras que modelos como el difusional asume que el deslizamiento en el límite de grano siempre es más rápido que el movimiento difusional^[119]. El deslizamiento interfacial solamente puede originar

pequeñas deformaciones por termofluencia debido a la oposición que origina la presencia de granos en bloque, los cuales obstaculizan y previenen cualquier deformación prolongada o superplástica. La hipótesis general en los modelos de super-plasticidad es que los obstáculos son superados por el movimiento de dislocaciones o por procesos difusionales. Como resultado de estos procesos, se reducen los esfuerzos internos creados durante el deslizamiento y la deformación plástica se prolonga.

El modelo de deslizamiento interfacial se basa en la formación de interfases planares como resultado de la migración de las fronteras de grano como se muestra en la figura 2.3. Una vez formada la interfase planar, los deslizamientos localizados por corte pueden resultar en deslizamiento macroscópico al originarse estos simultáneamente en muchos granos y eventualmente inducir grandes deformaciones y deformación superplástica. Lo atractivo de este modelo consiste en considerar los siguientes puntos:

- (1) La migración de las fronteras de grano resulta ser más efectiva al reducirse la barrera de impedimento comparada con la difusión.
- (2) Las distancias de difusión solamente son del orden del espesor de la frontera de grano.
- (3) Materiales que no exhiben actividad de dislocaciones pueden ser deformados por deslizamiento de fronteras de grano.
- 4) La disminución del tamaño de grano del material (o aumento de la relación entre el ancho del límite de grano δ y el tamaño de grano L) provoca un decrecimiento en la barrera de impedimento, lo cual es particularmente atractivo para materiales nanocristalinos. Como se puede observar en la figura 2.3, la cantidad de material correspondiente al número de átomos (proporcional a la dimensión h) la cual se tiene que desplazar para formar una interfase planar mesoscópica, es una fracción del tamaño de grano L para la estructura policristalina (figura 2.3b) y llega a ser comparable al ancho de la frontera de grano δ para el rango más bajo del régimen nanocristalino (Fig. 2.3a)^[120].

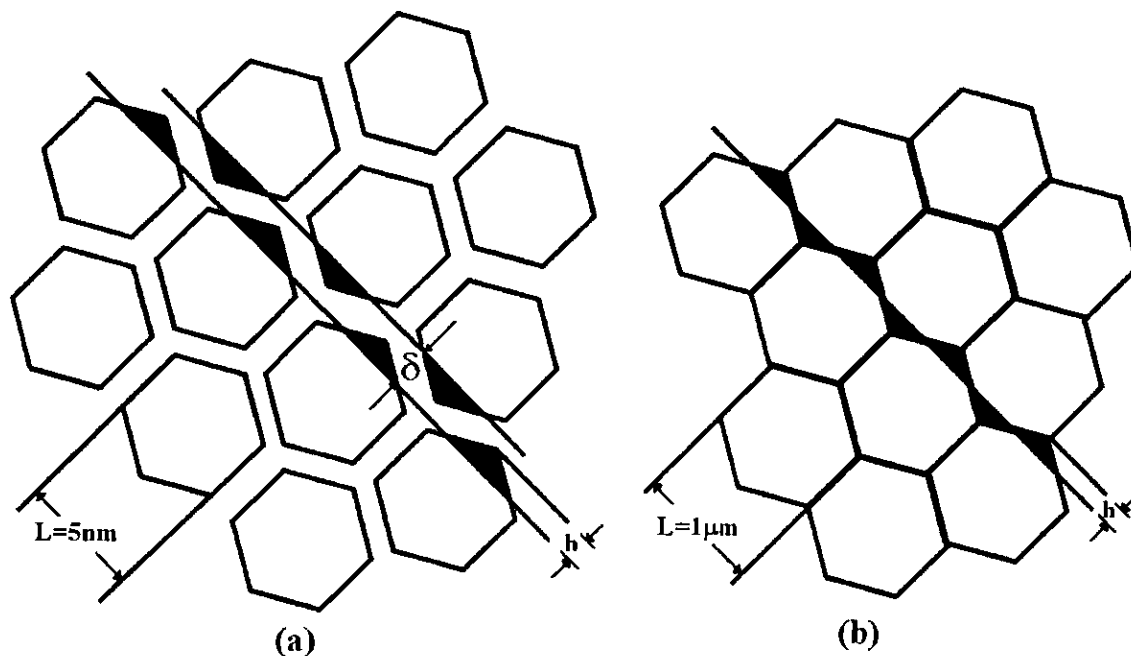


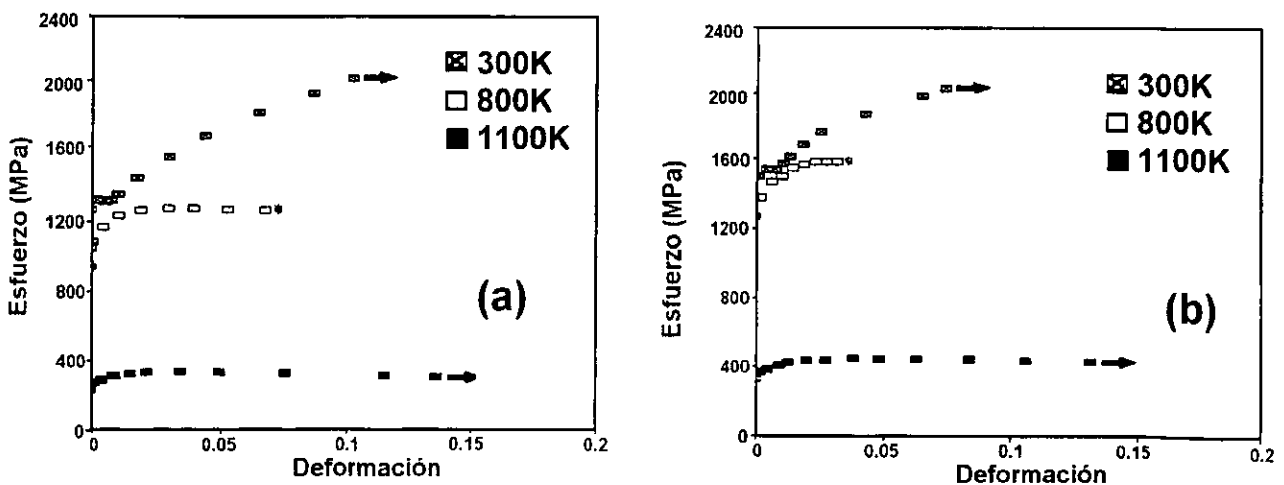
Figura 2.3. Esquema bidimensional de un arreglo de granos en un material a) monocristalino ($\delta/L=0.1$, $L=5$ nm) y b) material policristalino ($\delta/L=0.0005$, $L=5$ μm). Los átomos localizados en la región oscura se reordenan^[120].

2.8. Propiedades Mecánicas del NiAl.

Se han efectuado pruebas de tensión y compresión a diferentes temperaturas y con diferentes orientaciones cristalográficas^[86,121,122] en monocristales de NiAl. La ductilidad y el esfuerzo de cedencia dependen de la orientación del eje donde se aplica el esfuerzo. En general a temperatura ambiente, se han obtenido valores menores de ductilidad en los monocristales orientados en la dirección “dura” $\langle 100 \rangle$ (5% en tensión^[85] y hasta 16% en compresión^[86]), que en los orientados en las direcciones “suaves” $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 123 \rangle$ (hasta 28% en tensión^[123] y 50% en compresión^[86]). Los esfuerzos de cedencia varían de 980 a 1370^[86] MPa para monocristales orientados en la dirección $\langle 100 \rangle$ y entre 100^[140] y 267^[121] MPa para orientaciones suaves.

Adicionalmente, se han creado películas de óxidos superficiales en monocristales de NiAl^[86] para aumentar el número de fuentes de dislocaciones, lo que reduciría el esfuerzo de cedencia del material y le impartiría alguna ductilidad. Se obtuvieron valores de ductilidad de 37% en monocristales orientados en la dirección $\langle 001 \rangle$ y de 32% para aquellos orientados en la dirección $\langle 123 \rangle$.

Todas las orientaciones en compresión poseen algo de ductilidad, sin importar la temperatura de prueba. A 300K para una aleación Ni-47.4Al-1.36Ti-.56Mo^[73] se obtuvieron esfuerzos de cedencia de 1275 MPa con ductilidad menores al 11%. Cuando se incrementó la temperatura de prueba a 800K la resistencia a la cedencia disminuyó al igual que la ductilidad (950Mpa y 6.8% de deformación). Al incrementar la temperatura a 1100K se obtuvo valores de 234 MPa con 14% de deformación tal como se muestra en la figura 2.4a. Estos valores son muy diferentes a los obtenidos sin adiciones al NiAl, debido a que a 300K se obtienen deformaciones del 2.8% y 303 MPa del esfuerzo de cedencia (figura 2.4c). Variando la composición Ni-42.26Al-1.38Ti (figura 2.4b) se observan cambios en la ductilidad y esfuerzo de cedencia, Estos resultados sugieren que las adiciones al NiAl logran algunos resultados considerables.



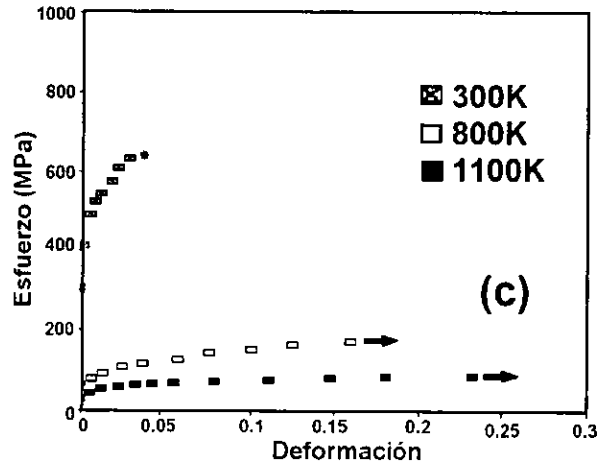


Figura 2.4 Curvas obtenidas del ensayo de compresión (* muestras fracturadas, → ensayo detenido) (a) Ni-47.4Al-1.36Ti-0.56Mo, (b) Ni-42.26Al-1.38Ti, (c) NiAl.

Se debe notar que no existe buena reproducibilidad en los valores obtenidos por distintos autores, ya que existen resultados de 3% y 16% de ductilidad a temperatura ambiente para la orientación $\langle 001 \rangle$, una gran diferencia para una misma orientación. Para la dirección suave $\langle 123 \rangle$ se han reportado valores desde un 6% hasta valores de 36%. La mala reproducibilidad^[12] de los resultados en la ductilidad tal vez se deba a que los monocristales ensayados no tenían exactamente la misma composición química, tamaño de grano ó que han existido pequeñas variaciones en la orientación de los monocristales, factores que pueden influenciar fuertemente en los resultados obtenidos en las pruebas de compresión.

La creación de películas de óxidos superficiales en monocristales de NiAl, ha producido buenos resultados de deformación en pruebas de compresión, tanto en los orientados en la dirección “suave” $\langle 123 \rangle$, como en los orientados en la dirección “dura” $\langle 001 \rangle$. Los resultados con películas de óxidos, prácticamente duplican los valores máximos obtenidos en la dirección dura. Se reportan mayores incrementos de ductilidad para la dirección dura que para la suave, tanto en el material como en la película superficial, contrario a lo que sucede con los valores de ductilidad en monocristales sin película de óxido, aunque esta diferencia de ductilidades no es mayor al 5% en ninguno de los dos casos. El aumento en la ductilidad que se presenta al depositar una capa de óxido sobre el NiAl va acompañado por un notable decremento en el esfuerzo de cedencia en

compresión, la que da nombre al fenómeno de "Ablandamiento por Películas Superficiales". Para los cristales orientados en la dirección $\langle 001 \rangle$, el cambio del esfuerzo de cedencia es de un valor de 1400 MPa a 500 MPa, y para los orientados en $\langle 123 \rangle$ se redujo de 600 MPa a 310 MPa, aproximadamente. Ambos resultados fueron obtenidos para el NiAl con 0.05% de Zr.

Para explicar este fenómeno en el NiAl se ha propuesto^[124] que los efectos de las restricciones plásticas y elásticas en los escalones entre el sustrato y la superficie del óxido actúan para producir un fuerte y eficiente movimiento continuo de dislocaciones. El resultado de la deformación puede mantenerse por el movimiento de estas dislocaciones. Por lo tanto, la macrodeformación ocurre por el movimiento de dislocaciones a esfuerzos menores que el esfuerzo de cedencia del material sin película.

La densidad de dislocaciones emitidas desde las fronteras de grano, está directamente relacionada con la densidad de fuentes de dislocaciones en la frontera de grano^[125], la cual a su vez es proporcional al área en las fronteras de grano o inversamente proporcional al tamaño del grano, considerando que la densidad de fuentes es la misma para todos los granos. Entonces, podría también existir una densidad de fuentes de dislocaciones crítica necesaria para lograr algo de ductilidad a temperatura ambiente.

Para el NiAl policristalino se han mostrado ductilidades cercanas al 2% en tensión^[121] a temperatura ambiente y con tamaños de grano cercanos a 4 y a 22 μm . Los estudios de TEM para el material que mostró ductilidad^[121] muestran sólo dislocaciones en $\langle 001 \rangle$, sin evidencia de las dislocaciones del tipo $\langle 111 \rangle$. La ductilidad observada a pesar de la ausencia de un número adecuado de sistemas de deslizamiento, se cree que se debe a una combinación de factores, tales como la textura, el tamaño de grano fino, la presencia de dislocaciones residuales en la microestructura y a la posibilidad de que las fronteras de grano actúen como fuentes de dislocaciones, sin que se haya establecido cuál de estos factores es el más importante^[126].

El deslizamiento en la dirección $\langle 111 \rangle$ observado en monocristales comprimidos en la dirección $\langle 001 \rangle$ podría proveer los sistemas independientes adicionales necesarios para la deformación policristalina, lo que implica que el NiAl tiene el potencial de volverse un material "dúctil". Sin

embargo, el esfuerzo de cedencia de los monocristales deformados en la dirección dura es mayor que el esfuerzo de fractura en policristales equivalentes a temperaturas donde la ductilidad es baja (<600 K). Por lo tanto, la falla ocurre antes de que sea alcanzado el esfuerzo necesario para producir deslizamiento en el sistema secundario. Esta explicación está respaldada por la ausencia de reportes de deslizamiento en la dirección $\langle 111 \rangle$ durante la deformación de policristales NiAl deformados por debajo de 600K. Consecuentemente, como se ha propuesto anteriormente^[121], la estrategia de introducir modificaciones microestructurales tal vez pueda ayudar a compensar la carencia de sistemas de deslizamiento independientes en NiAl^[121].

Se ha sugerido que el refinamiento del tamaño de grano, por debajo de un tamaño de grano crítico, podría aplicarse para mejorar la ductilidad de aleaciones ordenadas^[125]. Para granos menores que el tamaño de grano crítico, el esfuerzo requerido para nuclear grietas es menor que el esfuerzo requerido para propagarlas; entonces, la grieta se propaga sólo después de ocurrir endurecimiento por deformación, después de haber ocurrido flujo plástico. Experimentalmente, se ha demostrado que en el NiAl la resistencia a la fractura se incrementó, al disminuir el tamaño de grano, a un valor mucho mayor que el correspondiente al esfuerzo de cedencia^[121]. El efecto del tamaño de grano en el esfuerzo de cedencia parece ser complicado por factores adicionales a la composición de la aleación^[12] como se muestra en la figura 2.5. Se puede observar que el efecto del tamaño de grano sobre el esfuerzo de cedencia aumenta al incrementarse las desviaciones de la estequiometría, de forma tal que el esfuerzo de cedencia es independiente del tamaño de grano para aleaciones cercanas a la composición estequiométrica para tamaños de grano entre 12 y 280 μm . La adición de elementos a la aleación NiAl complica el efecto del tamaño de grano sobre el esfuerzo de cedencia (figura 2.5) al adicionarle 0.05% de Zr el esfuerzo de cedencia es independiente del tamaño de grano para tamaños entre 16 y 213 μm , pero aumenta al disminuir el tamaño de grano por debajo de 16 μm .

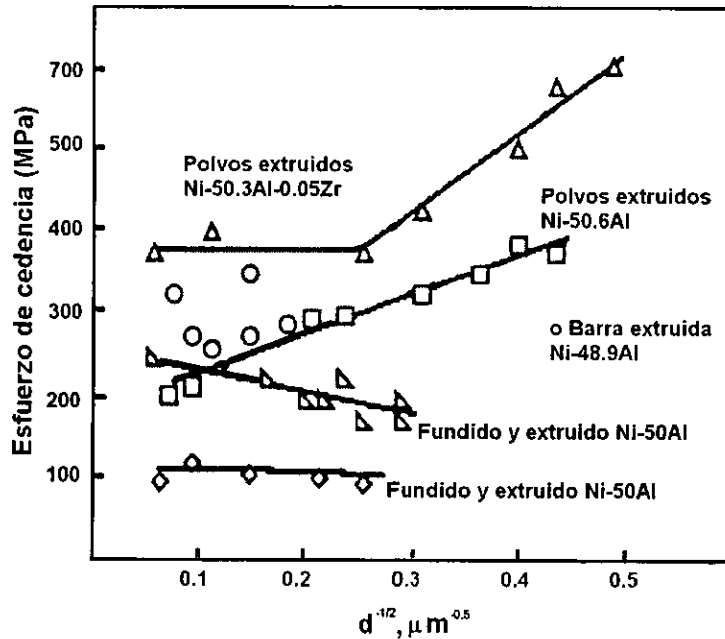


Figura 2.5. Efecto del tamaño de grano sobre el esfuerzo de cedencia en aleaciones NiAl.

Se han realizado estudios teóricos, basados en la fractomecánica, de la inestabilidad de grietas del tamaño de los granos del cristal, que se propagan dentro de un material cuya tenacidad es independiente del tamaño de grano^[127]. Las estimaciones del tamaño de grano crítico en el NiAl equiatómico, para que exista ductilidad a temperatura ambiente, varían de menos de una micra a alrededor de 4 micras^[127]. Se ha propuesto que en el NiAl la ductilidad es baja e independiente del tamaño de grano si éste es mayor de 20 micras, y aumenta al disminuir el tamaño de grano^[128]. Se han producido materiales con tamaño de grano menor a 8 micras con la adición de elementos ternarios, tales como B, Zr y Re^[127]. Cuando estos materiales han mostrado mayor ductilidad que el NiAl equiatómico, la han mostrado a la temperatura de transición frágil-dúctil. A la temperatura de 400°C se han producido deformaciones en tensión superiores al 40% en Ni-49Al con tamaño de grano menor de 2 μm ^[121].

La figura 2.6 muestra el efecto de la temperatura sobre la ductilidad en ensayos de tensión. En el punto correspondiente al esfuerzo de cedencia de polvos NiAl extruidos^[12], con tamaños de grano de 5 μm a temperatura ambiente, la ductilidad es prácticamente cero, pero se incrementa con el

incremento de la temperatura. Este aumento en la ductilidad se ve acompañado por un aumento en el esfuerzo de fractura a temperaturas superiores a la de transición frágil-dúctil.

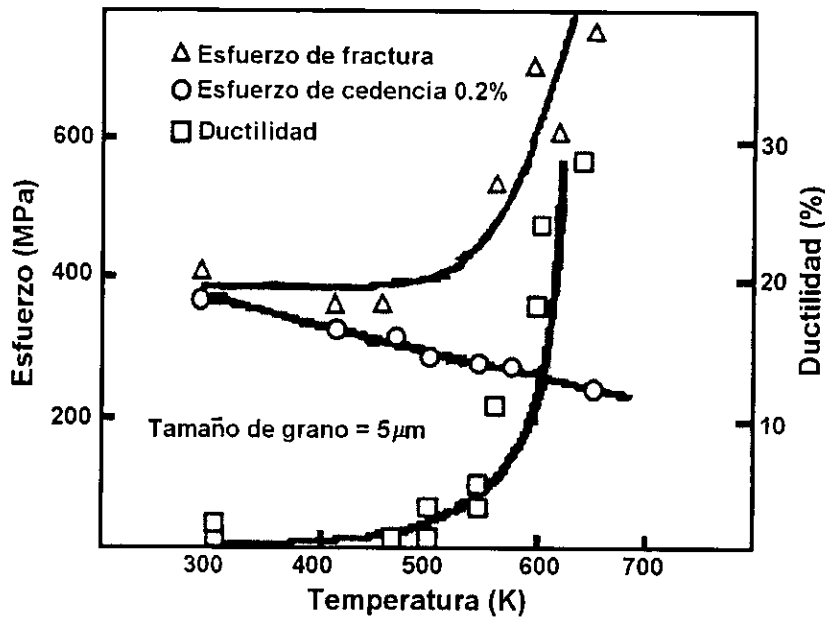


Figura 2.6 Efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas en tensión de polvos NiAl extruídos.

Con tamaños de grano nanométricos se puede cambiar el mecanismo de deformación^[129]. La continua disminución del tamaño de grano llevará a tener cristales con tamaño menor a d_c (la distancia promedio de fuentes de dislocaciones en las fronteras de grano). Para cristales con tamaño menor a d_c , nanocristales, no habrá entonces fuentes de dislocaciones en las fronteras de grano y deberá existir otro mecanismo de deformación.

Se ha propuesto que el cambio en el mecanismo de deformación se da por el movimiento de dislocaciones dentro de los cristales, a movimiento en las fronteras de grano por deslizamiento entre ellas^[130], deslizamiento de dislocaciones^[129] a lo largo de las fronteras de grano ó una combinación de estos y otros mecanismos, lo que impartiría algo de ductilidad a los nanocristales de materiales frágiles. En materiales cerámicos nanocristalinos^[131] se ha observado cambio en el

mecanismo de deformación por rotación y acomodamiento de los granos, lo que ha producido un incremento en la ductilidad.

Esta falta de ductilidad, a pesar de la presencia de vectores de deslizamiento $\langle 111 \rangle$ ha llevado a proponer^[132] que la existencia de cinco sistemas de deslizamiento independientes no es la única condición necesaria para que exista ductilidad en tensión en aleaciones policristalinas ordenadas, proponiéndose como condición adicional que la región de las fronteras de grano sea, al menos, parcialmente desordenada.

La ausencia de un vector de deslizamiento en la dirección $\langle 111 \rangle$ puede ser causada por un ligero exceso de carga eléctrica en esta dirección^[133]. Adicionalmente, no se han encontrado en las fronteras de la interfase del NiAl, lo que concuerda con estudios teóricos que predicen un valor muy alto (880 mJ/m^2) de energía para las fronteras del NiAl estequiométrico^[133]. Tampoco se han encontrado superdislocaciones en el material con o sin deformación, ya que las dislocaciones en la dirección $\langle 100 \rangle$ no crean fronteras^[134].

En relación a la dureza, esta es una de las propiedades mecánicas que frecuentemente se reportan. A temperatura ambiente, los metales puros (Pd, Cu, Ag, Fe, Ni, Se) nanocristalinos han mostrado microdurezas de 2 a 7 veces mayores que la de los metales con tamaños de grano “grueso”^[135]. En los casos en que se han reportado valores de microdureza de un mismo metal nanocristalino preparado por dos métodos distintos, los valores de microdureza para un mismo tamaño de grano difieren generalmente entre sí, como se muestra en la figura 2.7. Los metales nanocristalinos presentan valores limitados de ductilidad en tensión, pero en compresión los mismos metales han presentado ductilidades significativas. En los compuestos intermetálicos, en general se han presentado incrementos en la dureza al disminuir el tamaño de grano, y en algunos intermetálicos al disminuir adicionalmente el tamaño de grano la dureza a disminuido.

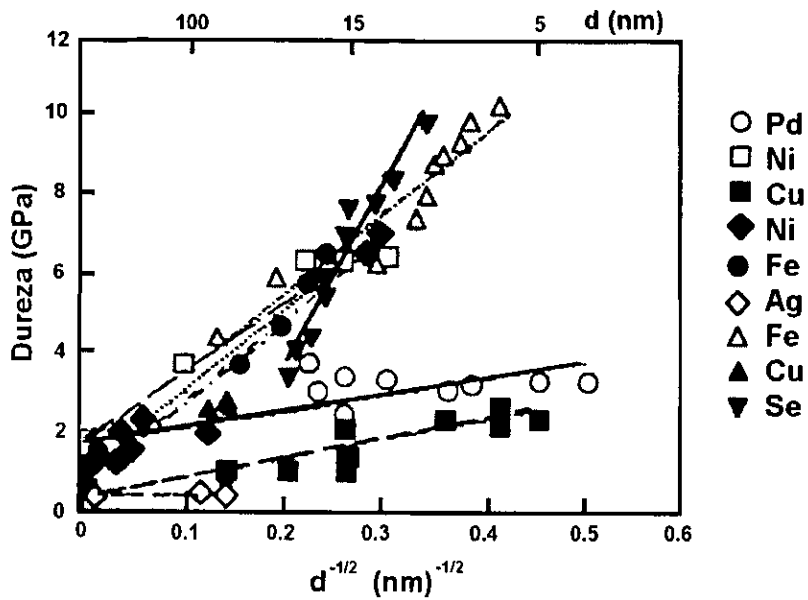


Figura 2.7. Valores de microdureza a temperatura ambiente contra el tamaño de grano para metales nanocristalinos comparados con los obtenidos con grano "grueso" (valores cerca del origen)^[135].

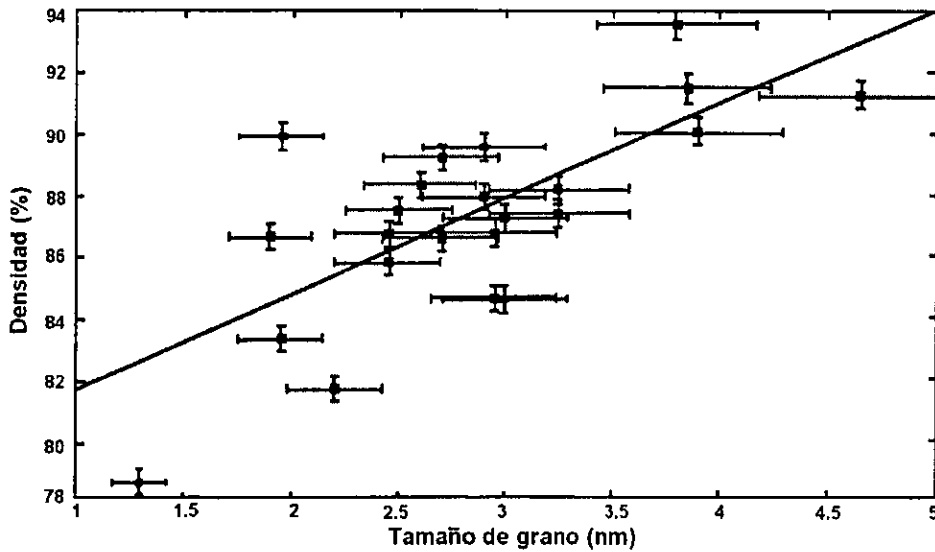


Figura 2.8. Densidad del NiAl en función del tamaño de grano medido por el método de Warren-Averbach^[67].

La figura 2.8 muestra la densidad obtenida contra el tamaño de grano medido por el método de Warren-Averbach del intermetálico NiAl^[67]. Es evidente que el intermetálico NiAl tiene densidades en el rango de 78 a 94% de la densidad teórica. La densidad incrementa con el tamaño de grano y el tamaño de grano incrementó debido al incremento de la temperatura de sinterización. La microdureza del NiAl con tamaño de grano grueso está entre el rango de 280 a 310 Kg/mm² y después del sinterizado de 390 a 500 Kg/mm² como se observa en la figura 2.9. La dureza esta en función de los niveles de densificación obtenidos en la figura 2.8.

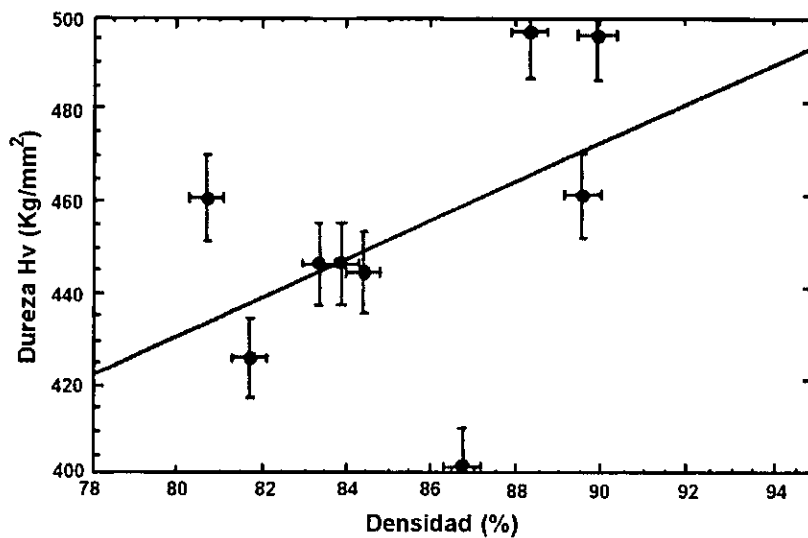


Figura 2.9. Dureza del NiAl en función de la densidad.

Justificación

El compuesto intermetálico NiAl ha sido estudiado en los últimos años como un material estructural de gran potencial debido a sus buenas propiedades (baja densidad, alta resistencia a la corrosión y a la oxidación) haciéndolo fuerte candidato para substituir a las superaleaciones base Níquel. Sin embargo este material es frágil a temperatura ambiente^[15].

En este trabajo se pretende mejorar la ductilidad del intermetálico NiAl a temperatura ambiente mediante la adición de elementos de transición tales como Fe, Ga y Mo por aleado mecánico. Se ha propuesto la adición de estos elementos para aumentar el número de sistemas de deslizamiento independientes en el NiAl^[136] y refinar el tamaño de grano, además de originar un desorden en las fronteras de grano por la adición de segundas fases. A partir de consideraciones teóricas^[137], el grado de “ionicidad” en el enlace Ni-Al parece ser un factor importante para la determinación de la energía en las fronteras del grano de los aluminuros y se propone como alternativa para mejorar la ductilidad reemplazar átomos de aluminio por otro elemento menos electropositivo (tal como los metales de transición 3d), de tal forma que el efecto de transferencia de carga pueda suprimir ó cambiar el modo de deslizamiento (pueda convertirse a uno del tipo $\langle 111 \rangle$). No existen hasta el momento reportes de propiedades mecánicas del NiAl policristalino con adiciones de Fe, Ga y Mo por aleado mecánico (AM). El proceso de aleado mecánico es propuesto para la producción del intermetálico NiAl con tamaños de grano nanométricos (con y sin los diferentes aleantes). Motivo de estudio es la ductilidad y propiedades mecánicas a temperatura ambiente mediante ensayos de compresión y dureza. El comportamiento mecánico de los materiales intermetálicos, con y sin aleantes es analizado.

Las técnicas de análisis empleadas fueron difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET), por medio de las cuales se determinó fases, composición y tamaño de grano, respectivamente. Por otra parte la técnica de haz débil en el microscopio

electrónico de transmisión fue usada en la observación de defectos presentes en la microestructura de los materiales. Las técnicas antes citadas proporcionan la información y el comportamiento microestructural necesario para la comprensión de las propiedades mecánicas del intermetálico NiAl donde la adición de elementos aleantes (Fe, Ga y Mo) puede influir en el mejoramiento de la ductilidad del material.

Objetivos

Producir el intermetálico NiAl por aleado mecánico y sinterizarlo mediante un prensado en caliente, para evaluar tanto aspectos microestructurales como propiedades mecánicas, en función de la adición de elementos aleantes (**Fe, Ga y Mo**):

1. Producir el intermetálico NiAl por aleado mecánico con las diferentes adiciones de elementos y combinaciones de los mismos, en función de la composición $(\text{NiAl})_{100-x} + \text{M}_x$, donde M son elementos de transición (Fe, Ga y Mo) y x es menor o igual al 12% atómico.
2. Caracterización microestructural y propiedades mecánicas de los intermetálicos producidos por aleado mecánico empleando técnicas de DRX, SEM y MET.
3. Obtención de substratos sólidos mediante el prensado en caliente de los polvos intermetálicos, optimizando las variables del proceso para obtener un alto grado de densificación con el menor tamaño de grano posible.
4. Conocer el comportamiento de los diferentes intermetálicos producidos en la ductilidad a temperatura ambiente.

CAPITULO III

Procedimiento experimental

Con la finalidad de obtener las mejores condiciones de procesamiento que nos permitan lograr la fabricación del intermetálico NiAl con los diferentes elementos aleantes (Fe, Ga y Mo), se procedió de acuerdo a la secuencia experimental mostrada en el diagrama de bloques (figura 3.1) que se encuentra dividido en dos etapas. El bloque **A** corresponde al control del proceso de aleado mecánico, donde se determinaron las mejores condiciones de fabricación del intermetálico $Ni_{44}Al_{56}$, como son: tiempo de molienda, nivel de energía impartido por el molino, relación de peso de bolas a peso de muestra y agente del control del proceso de molienda. El bloque **B** incluye la fabricación de las aleaciones con los diferentes elementos aleantes, proceso de sinterización, evaluación de propiedades mecánicas y finalmente estudio del efecto de los contenidos de Fe, Ga, Mo y sus combinaciones además de la temperatura de sinterización en la ductilidad de los materiales a temperatura ambiente.

3.1. Materias Primas Utilizadas.

Las materias primas utilizadas en el presente trabajo fueron: polvos elementales de Ni, Al, Fe, Ga y Mo de alta pureza (99.99 % aprox.). Estos polvos fueron adquiridos de la empresa Alfa Aesar, USA. En la tabla III.1 se muestran algunas propiedades físicas de cada uno de ellos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

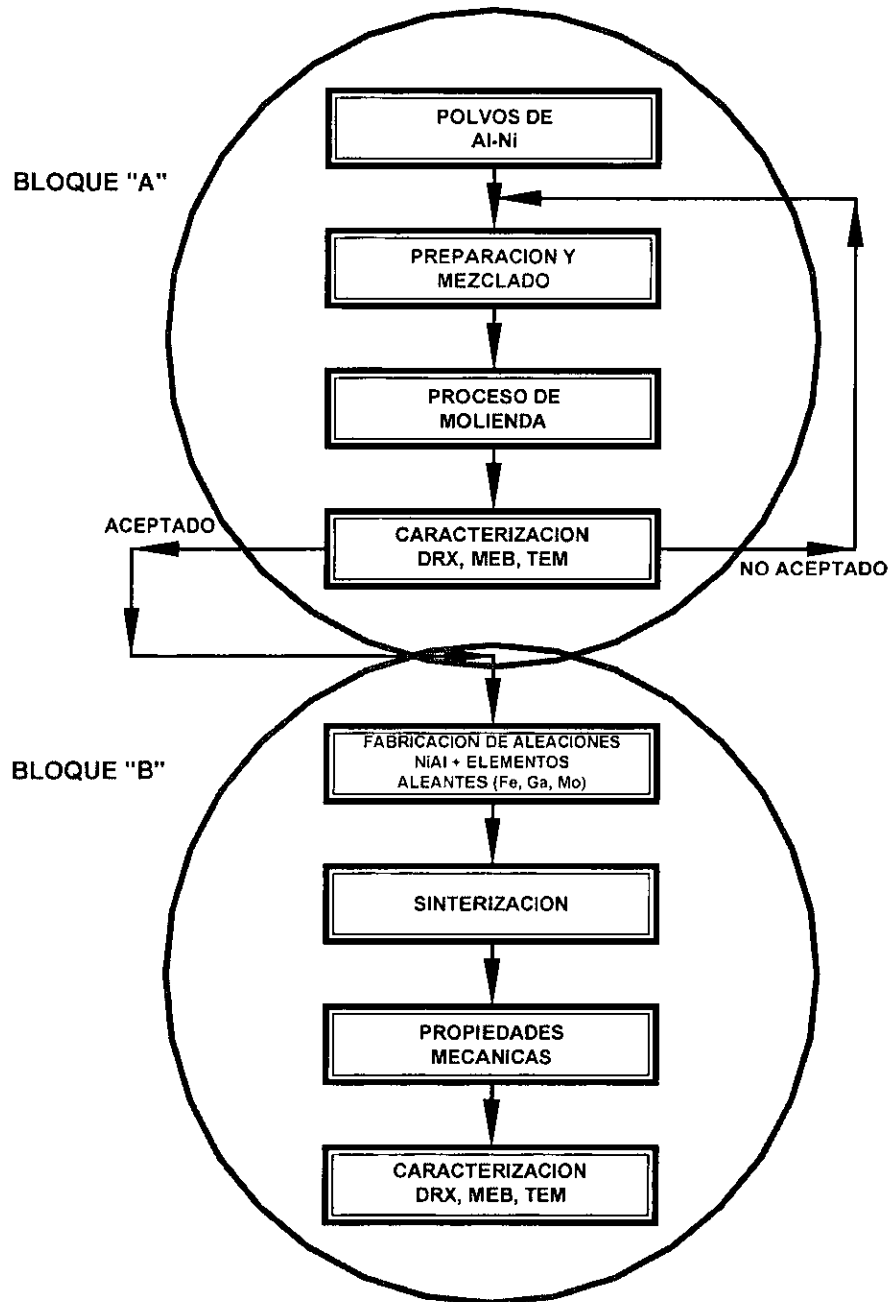


Figura 3.1. Diagrama de bloques de la secuencia experimental.

Tabla III.1. Propiedades físicas de los polvos empleados.

Propiedades Físicas	Elementos				
	Al	Ni	Fe	Ga	Mo
Densidad (gr/cm ³)	2.7	8.909	7.87	5.91	10.22
Punto de fusión (°C)	660.4	1455	1538	29.8	2623
Estructura cristalina	FCC	FCC	BCC	Cúbica	BCC
Electronegatividad (Pauling)	1.63	1.83	1.74	1.86	1.73
Radio atómico (Å)	1.432	1.243	1.241	1.218	1.363
Valencia	+3	+2	+2	+3	+4

3.2. Aleación Mecánica (AM).

Los polvos elementales de Ni, Al, Fe, Ga y Mo fueron mezclados para la obtención del intermetálico NiAl puro y NiAl aleado con Fe, Ga y Mo. Las mezclas de polvos con composiciones nominales se muestran en la tabla III. 2. Las composiciones fueron pulverizadas en un molino SPEX 8000-D Mixer/Mill, usando bolas de acero cementadas, de 1.27mm de diámetro con un peso de 8.5 gr y contenedores de un material D2 sellados bajo una atmósfera de argón. El proceso de AM fue llevado por un tiempo de 4.5 hrs. alternando con descansos de períodos de 30 minutos cantidades de etanol de 0.5 ml fueron agregadas para evitar que los polvos se pegaran a los contenedores, además una relación de peso de bolas a peso de la muestra (b/p) de 6.8:1 fue necesaria para la formación de una sola fase NiAl. Una vez obtenido este intermetálico se procedió a las adiciones de los elementos de transición Fe, Ga y Mo, donde fueron mezclados en una variación del 2 y 6%at. así mismo se realizaron mezclas de adiciones al NiAl (tabla III.2).

Tabla III. 2. Composiciones nominales de las aleaciones estudiadas.

Aleación	Composición (%at.)
1	Al ₅₆ Ni ₄₄
2	NiAl ₄₃ +Fe ₂
3	NiAl ₄₁ +Fe ₆
4	NiAl ₄₃ +Ga ₂
5	NiAl ₄₁ +Ga ₆
6	NiAl ₄₃ +Mo ₂
7	NiAl ₄₁ +Mo ₆
8	NiAl ₄₂ +Fe ₂ Ga ₂
9	NiAl ₄₀ +Fe ₂ Ga ₆
10	NiAl ₄₀ +Fe ₆ Ga ₂
11	NiAl ₃₉ +Fe ₆ Ga ₆
12	NiAl ₄₂ +Fe ₂ Mo ₂
13	NiAl ₄₀ +Fe ₂ Mo ₆
15	NiAl ₄₀ +Fe ₆ Mo ₂
16	NiAl ₃₉ +Fe ₆ Mo ₆
17	NiAl ₄₂ +Mo ₂ Ga ₂
18	NiAl ₄₀ +Mo ₂ Ga ₆
19	NiAl ₄₀ +Mo ₆ Ga ₂
20	NiAl ₃₉ +Mo ₆ Ga ₆

3.3. Sinterización de los Polvos AM.

Los polvos aleados mecánicamente fueron sinterizados por la técnica de prensado en caliente (hot-pressing) en la Universidad de McGill, Montreal Canadá. De la manera descrita a continuación:

La prensa en caliente usada para la sinterización de los polvos AM consiste de un pistón hidráulico combinado con un horno de resistencias de grafito como se muestra en la figura 3.2. La presión aplicada a la muestra durante el prensado en caliente fue monitoreada por una celda de carga que se encuentra ubicada en la parte inferior de la prensa.

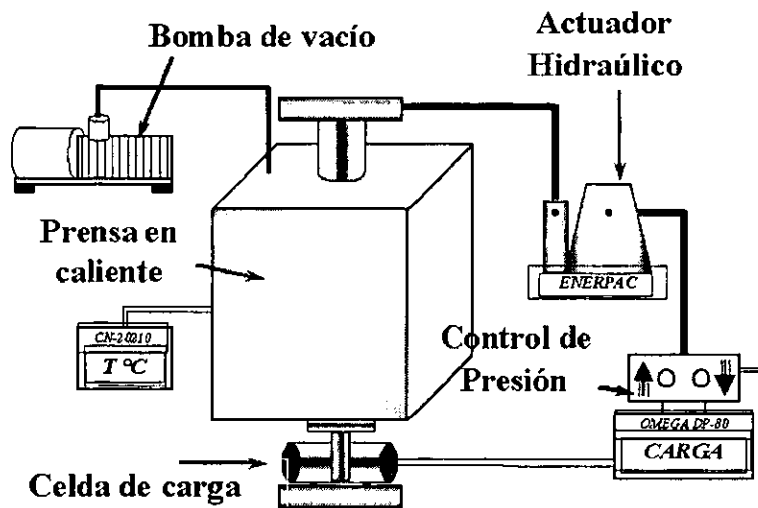


Figura 3.2. Esquema de la prensa en caliente.

La figura 3.3 muestra una representación esquemática frontal de la cámara de la prensa en caliente y los polvos introducidos en el dado de grafito. Se utilizaron dados de grafito de 25 mm de diámetro interior, en los que se introdujeron 8 gr. de polvos para producir muestras de 2.5 mm de espesor y 25mm de diámetro. Se aplicó una pequeña película de nitruro de boro (99.5% de pureza) al dado de grafito antes de adicionar los polvos con el propósito de que la capa de polvo evitara el contacto entre los polvos y las paredes interiores del grafito y ayudara a la distribución de la presión hidráulica aplicada a la muestra. El dado de grafito que contenía la muestra se puso después en línea con los pistones de grafito restantes. Se realizaron pruebas preliminares a los polvos de NiAl sin adiciones de elementos aleantes (Fe, Ga y Mo) para determinar las temperaturas adecuadas para prensar todas las aleaciones producidas por AM desde 900°C hasta 1500 °C durante tiempos de 15, 30 y 60 minutos como se muestran en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15, considerando que el tamaño de grano no incrementará tanto como se muestra en la figura 4.16 (calculado por la ecuación de Scherrer en la dirección <110> de la curva de DRX). La velocidad de calentamiento empleada se muestra en la figura 3.4. Todos los experimentos de sinterización se llevaron a una presión de 40 MPa. con un vacío de 2×10^{-4} atm. (20 Pa.). El tiempo de enfriamiento fue hasta la temperatura de 30 grados con una duración de 4 horas.

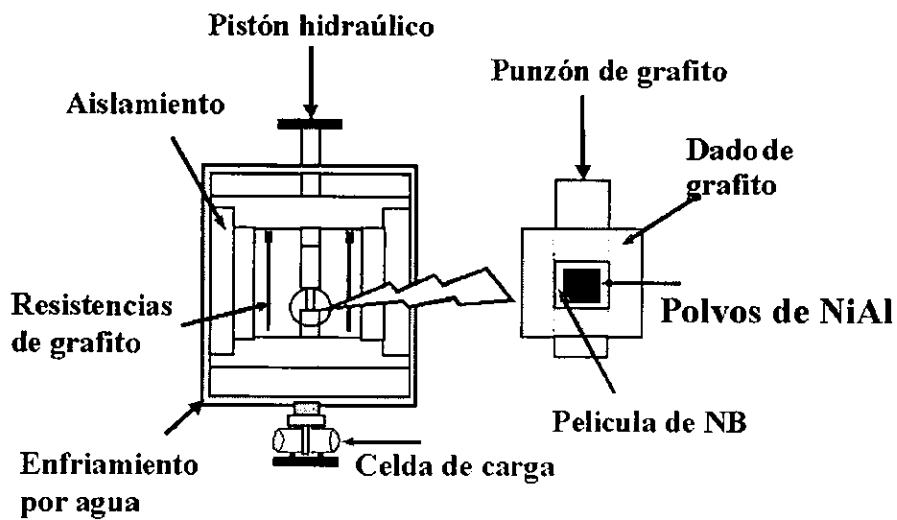


Figura 3.3. Vista frontal de la cámara de la prensa en caliente y los polvos de NiAl con y sin adiciones aleantes introducidos en el dado de grafito.

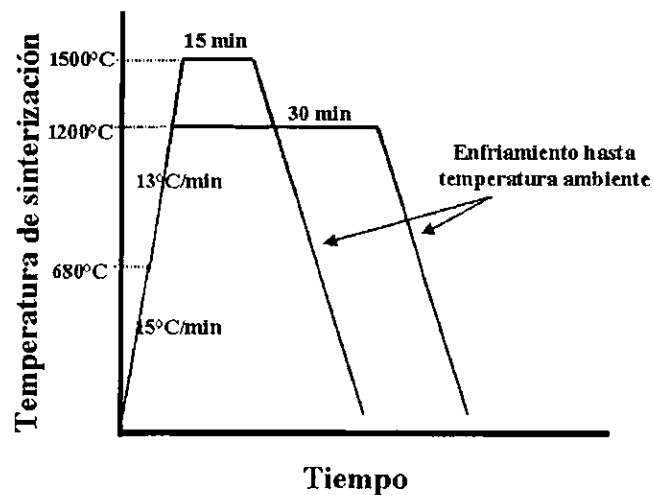


Figura 3.4. Temperaturas y tiempos empleados en el proceso de sinterización.

3.4. Mediciones de Densidad.

La densidad de las muestras sinterizadas se determinó por el método de Arquímedes, como se describe en la norma ASTM C20-97. El método consiste en medir primeramente el peso de la

muestra seca (D). Las muestras son posteriormente puestas en agua hirviendo por 2 horas. Después las muestras son inmersas en agua por un mínimo de 12 horas. Se pesan las muestras suspendidas en agua (S) y la masa saturada húmeda en aire (W). La porosidad aparente o porosidad abierta (P), la densidad del bulto (δ_B), y la densidad relativa en por ciento (RD) fueron calculadas mediante las siguientes ecuaciones:

$$P(\%) = \frac{W - D}{V} = \frac{W - D}{W - S} \times 100$$

$$\delta_B = \frac{D}{V} = \frac{D}{W - S}$$

$$RD(\%) = \frac{\rho_B}{\rho_{th}} \times 100$$

Donde ρ_{th} es la densidad teórica calculada por la regla de la mezcla y V es el volumen exterior, la densidad del bulto de la sección cilíndrica fue directamente determinada de su peso y tamaño.

3.5. Mediciones de Dureza.

El efecto de la densificación sobre las propiedades de los polvos sinterizados fue analizado con mediciones de dureza Vickers. Las mediciones fueron realizadas con una carga de 1 Kg en diferentes regiones para determinar la dureza del material. 10 indentaciones fueron realizadas cada 5 mm a lo largo de un eje de la muestra en ambas caras, las muestras de los polvos sinterizados fueron pulidas a espejo.

3.6. Ensayos de Compresión.

Las probetas se cortaron por electroerosión a partir de las muestras sinterizadas y las dimensiones fueron establecidas de la norma ASTM designación E9-89^a. Las muestras satisfacen una relación $\frac{L_0}{2r} \leq 2.2$, donde L_0 es la longitud de la muestra y r es el radio equivalente obtenido a partir del área transversal de la muestra. Las dimensiones de las probetas que se utilizaron son de forma rectangular (2x2x4mm).

Estos ensayos se llevaron a cabo en el Laboratorio de ensayos mecánicos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en una máquina de ensayos mecánicos universal MTS Modelo 810 (Material Test System). Este ensayo se realizó a una velocidad de deformación de 2×10^{-3} mm/seg a temperatura ambiente, ensayándose un total de 3 probetas para cada aleación sinterizada (tabla III.2.)

Para calcular los esfuerzos de cedencia se empleo el método de offset al 0.2% de la deformación, donde se graficaron los datos de esfuerzo contra deformación (ver apéndice B).

3.7. Difracción de rayos-X (DRX).

Los polvos AM y las aleaciones sinterizadas fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro SIEMENS D5000 usando una radiación de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con un paso de 0.020 grados/3 segundos para los polvos y un paso de 0.020 grados/0.5 segundos para las muestras sinterizadas, donde se determinó la estructura y formación de fases con y sin elementos aleantes. El intervalo del ángulo 2θ fue de 20° a 100° . Mediciones del tamaño del cristal fueron realizadas de acuerdo a la ecuación Scherrer. Esta ecuación es usada para estimar el tamaño de partícula de los pequeños cristales obtenidos de las curvas de DRX.

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}}$$

Donde:

D Es el tamaño del cristal en nm.

λ Es 1.5406 Å (radiación Cu K α)

β Es el ancho medido en la mitad de la intensidad máxima del espectro obtenido en la dirección <110> en radianes.

θ_{β} Es el ángulo de la difracción del pico más alto.

3.8. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersiva (EDS).

Las observaciones de polvos AM y sinterizados en todas las aleaciones del NiAl con y sin elementos aleantes (Fe, Ga y Mo) se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6400. Los polvos fueron montados en cinta de grafito sobre un porta muestras de latón. La caracterización de la morfología y tamaño de partícula antes y después del AM se realizó con la señal de electrones secundarios. Así mismo, los polvos molidos fueron observados con la señal de electrones retro-dispersados, con el fin de poder observar diferencias en contraste y así poder determinar la existencia o no de segundas fases.

La superficie de las aleaciones sinterizadas (tabla III.2.) fueron pulidas a espejo con el fin de desaparecer la capa de nitruro de boro adherida en el proceso de sinterización para posteriormente observar morfología y porosidad en las muestras. Asimismo las muestras fueron atacadas con una solución (50% de ácido acético-33% de ácido nítrico-17% de ácido clorhídrico) para revelar el tipo de microestructura.

La composición final en los sinterizados, se determinó mediante microanálisis de energía dispersiva (EDS). Para la interpretación del tipo de fractura, las muestras ensayadas a compresión fueron fracturadas para ser observadas por MEB.

3.9. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

Para poder observar los polvos en el microscopio electrónico de transmisión (200kV JEOL 2010) se preparó una suspensión de polvo en alcohol. La preparación de las muestras fue depositar los polvos en un vaso de 10ml. Agregando etanol con 98% de pureza, se diluyó el polvo, para posteriormente depositarlos en una rejilla de cobre. En lo que corresponde a las muestras sinterizadas, estas fueron cortadas a 3mm de diámetro para posteriormente ser electro-pulidas, usando un equipo Twin Jet Polisher (marca Fishione) de doble chorro, con un electrolito de ácido perclórico al 10% en alcohol metílico a 50 Volts y a una temperatura de -20°C aproximadamente. Se llevó a cabo la observación de imágenes campo claro, campo oscuro y alta resolución (HRTEM) de las diferentes composiciones producidas.

3.9.1 Técnicas Empleadas en la Observación de Muestras en el MET.

Las técnicas de campo claro, campo oscuro y haz débil fueron empleadas para identificar las fases obtenidas, determinar el tamaño de grano e investigar el efecto de los elementos aleantes al intermetálico NiAl. En el caso de la técnica de campo claro, el contraste se produce por medio del uso del haz de electrones transmitido y sin dispersión, usando una apertura para separarlo de los demás haces producidos. En campo oscuro las imágenes se forman con alguno de los haces difractados. Para el haz débil las imágenes de campo oscuro se forman usando una reflexión bajo una condición alejada de la posición exacta de la ley de Bragg. La resolución se incrementa proporcionalmente al aumento de la desviación de la posición de reflexión de Bragg. La imagen obtenida por haz débil es de poca intensidad, pero de alta resolución.

La técnica de difracción de electrones del MET se empleó para identificar las fases obtenidas, la técnica de campo oscuro se utilizó para determinar el tamaño de los cristales en los polvos molidos y sinterizados. Por último la técnica de haz débil se usó para determinar el tipo de dislocaciones y defectos presentes en las diferentes aleaciones sometidas a compresión.

3.9.2. Análisis de Imágenes y Patrones.

Una vez obtenidas las imágenes de los patrones de difracción se procedió a su indexación y una vez identificada la fase es posible conocer a que reflexión corresponden los cristales presentes en los diferentes campos oscuros. La indexación ya sea de patrones de puntos o anillos fue indispensables para poder conocer las fases presentes en las aleaciones investigadas.

La alta resolución en el MET permitió la identificación de defectos presentes en las aleaciones deformadas en el ensayo de compresión. La identificación del tipo de defecto está siempre apoyado por el respectivo patrón de difracción.

CAPITULO IV

Resultados

Estos resultados se presentarán de acuerdo a la ruta del diagrama de bloques del desarrollo experimental (figura 3.1). Los resultados se encuentran divididos en tres partes fundamentales. La primera y segunda parte corresponde al bloque **A** y **B** basadas, en obtener el intermetálico AlNi por aleado mecánico conocido como “mechanical alloying”. Una vez producido y controlado el proceso de fabricación de este intermetálico AlNi, se realizaron algunas adiciones aleantes como Fe, Ga y Mo, menores al 6 at.%, y se procedió a su caracterización por difracción de rayos X, donde observamos estructura y número de fases presentes en cada aleación. Se analiza también la morfología, microestructura y análisis químico cuantitativo y cualitativo de las aleaciones producidas por microscopia electrónica de barrido y por último los resultados obtenidos en el microscopio de transmisión, tales como patrones de difracción, microscopia electrónica convencional y microscopia de alta resolución. La última parte Bloque **B** corresponde a la interpretación de los resultados obtenidos de la fabricación de las aleaciones con los diferentes elementos aleantes (tabla III.2), proceso de sinterización, propiedades mecánicas (mediciones de dureza, ensayos de compresión) y caracterización final.

4.1. Control del Proceso de Aleado Mecánico.

Bajo las condiciones de molienda descritas en el procedimiento experimental, los polvos elementales de Ni, Al, Fe, Ga y Mo fueron mezclados para la obtención del intermetálico AlNi y AlNi con diferentes elementos aleantes. Para el control del proceso de aleado mecánico se

mezclaron los polvos con composiciones nominales mostradas en la tabla IV.1. Para la obtención del intermetálico NiAl con una estructura tipo B2 fue necesario controlar inicialmente el proceso de molienda donde influenciaron las siguientes variables:

1. Tiempo de molienda
2. El nivel de energía impartido por el molino
3. Relación de bolas a peso de la muestra
4. El agente controlador del proceso

Referente al tiempo de molienda se realizaron variaciones de 4, 4:30 y 5 horas, con diferentes relaciones de bolas a peso de la muestra (3.5:1, 5:1 y 6.8:1) en relación al nivel de energía impartido por el molino SPEX. Se diseñaron nuevos contenedores de un material D2 tratados térmicamente donde existía mayor diámetro interior debido a que cuando se usaba una relación de bolas de 5:1 y 6.8:1 las bolas quedaban atrapadas dentro del contenedor en la parte superior o inferior originando así menor energía y no se obtenía la fase B2 NiAl. El agente controlador del proceso fue etanol grado reactivo, se usaron variaciones de 0.3 y 0.5 ml, obteniendo mejores resultados con 0.5ml, con lo que evitamos que los polvos se pegaran en los contenedores y existiera mayor recuperación de los mismos. Finalmente se obtuvo la fase NiAl al 100% (sin formaciones de segundas fases) con las siguientes características: tiempo de molienda 4:30 horas, relación de b/m 6.8:1, cantidades de etanol de 0.5ml.

Tabla IV.1 Composiciones nominales para el control del proceso de aleado mecánico.

Aleación	Composición (at.%)
1	$Al_{56}Ni_{44}$
2	$Al_{56}Ni_{44}+Fe_2$
3	$Al_{56}Ni_{44}+Fe_4$
4	$Al_{56}Ni_{44}+Fe_6$
5	$Al_{56}Ni_{44}+Ga_2$
6	$Al_{56}Ni_{44}+Ga_4$
7	$Al_{56}Ni_{44}+Ga_6$
8	$Al_{56}Ni_{44}+Mo_2$
9	$Al_{56}Ni_{44}+Mo_4$
10	$Al_{56}Ni_{44}+Mo_6$

De los últimos estudios realizados al NiAl por AM son los reportados por Coreño y colaboradores^[45,53], donde determinaron que el compuesto de NiAl se forma mediante una reacción repentina durante la molienda de polvos de Ni y Al en un tiempo de 4.5 horas, con una relación de masa b/p 5:1 usando un molino Spex, donde la composición inicial es la relación $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$ y composición final es de $\text{Al} = 48.9 \pm 0.2$, $\text{Ni} = 49.2 \pm 0.2$ y $\text{Fe} = 1.9 \pm 0.1$ %at. Se mencionan contaminaciones de Fe esté originado de las bolas de acero durante la molienda. En el presente estudio no se detecta contaminaciones de Fe durante la molienda debido a que las bolas fueron remplazadas cada 3 moliendas evitando que se fracturen dentro del contenedor.

4.1.1 Difracción de rayos X.

La figura 4.1a muestra patrones de difracción de rayos X de moliendas con una relación b/m de 5:1 y un tiempo de molienda de 4:30 horas variando composiciones de 44, 50 y 56% atómico de Ni. Se puede observar que cuando se adicionan contenidos elevados de Ni no existe la formación del intermetálico NiAl 100% con una estructura cúbica B2, comparados con los contenidos de 44 y 50 %at. de Ni. En la parte superior de la intensidad del pico se indican las posiciones angulares que le corresponden a la fase NiAl. La composición final de estas aleaciones determinadas por EDS son mostradas en la tabla IV.2. La figura 4.1b muestra el efecto de utilizar diferentes relaciones de b/m de 3.5:1 a 6.8:1, donde la intensidad de los picos y el ensanchamiento nos dice que existe refinamiento en el tamaño de grano después de alear mecánicamente con una relación de 6.8:1.

La tabla IV.2 muestra la composición final determinada por EDS de las aleaciones producidas por aleado mecánico con diferentes contenidos de Ni y fases identificadas por DRX.

Tabla IV.2. Resultados del los polvos aleados mecánicamente por EDS.

Composición inicial	Fases detectadas por DRX	Composición final por EDS
Al ₅₆ Ni ₄₄	NiAl	Al = 57 Ni = 43
Al ₅₀ Ni ₅₀	NiAl	Al = 52 Ni = 48
Al ₄₄ Ni ₅₆	NiAl, Ni, Al	Al = 45 Ni = 55

Por la técnica de difracción de rayos X en las aleaciones producidas (tabla IV.1) de composición Al₅₆Ni₄₄, se comprobó que la fase sólida obtenida corresponde al intermetálico NiAl con estructura cúbica tipo B2 (figura 4.2a). Se ha reportado que cuando se pulverizan mezclas de polvos elementales Al y Ni con composiciones cercanas a las equiatómicas dentro de un molino de alta energía, se obtienen formaciones de la fase NiAl como una reacción espontánea^[45,53]. Con las condiciones empleadas en nuestros experimentos la formación de la fase NiAl ocurrió dentro del contenedor. Pero fueron apreciados cambios considerables en el parámetro de red con la adición de los diferentes elementos aleantes Fe, Ga y Mo tal como se muestra en la tabla IV.3.

Tabla IV.3. Variación del parámetro de red y resultados de las mediciones del FWHM por DRX en la dirección <110> con los diferentes elementos aleantes.

Composición (at.%)	Parámetro de red (Å)	FWHM
Al ₅₆ Ni ₄₄	2.871	0.8141
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Fe ₂	2.875	0.8237
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Fe ₄	2.875	0.8555
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Fe ₆	2.876	0.8784
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Ga ₂	2.874	0.8212
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Ga ₄	2.873	0.8231
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Ga ₆	2.873	0.8372
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Mo ₂	2.874	0.8109
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Mo ₄	2.873	0.8427
Al ₅₆ Ni ₄₄ +Mo ₆	2.874	0.8812

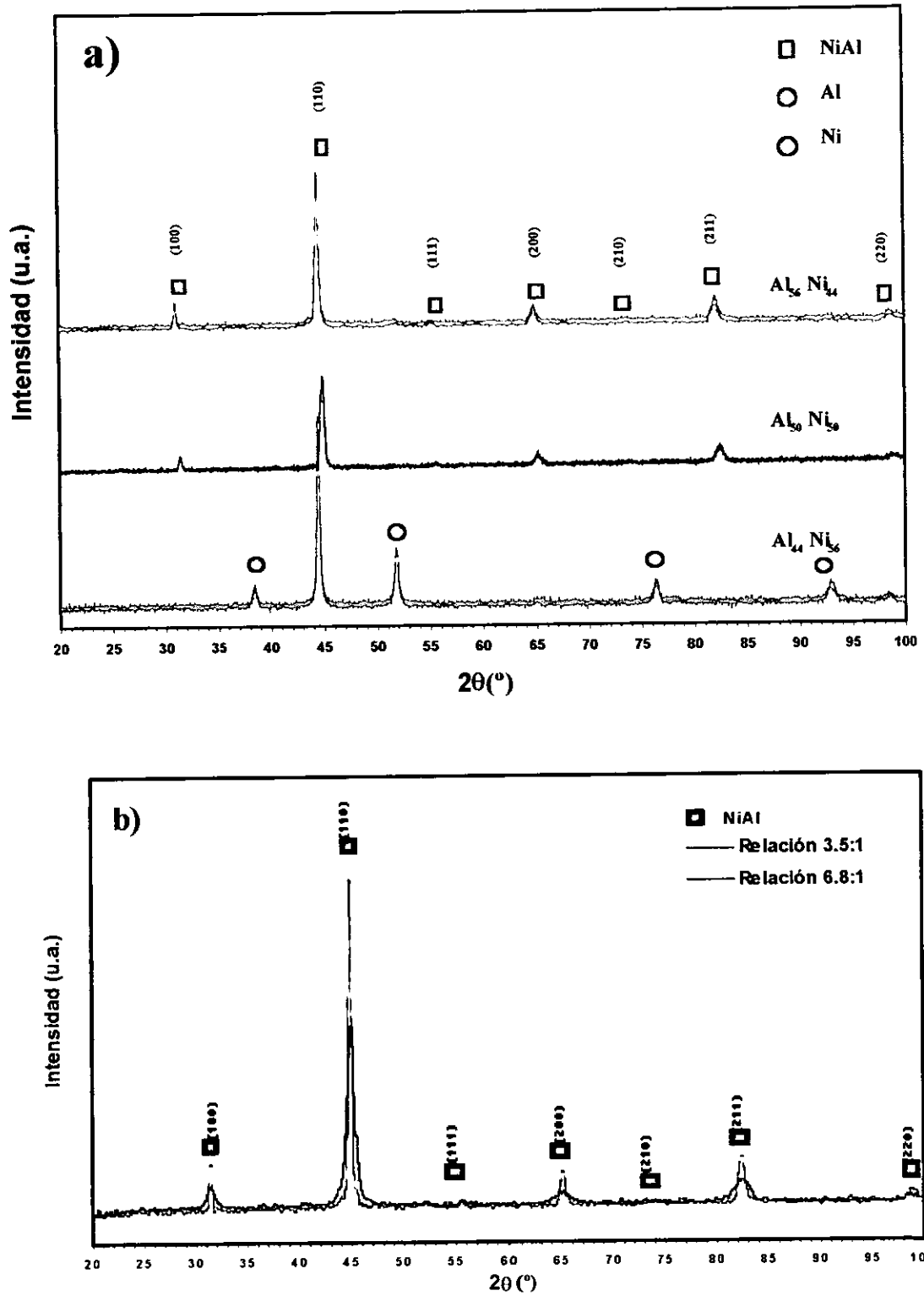


Figura 4.1. Difracción de rayos X, (a) Polvos con composiciones de 44, 50 y 56 %at. de Ni aleados mecánicamente, b) Diferentes relaciones para el proceso de aleado mecánico.

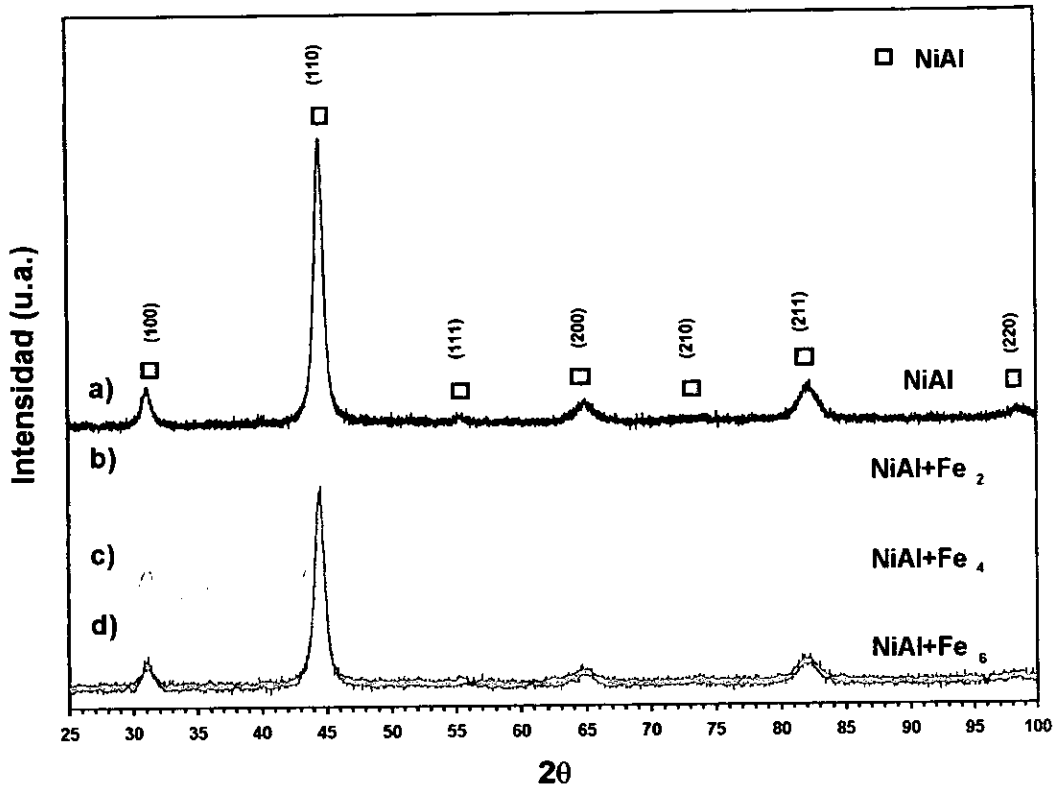


Figura 4.2. Difracción de rayos X de los polvos: (a) intermetálico NiAl, b c, y (d) NiAl con diferentes contenidos de Fe.

Cuando se adiciona Fe (figura 4.2b, c y d) al NiAl, se puede observar un incremento en el parámetro de red (tabla IV.3), este elemento se encuentra en solución sólida con el NiAl. El incremento en el parámetro de red puede ser explicado en función de la diferencia de energía de enlace del Ni-Fe y Ni-Al. Además que existe un corrimiento de los picos hacia la izquierda, lo cual refleja una expansión en la red e incrementó en el parámetro de red. Este elemento refina el tamaño de grano tal como lo muestran los resultados de las mediciones del FWHM por DRX en la dirección $\langle 110 \rangle$. Un mayor refinamiento es obtenido con 6 %at de Fe. como se observa en la tabla IV.3. En general los elementos Fe, Ga y Mo están en solución sólida con el NiAl.

En el caso de las adiciones de Ga (figura 4.3b, c y d) existe un incremento en el parámetro de red (tabla IV.3), lo que hace suponer que el Ga esta en solución con el NiAl, por lo tanto este elementos está dentro de la estructura B2. Se obtiene un mayor refinamiento con 6% at., tal como

lo muestran los resultados de las mediciones del FWHM por DRX en la dirección $\langle 110 \rangle$. Este fenómeno puede ser explicado en función de la diferencia de energía de enlace.

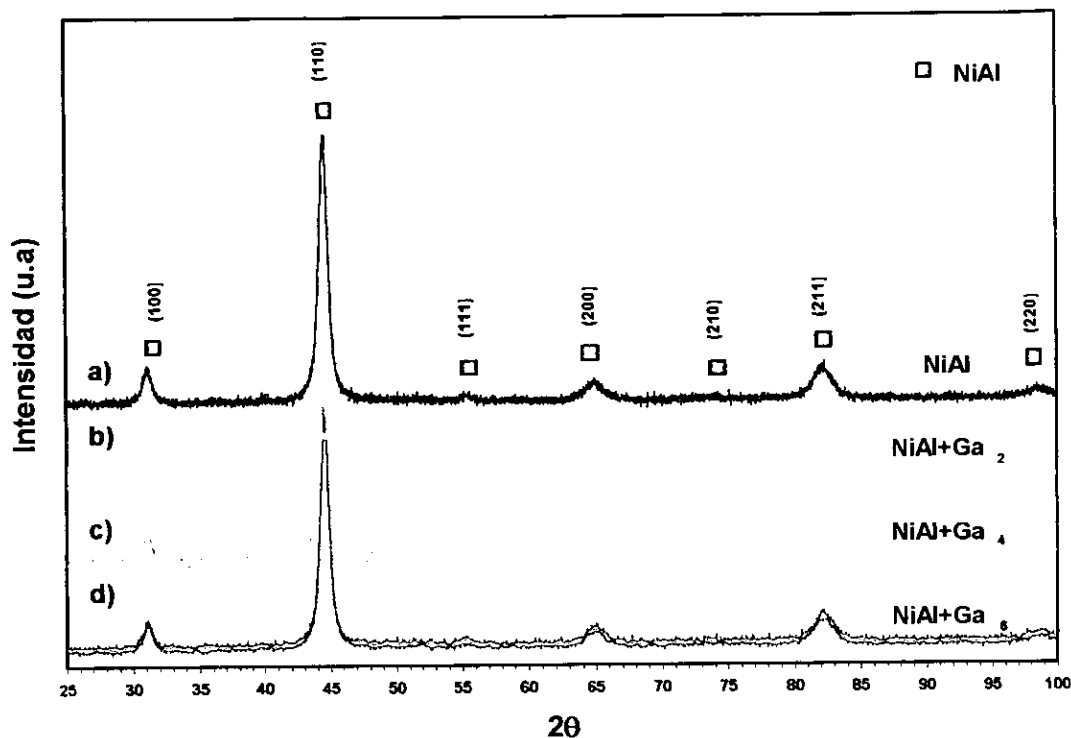


Figura 4.3. Difracción de rayos X de los polvos: (a) intermetálico NiAl, b c, y d) NiAl con diferentes contenidos de Ga.

Con adiciones de Mo (figura 4.4b, c y d) el comportamiento es similar a los elementos Fe y Ga, El Mo también está en solución sólida y existe un incremento en el parámetro de red en relación al NiAl (tabla IV.3). Todo lo anterior puede ser explicado desde el punto de vista de la diferencia de energías de enlace. Sin embargo, cuando incrementamos el contenido de Mo, incrementa la intensidad del pico de la formaciones de segundas fases (Mo_2C), lo cual refleja que el límite de solubilidad del Mo por aleado mecánico al intermetálico NiAl es menor al 2 %atómico. Con 6%at. de Mo existe un refinamiento en la estructura debido a que incrementa el contenido de la fase Mo_2C , fase con mayor dureza que el NiAl, durante el proceso de aleado mecánico esta fase se fractura y va refinando la estructura cristalina B2, como se muestra en la tabla IV.3.

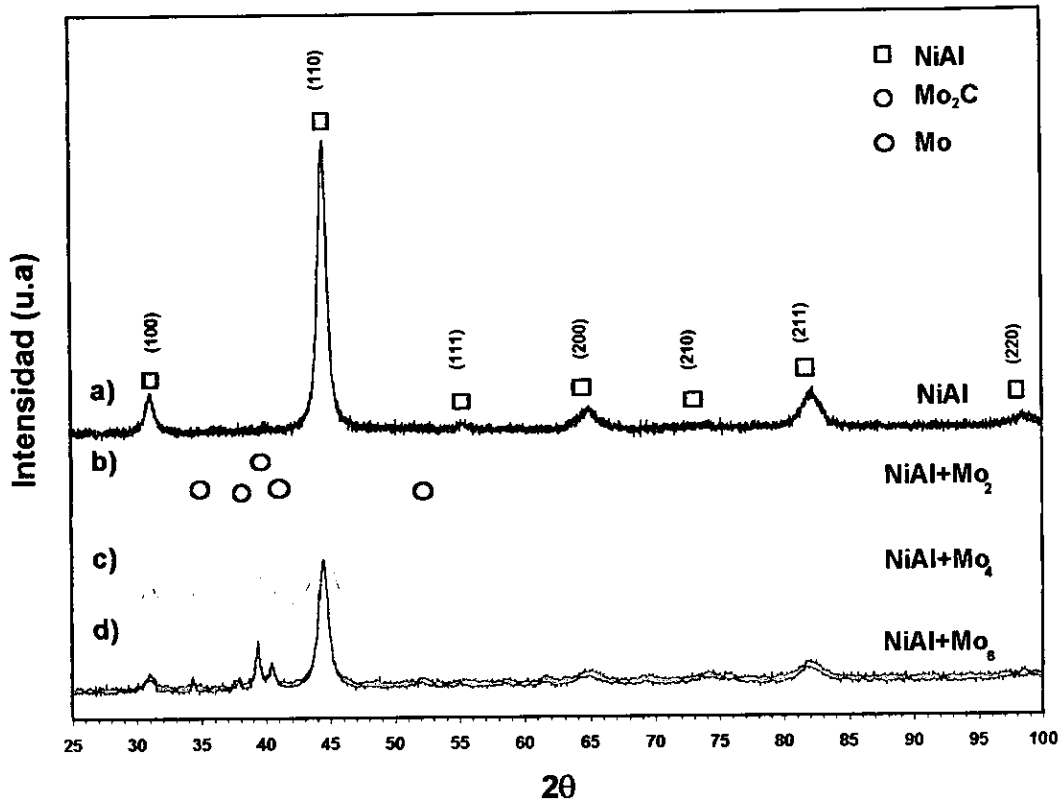


Figura 4.4. Difracción de rayos X de los polvos (a) intermetálico NiAl, b, c y d) NiAl con diferentes contenidos de Mo.

Cuando se realizan adiciones o mezclas de dos elementos aleantes al intermetálico NiAl (tabla III.2), se observa que en el caso de adiciones de Fe y Mo, estos elementos entran en solución sólida y forman segundas fases (figura 4.5a y b). La figura 4.5 muestra las aleaciones fabricadas con composición mostradas en la tabla III.2. Cuando se incrementa el contenido de Fe y Mo tiende a desaparecer la estructura cristalina B2 y forma algunos picos de NiAl, Mo y Ni. Posiblemente se excede el límite de solubilidad con el NiAl por aleado mecánico como muestra la figura 4.5b y d. Un comportamiento similar es observado para adiciones binarias de Fe-Ga y Mo-Ga al NiAl. La tabla IV.4 muestra en forma resumida las fases encontradas con estas adiciones por aleado mecánico.

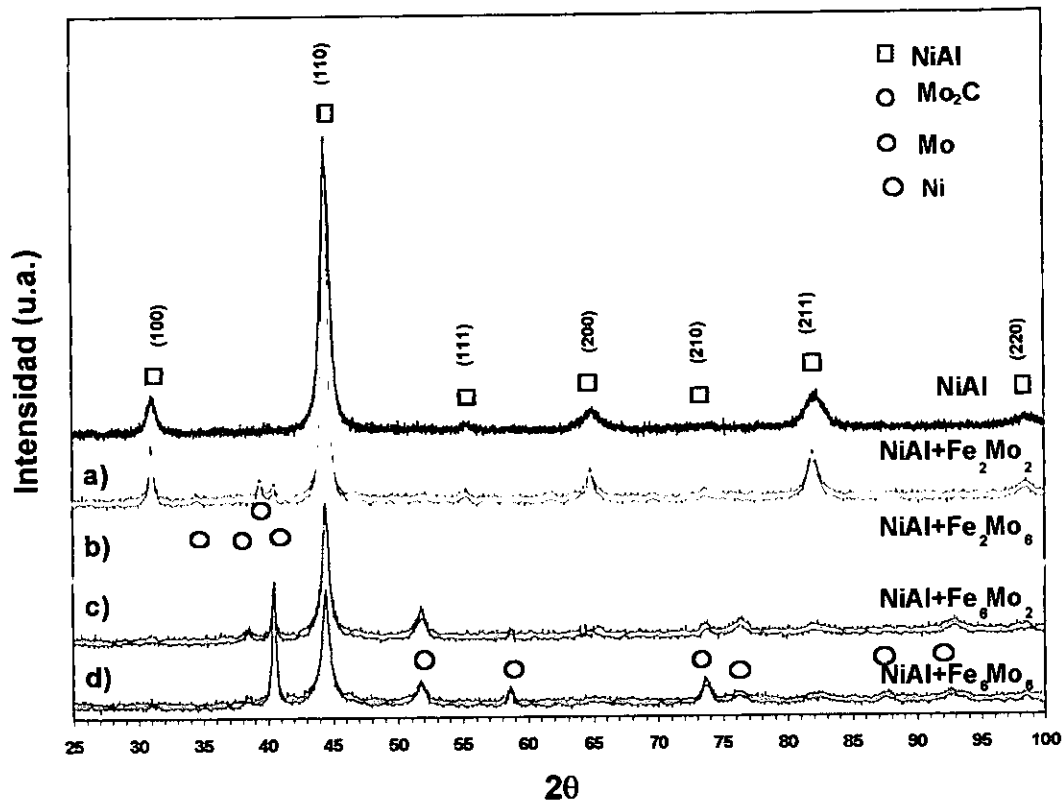


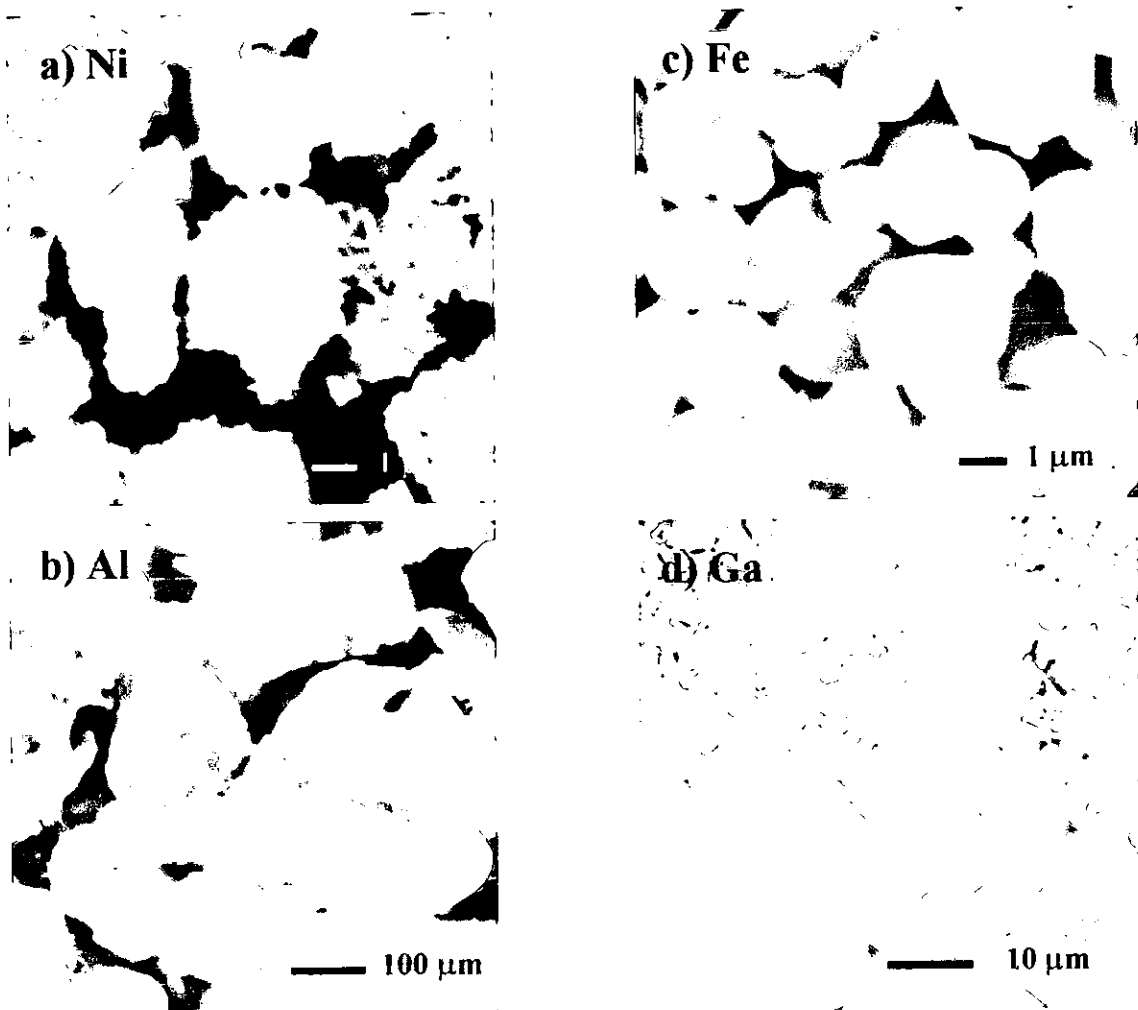
Figura 4.5. Difracción de rayos X de los polvos aleados mecánicamente con adiciones de Fe y Mo.

Tabla IV.4. Fases encontradas por difracción de rayos X después del proceso de aleado mecánico con combinaciones de elementos aleantes.

Composición (%atómico)	Fases encontradas por DRX
NiAl ₄₂ +Fe ₂ Ga ₂	NiAl
NiAl ₄₀ +Fe ₂ Ga ₆	NiAl, Ni, Al, Al ₃ Ni
NiAl ₄₀ +Fe ₆ Ga ₂	NiAl, Al
NiAl ₃₉ +Fe ₆ Ga ₆	NiAl, Ni, Al
NiAl ₄₂ +Fe ₂ Mo ₂	NiAl, Mo ₂ C, Mo
NiAl ₄₀ +Fe ₂ Mo ₆	NiAl, Mo ₂ C, Mo
NiAl ₄₀ +Fe ₆ Mo ₂	NiAl, Mo, Ni
NiAl ₃₉ +Fe ₆ Mo ₆	NiAl, Mo, Ni
NiAl ₄₂ +Mo ₂ Ga ₂	NiAl, Mo, Al, Ni
NiAl ₄₀ +Mo ₂ Ga ₆	NiAl, Mo, Al, Al ₃ Ni
NiAl ₄₀ +Mo ₆ Ga ₂	NiAl, Mo, Al, Al ₃ Ni
NiAl ₃₉ +Mo ₆ Ga ₆	NiAl, Mo, Al, Al ₃ Ni

4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

Imágenes de microscopia electrónica de barrido de los polvos antes del AM (Ni, Al, Fe, Ga y Mo) son mostrados en la figura 4.6, donde se observa la morfología y tamaño de los polvos. Como observamos la morfología de las partículas es irregular. La Fig. 4.6a muestra partículas en forma granular del Ni, la Fig. 4.6b muestra partículas globulares o redondas del Al, la Fig. 4.6c muestra partículas en forma redonda del Fe, la Fig. 4.6d muestra partículas en forma aglomeradas del Ga y finalmente la Fig. 4.6e son partículas de forma redonda interconectadas de Mo. Las formas dependen del procedimiento en que se producen los polvos. El tamaño de los polvos es relativamente grande como se observan en las figuras.



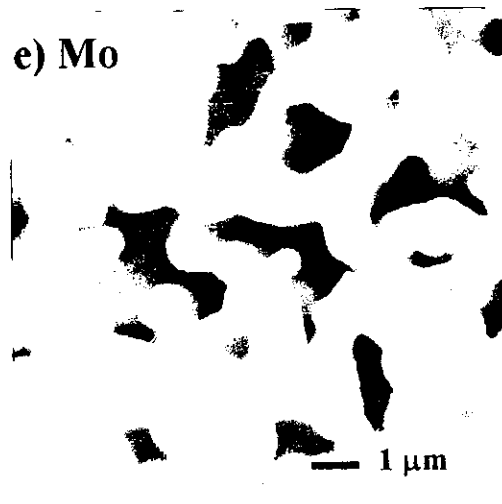


Figura 4.6. Imágenes de electrones secundarios de polvos elementales de (a) Ni, (b) Al, (c) Fe, (d) Ga y (e) Mo antes del AM obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

La figura 4.7 muestra una imagen de los polvos de $\text{Ni}_{44}\text{Al}_{56}$ obtenida por MEB, donde se observa que la mayoría de los polvos tienen un tamaño de 3 µm aproximadamente, pero existen también aglomeraciones de polvos con un tamaño arriba de 9 µm. En la composición nominal de esta aleación no se observó variación alguna (contaminación), esto fue detectado por los análisis realizados en los diferentes puntos de la muestra por EDS.

La figura 4.8 muestra el análisis químico realizado a los polvos NiAl sin adiciones aleantes (figura 4.7) donde se observan picos de Ni y Al con una relación equiatómica NiAl, el pico de carbón detectado podría provenir del metanol empleado como agente de control del proceso de aleado mecánico, el pico de oxígeno podría ser resultado de la oxidación superficial de los polvos ocurrida durante su exposición a la atmósfera.

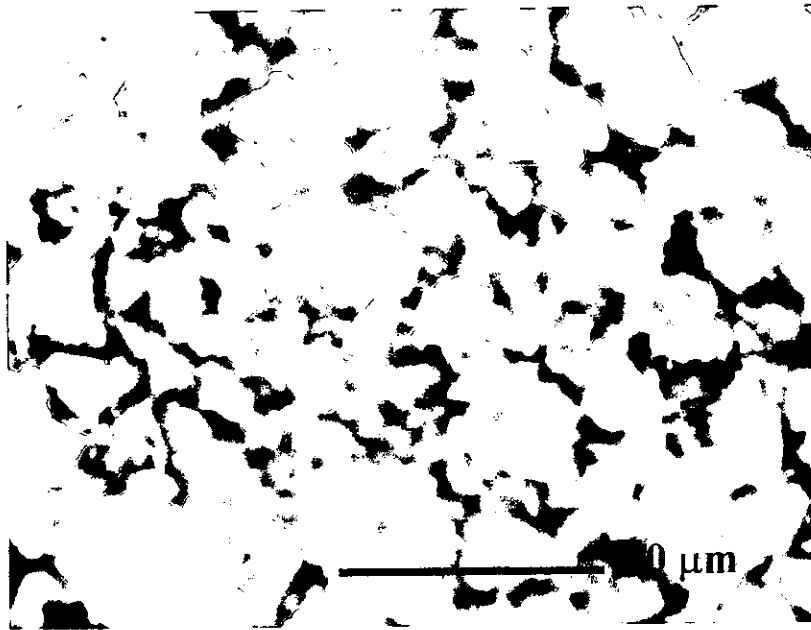


Figura 4.7. Micrografía de los polvos $Ni_{44}Al_{56}$ sin elementos aleantes obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB).

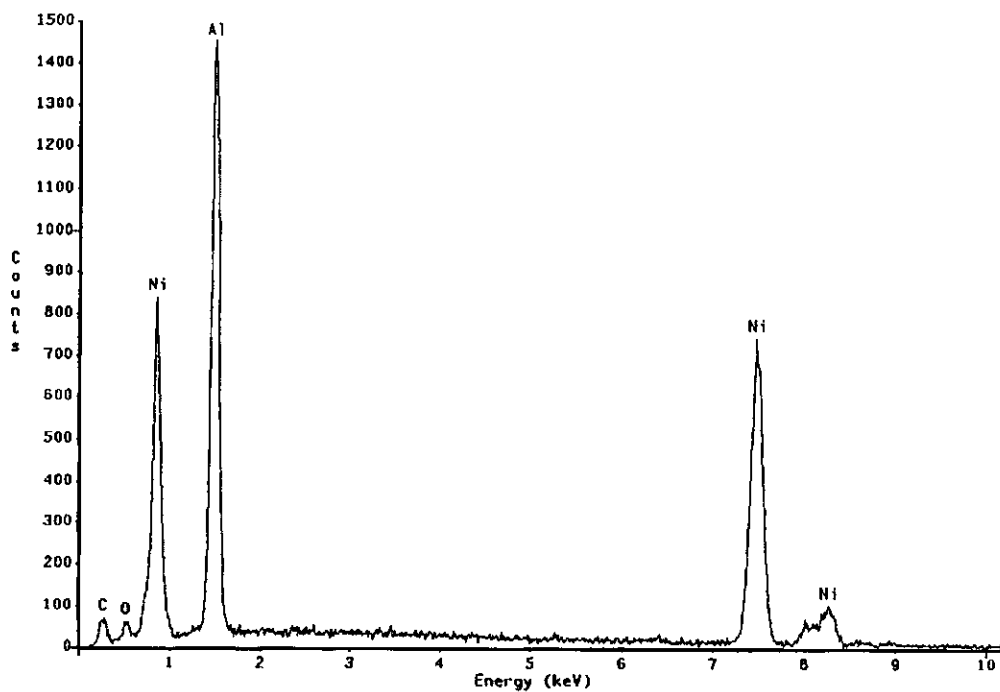


Figura 4.8. Análisis químico de los polvos $Ni_{44}Al_{56}$ sin elementos aleantes.

En el caso de las adiciones de los elementos aleantes Fe, Ga y Mo y sus mezclas no fue posible observar a detalle por microscopía electrónica de barrido donde se encontraban estos elementos, debido en parte al tamaño de grano final después del proceso de aleado mecánico. Sin embargo mapeos elementales de rayos-X muestran que se encuentran totalmente distribuidos en toda la muestra. Asimismo con análisis EDS se determinó la composición final después del AM para cada aleación. La figura 4.9 muestra una imagen del efecto de las adiciones de Fe (6%at.) sobre la composición de los polvos $Ni_{44}Al_{56}$. Se observa en la microestructura que se tienen tamaños de grano menores a $1\mu m$ y no se observan tantas aglomeraciones como en las muestras sin adiciones (figura 4.7), lo cual corrobora que existe refinamiento en el tamaño de grano. Estas observaciones concuerdan con los resultados obtenidos por estudios de difracción de rayos-X (tabla IV.3).

La figura 4.10 muestra el análisis químico realizado a la aleación $AlNi+6\%at.$ de Fe donde se observa un pico de Fe que corresponde a la cantidad adicionada. Además este elemento se encuentra totalmente distribuido en todos los polvos de NiAl de acuerdo a los mapeos realizados, esto concuerda con los estudios de DRX (figura 4.2) la cual refleja que este elemento entra en solución sólida con la fase intermetálica NiAl. Un comportamiento similar es observado con las diferentes adiciones al NiAl (tabla III.2).

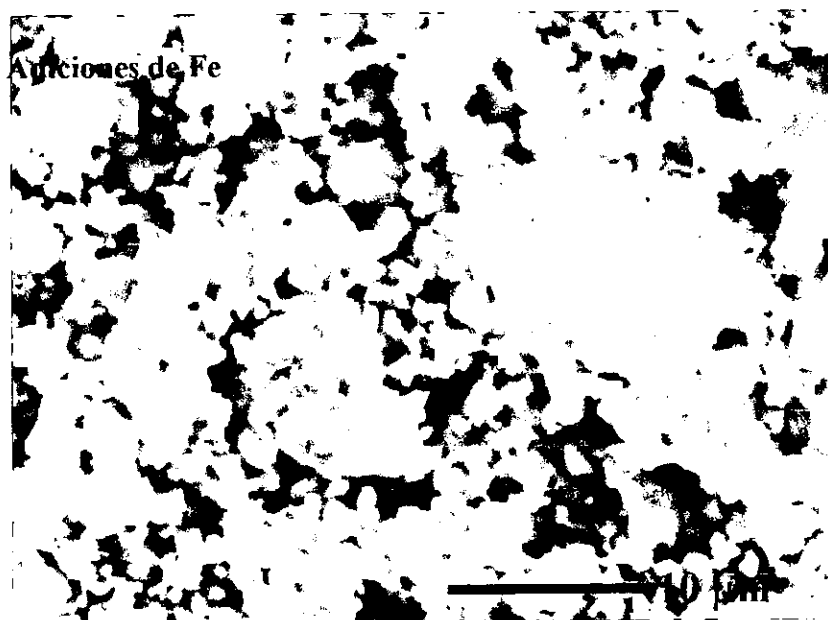


Figura 4.9. Micrografía de los polvos NiAl con adiciones del 6 %at. de Fe obtenida por MEB.

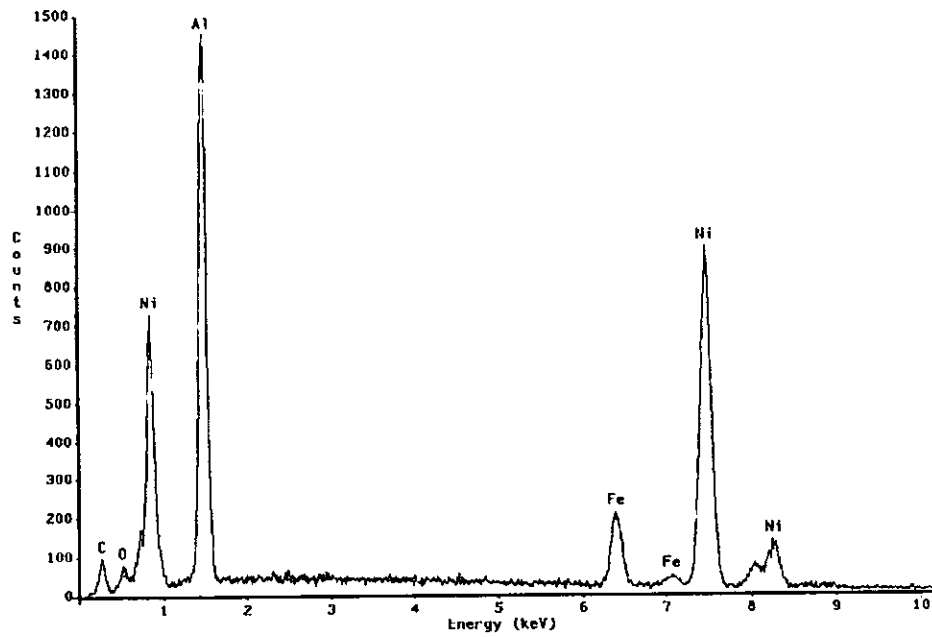


Figura 4.10. Análisis químico de los polvos $Ni_{44}Al_{56}$ con adiciones de 6% at. de Fe.

4.1.3. Microscopia Electrónica de Transmisión.

Los resultados que se muestran a continuación corresponden a la caracterización de los polvos por medio de microscopia electrónica de transmisión. Se muestran los patrones de difracción indexados, imágenes de campo obscuro y claro, para apreciar el tamaño y distribución del tamaño de grano y el efecto de las adiciones de los elementos aleantes.

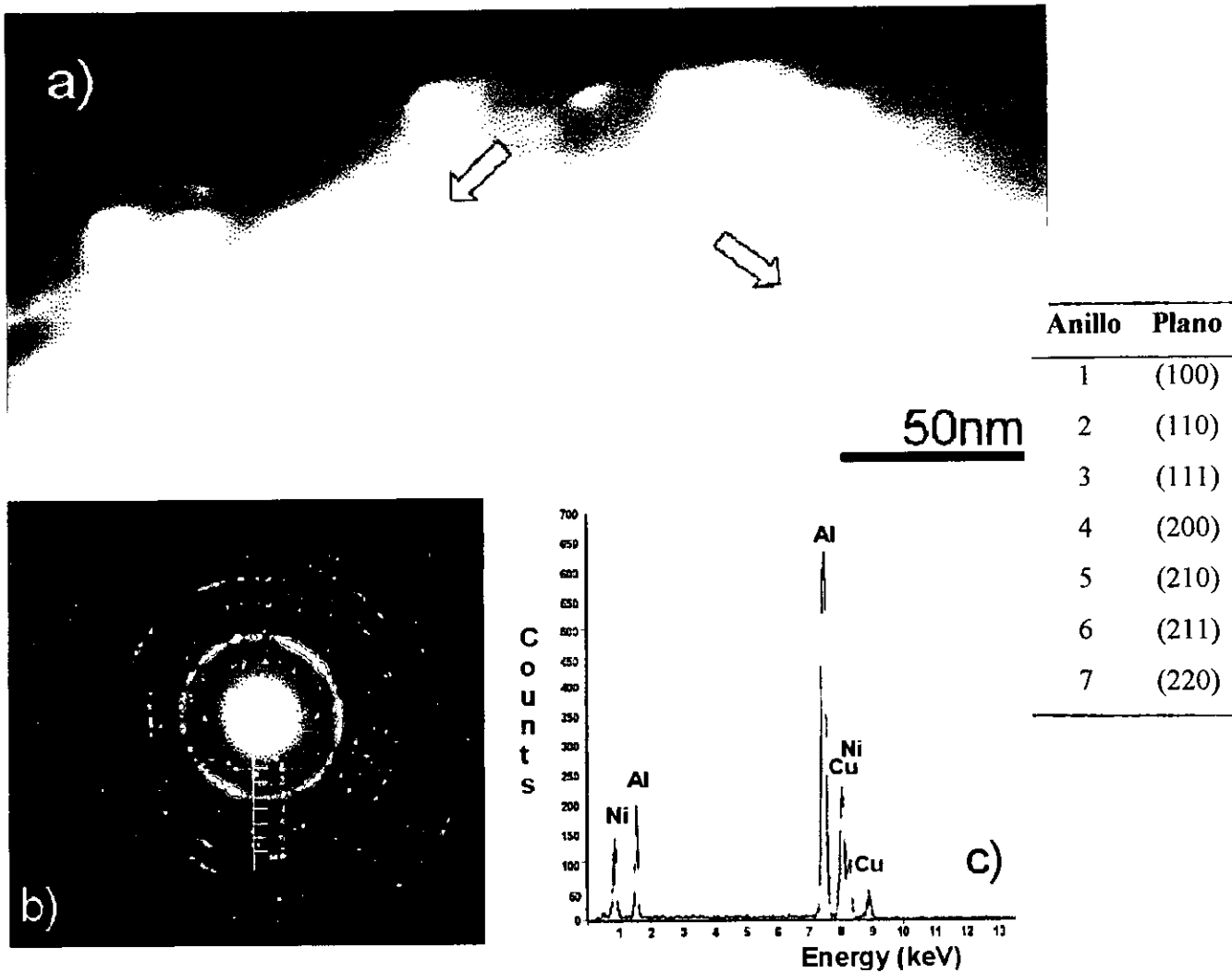


Figura 4.11. (a) Imagen de campo obscuro de los polvos $Ni_{44}Al_{56}$ después del proceso de aleado mecánico, (b) Patrón de difracción de la región a), mostrando la presencia de la fase B2 NiAl, (c) Composición química donde el Ni y Al están presentes.

La figura 4.11a muestra la imagen de campo oscuro de los polvos $\text{Ni}_{44}\text{Al}_{56}$ después del proceso de aleado mecánico, donde se observa claramente tamaños de partículas nanométricas (20-50nm). La figura 4.11b muestra el patrón de difracción obtenido de la región mostrada en la figura 4.11a. Este patrón muestra las reflexiones en anillos como consecuencia del tamaño de grano tan pequeño y evidencia que el material es policristalino. El patrón de difracción corresponde únicamente al compuesto intermetálico NiAl, con una estructura cristalina B2. Los valores de los radios medidos sobre el patrón de difracción traducidos a distancias interplanares corresponden a los obtenidos por DRX (figura 4.1). La figura 4.11c muestra los elementos presentes en la fase NiAl (fig. 4.11a) donde el níquel y aluminio están presentes. Además existe la presencia de Cobre en el espectro de rayos-X, sin embargo esta señal es de la rejilla de Cobre donde fueron depositados los polvos para ser analizados por MET.

La figura 4.12. muestra imágenes de MET de la aleación NiAl+2%at. Fe aleados mecánicamente. El tamaño de grano está en el rango nanométrico (15-20nm) y son más pequeños que los obtenidos en la aleación de NiAl. El patrón de difracción (fig. 4.12b) muestra un material policristalino con la presencia de los elementos mostrados en la figura 4.12c. Además de los picos de Ni, Al y Cu, existe también un pequeño pico de Fe. Comportamiento similar es obtenido con 6%at. de Fe. La figura 4.13 muestra imágenes de la aleación NiAl+6%at. Ga después del proceso de aleado mecánico. Una imagen general de alta resolución de la aleación 5 (tabla III.2) es mostrada en la figura 4.13a. Esta imagen muestra la naturaleza de cristales nanométricos en el rango menor a 20 nm. En la figura 4.13c. observamos una imagen de alta resolución de una de las partículas nanométricas, donde la distancia interplanar puede ser observada. La figura 4.13d muestra la presencia de los elementos de esta aleación, donde un pequeño pico de Ga está presente.

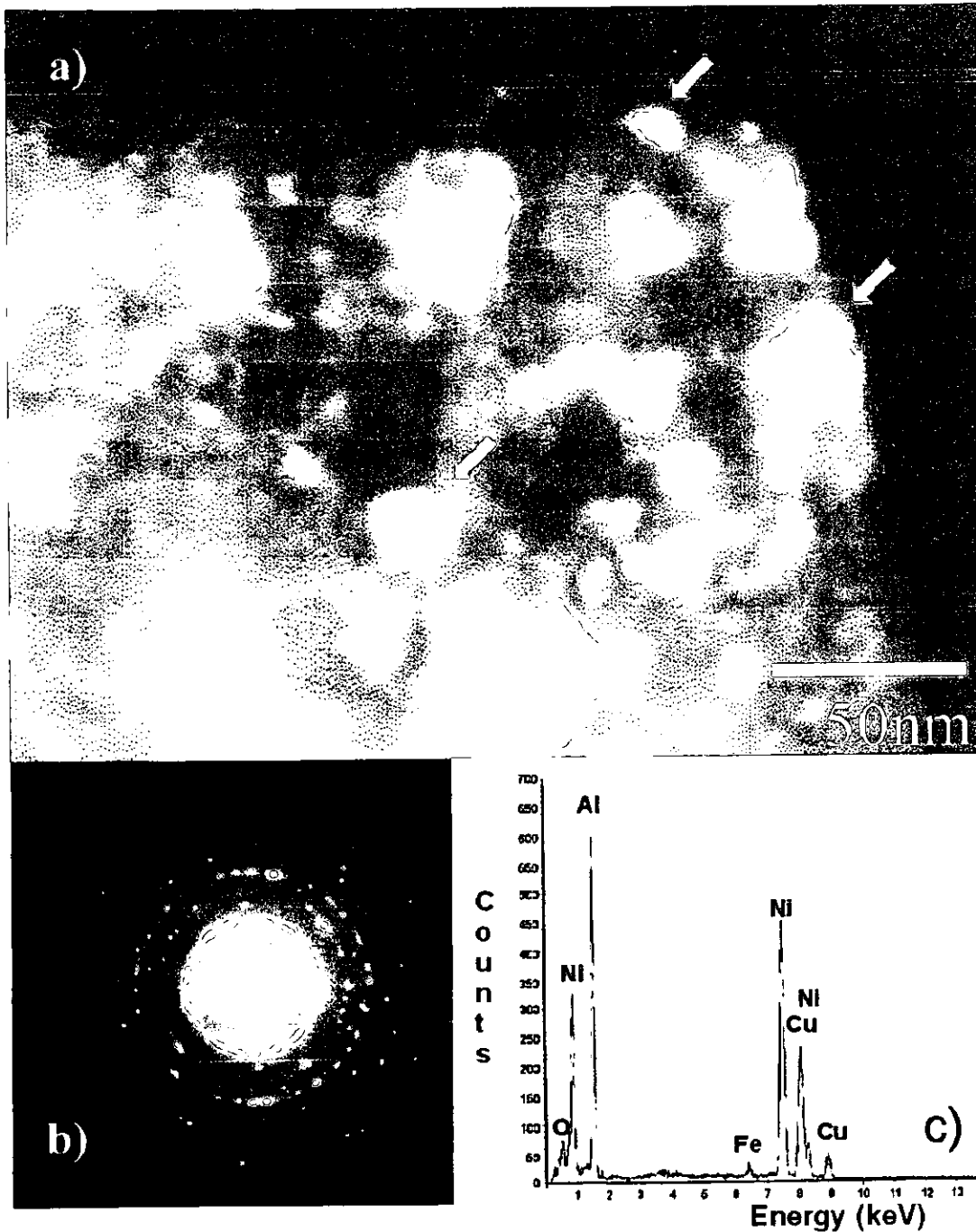


Figura 4.12. (a) Imagen de campo oscuro de la aleación NiAl + 2%at. Fe después del proceso de aleado mecánico. El tamaño de grano está en el rango nanométrico (15-20nm). (b) Patrón de difracción de la región (a), muestra un material policristalino. (c) Espectro de composición química donde las señales de Ni, Al y Fe están presentes.

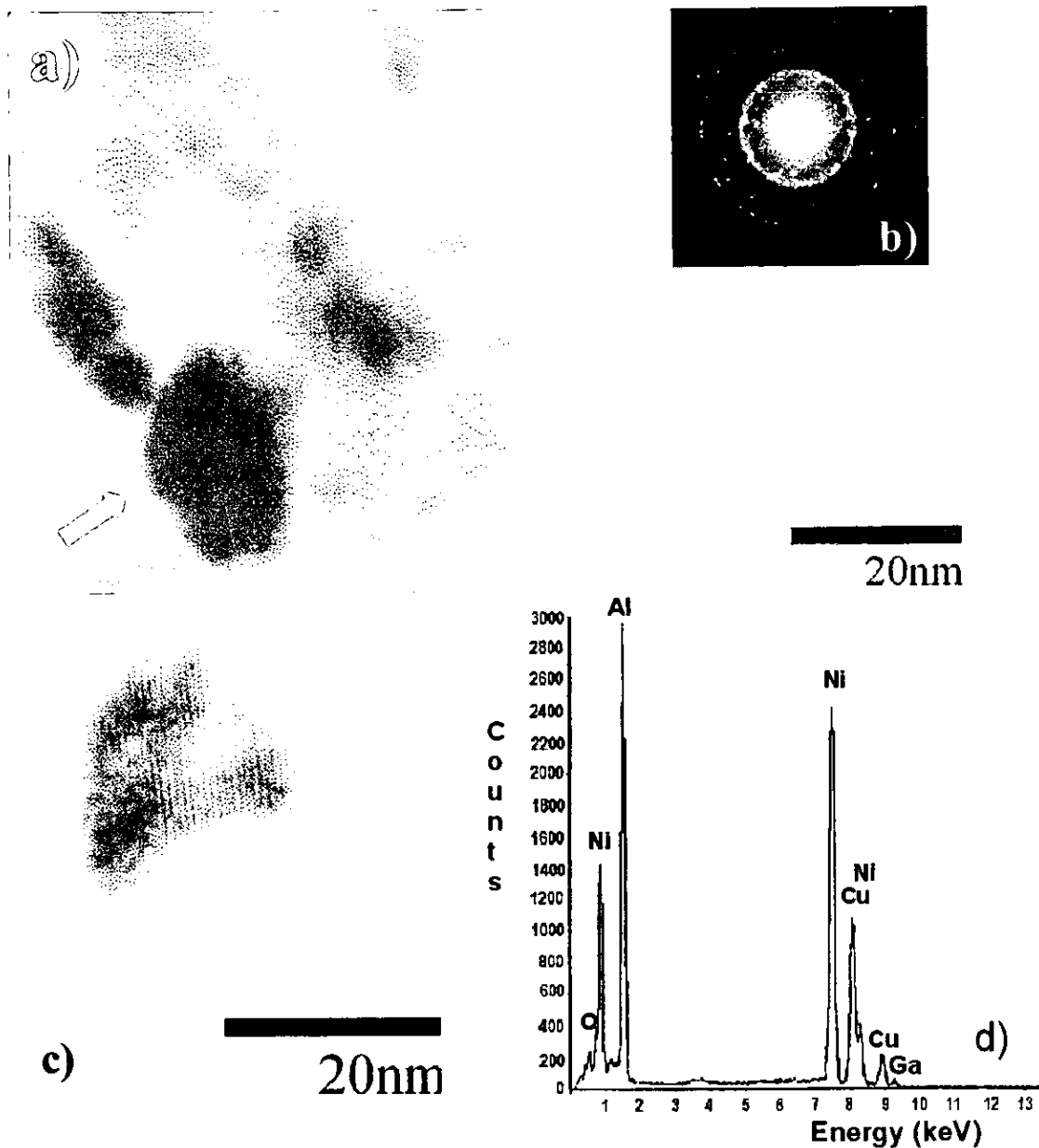


Figura 4.13. (a) Imagen de alta resolución de la aleación NiAl + 6%at. Ga después del proceso de aleado mecánico. (b) Patrón de difracción de la región (a), en donde se muestra un material policristalino. (c) Imagen de alta resolución de una de las partículas nanométricas. (d) Composición química de la aleación.

Las adiciones de Mo tienden ligeramente a refinar el tamaño de grano de la aleación 1 (tabla III.2). Los tamaños de grano existen en el rango de 20nm, en comparación con la aleación

$\text{Ni}_{44}\text{Al}_{56}$, donde los tamaños de granos son entre 20 a 50nm. Este efecto es mostrado en la figura 4.14, donde los resultados de la aleación $\text{NiAl}+6\% \text{at. Mo}$ son observados. Una imagen de campo claro es mostrada en la figura 4.14a. La naturaleza de los cristales pueden ser observados claramente. El patrón de difracción mostrado en la figura 4.14b indica que los polvos son de naturaleza policristalina. En el espectro observamos la presencia de Ni, Al y Mo. Se obtienen resultados similares con adiciones del 2at% de Mo.

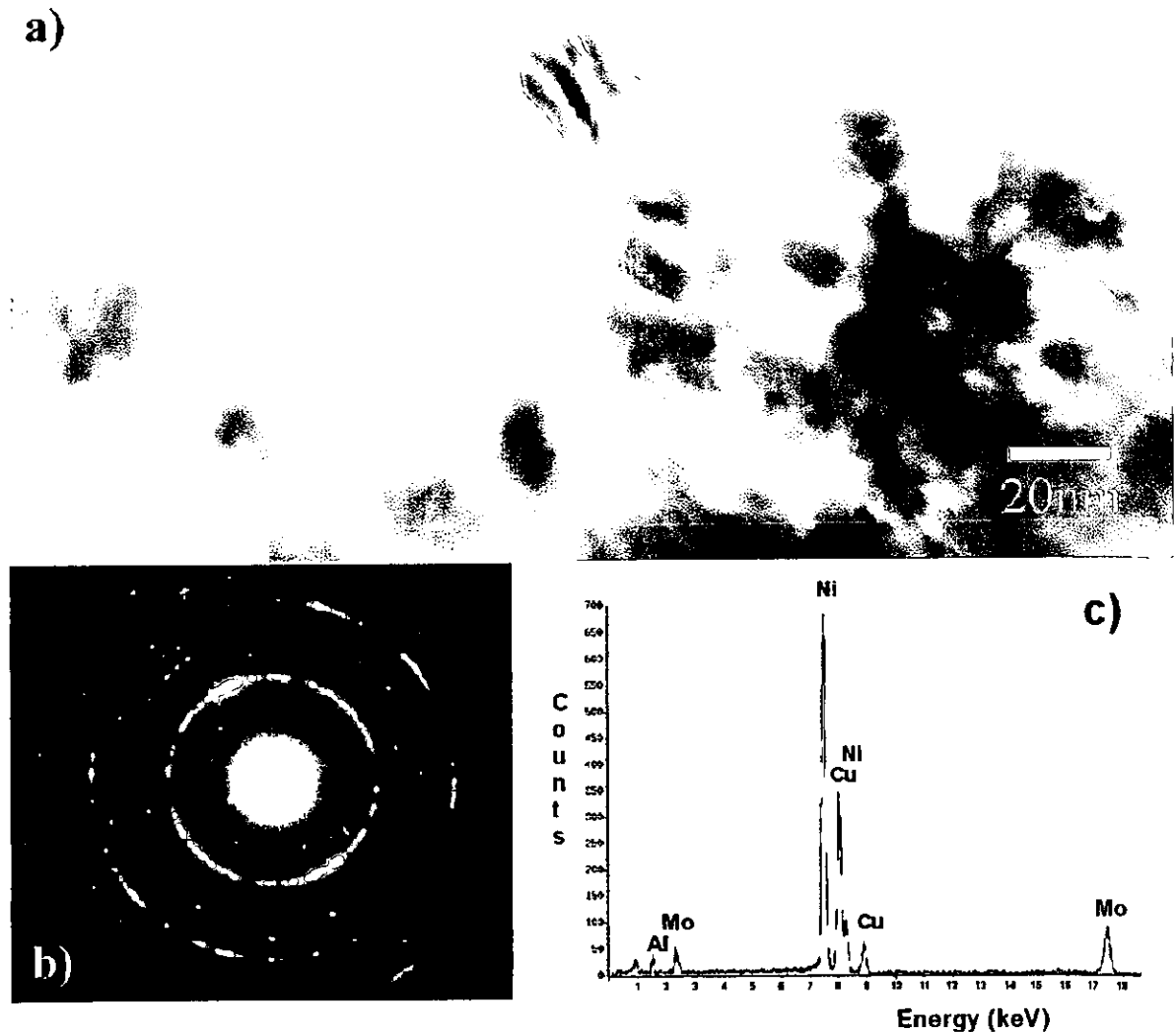


Figura 4.14. (a) Imagen de alta resolución de la aleación $\text{NiAl} + 6\% \text{at. Mo}$ después del proceso de aleado mecánico. (b) Patrón de difracción de la región (a), mostrando un material policristalino. (c) Composición química de la aleación.

4.2. Aleaciones Sinterizadas por Prensado en Caliente.

Para determinar la temperatura adecuada para el prensado en caliente de los polvos AM se efectuaron pruebas preliminares a los polvos AM sin adiciones como se muestra en la figura 4.15, donde se observa la densidad en función de la temperatura y tiempo de sinterización. Es claro que el nivel de densificación incrementa con el incremento de la temperatura. Niveles del 95% de densificación son obtenidos a la temperatura de sinterización de 1500°C por 60 minutos. Un comportamiento similar es observado con los valores de dureza, al lograr mayor densificación, se obtiene mayor dureza tal como se muestra la figura 4.16.

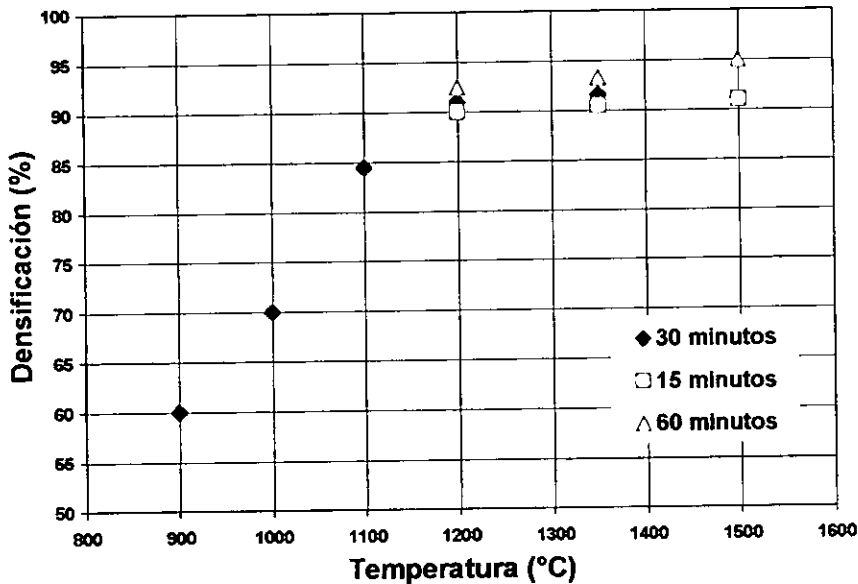


Figura 4.15. Densificación en función de la temperatura y tiempo de sinterización.

El tamaño de los pequeños cristales de los polvos AM incrementa con el tiempo y temperatura de sinterización, esto se determinará en base a estudios de DRX por el método de Scherrer (figura 4.17). Además se observa que a la temperatura de 1200°C por 30 minutos se alcanza el mismo tamaño de cristal comparado con la temperatura de sinterización de 1500°C por 15 minutos como se puede observar en la figura 4.18. En el presente trabajo se seleccionaron diferentes variables para obtener los mejores resultados y en base a estos resultados preliminares se determinó el

efecto de la sinterización a las dos temperaturas de 1200°C / 30 minutos y 1500°C / 15 minutos con las adición a los polvos NiAl AM (tabla III.2).

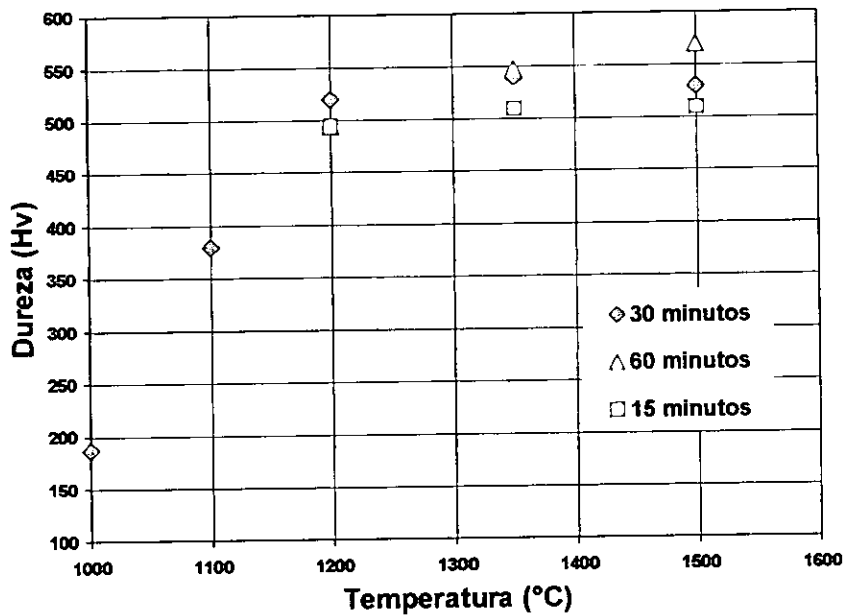


Figura 4.16. Efecto de la temperatura y tiempo de sinterización en la dureza del material.

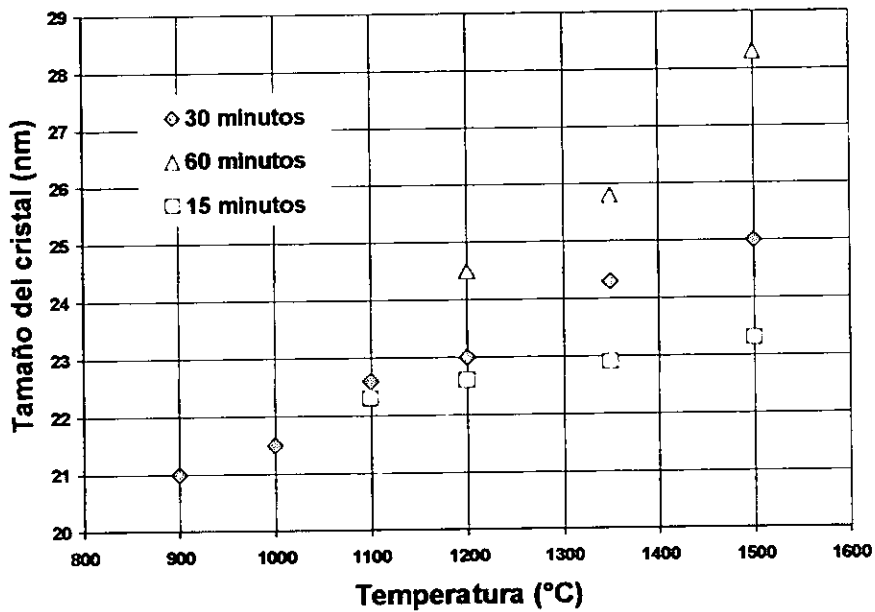


Figura 4.17. Efecto de la temperatura de sinterización sobre el tamaño del cristal después del prensado en caliente.

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos intermetálicos NiAl (figura 4.18) cambian después del prensado en caliente como se observa en la intensidad del pico en la dirección $\langle 110 \rangle$ de la estructura cristalina B2 del NiAl. Para los polvos NiAl aleados mecánicamente se obtienen tamaños de grano de 11 nm y para los mismos polvos, pero después del sinterizado, el tamaño de grano es 22nm, esto determinado por la ecuación de Scherrer.

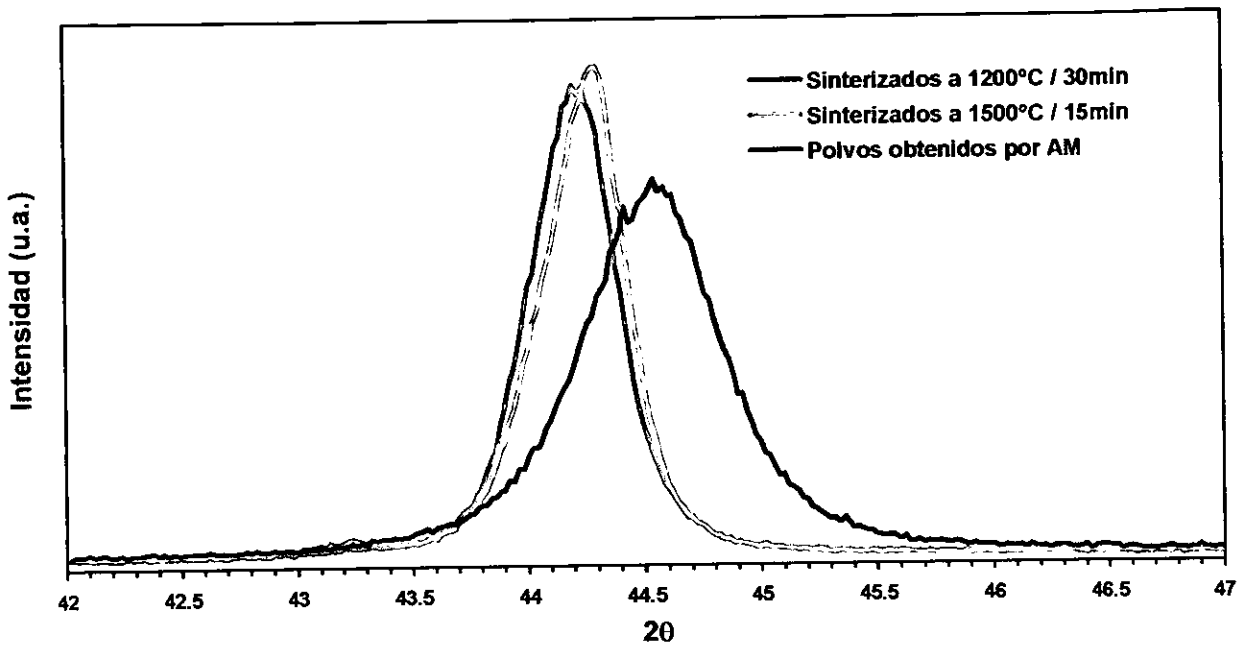


Figura 4.18. Difracción de rayos X de las condiciones óptimas para el prensado en caliente.

4.2.1. Determinación de la Densidad.

La tabla IV. 5 presenta las dos temperaturas de sinterización y resultados obtenidos de las mediciones de densidad, tamaño del cristal y dureza. La densidad de las aleaciones sinterizadas se determinó aplicando el método de Arquímedes por medio de las expresiones matemáticas mostradas en el capítulo III (3.4). Estos resultados muestran que los valores de densificación incrementan con las diferentes adiciones al intermetálico NiAl.

De los resultados de la tabla IV.5 se puede observar que la densidad de las muestras sinterizadas a 1200°C por 30 minutos están entre el rango de 91 a 98% y son mayores a los obtenidos a la temperatura de 1500°C por 15 minutos (90-95%). Esto está relacionado con los elementos aleantes que ocasionan formaciones de fases a mayor temperatura y el tamaño de grano que incrementa con la temperatura de sinterización. Para determinar la densificación de las aleaciones fabricadas (tabla III.2) se usó el valor de densidad del NiAl de 5.85 g/cm³^[11,12], que es el valor de densidad para el NiAl de composición estequiométrica.

4.2.2. Mediciones de Dureza.

La tabla IV.5 muestra las mediciones de dureza realizadas en las muestras sinterizadas. Todos los valores de dureza registrados son superiores a 443 Hv para las muestras sinterizadas a 1500°C y de 520 a 684 Hv para las sinterizadas a 1200°C. Estos valores resultan superiores a los obtenidos en muestras producidas por métodos convencionales y AM. En las mediciones efectuadas se observa que la mayor dureza obtenida con los diferentes elementos aleantes es la aleación NiAl+2%at.Ga6%at.Mo (684Hv) a una temperatura de 1200°C por 30 minutos, lo cual se debe a la formación del carburo de molibdeno (Mo₂C) determinada por DRX y la densificación obtenida después del sinterizado. Durante los ensayos de dureza, no se observaron grietas en las aristas de las indentaciones.

4.2.3. Determinación del Tamaño del Cristal por Medio de la Ecuación de Scherrer.

La medición del tamaño de los pequeños cristales está en función de los estudios de DRX para la intensidad del pico en la dirección <110>. De la tabla IV.5 observamos que el tamaño se encuentra entre el rango de 21 a 26nm para las muestras sinterizadas a 1200°C por 30 minutos.

Un comportamiento similar es mostrado cuando se empleo la temperatura de sinterización a 1500°C por 15 minutos (23 a 28nm).

Composición	Temp. /tiempo (°C/min)	Densificación (%)	Dureza (Hv)	Tamaño del cristal (nm)
NiAl	1200/30	93	520	23
NiAl + Fe2	1200/30	92.6	545	24.05
NiAl + Fe6	1200/30	95.3	596	24.43
NiAl + Ga2	1200/30	93.1	565	24.03
NiAl + Ga6	1200/30	93.6	595	23.54
NiAl + Mo2	1200/30	93.2	592	20.72
NiAl + Mo6	1200/30	92.4	568	22.7
NiAl + Fe2Ga2	1200/30	94.4	581	24.75
NiAl + Fe2Ga6	1200/30	95.4	565	25.75
NiAl + Fe6Ga2	1200/30	93.8	537	22.15
NiAl + Fe6Ga6	1200/30	94.2	585	21.16
NiAl + Fe2Mo2	1200/30	94.2	561	26.48
NiAl + Fe2Mo6	1200/30	93.3	572	26.47
NiAl + Fe6Mo2	1200/30	96.3	610	21.41
NiAl + Fe6Mo6	1200/30	93.5	584	25.06
NiAl + Ga2Mo2	1200/30	95.1	583	25.1
NiAl + Ga2Mo6	1200/30	98.2	684	20.58
NiAl + Ga6Mo2	1200/30	96	636	23.82
NiAl + Ga6Mo6	1200/30	91.6	545	22.68
NiAl	1500/15	92.3	510	27.3
NiAl + Fe2	1500/15	92.7	500	28.04
NiAl + Fe6	1500/15	93.5	435	28.08
NiAl + Ga2	1500/15	92.8	453	24.92
NiAl + Ga6	1500/15	94.6	526	26.84
NiAl + Mo2	1500/15	91.9	520	25.44
NiAl + Mo6	1500/15	92.6	584	26.7
NiAl + Fe2Ga2	1500/15	92.8	526	23.19
NiAl + Fe2Ga6	1500/15	91.5	528	24.68
NiAl + Fe6Ga2	1500/15	93.4	533	25.47
NiAl + Fe6Ga6	1500/15	91.3	498	24.45
NiAl + Fe2Mo2	1500/15	93.8	465	24.47
NiAl + Fe2Mo6	1500/15	94.8	543	25.82
NiAl + Fe6Mo2	1500/15	91.2	524	25.2
NiAl + Fe6Mo6	1500/15	96.7	587	24.23
NiAl + Ga2Mo2	1500/15	93.2	510	26.74
NiAl + Ga2Mo6	1500/15	94.3	531	23.69
NiAl + Ga6Mo2	1500/15	91.5	521	24.83
NiAl + Ga6Mo6	1500/15	94.4	536	24.81

Tabla IV.5. Valores de densidad, dureza y mediciones del tamaño de los pequeños cristales obtenidos después del sinterizado en caliente.

4.2.4. Ensayos de Compresión.

Los resultados de los ensayos de compresión para las aleaciones de composición nominal mostradas en la tabla III.2 se presentan en las figuras 4.19, 4.20, 4.21 y 4.22.

Debido a las dimensiones de las muestras ensayadas no fue posible hacer uso de un extensómetro, entonces el desplazamiento se determinó por la sensibilidad de desplazamiento del equipo empleado. Al inicio de las curvas esfuerzo deformación no se observa una relación lineal entre el esfuerzo y deformación. Sin embargo, después de una etapa inicial, existe un segmento en las curvas donde la relación entre el esfuerzo y deformación es lineal. Asimismo las muestras NiAl y NiAl con adiciones de los elementos aleantes presentan una parte de plasticidad. Para calcular el esfuerzo de cedencia se realizó de acuerdo al método de offset al 0.2% de la deformación (estándar de la ASTM E9-89a.). Todas las probetas ensayadas se llevaron hasta la fractura a temperatura ambiente. El esfuerzo máximo lo consideramos como esfuerzo de fractura o rotura.

De la figura 4.19 observamos que las muestras sinterizadas a 1500°C por 15 minutos obtenemos valores menores de esfuerzo máximo y esfuerzo de cedencia que las muestras aleadas como se muestra en la tabla IV.6. Esto es debido a que cuando sometemos los polvos a temperaturas elevadas existe la formación de segundas fases como Al_2O_3 (figura 4.23) e incrementa el tamaño del cristal (tabla IV.5) con tamaños pequeños obtenemos mayores deformaciones. El intermetálico NiAl sin adiciones de elementos aleantes sinterizado a 1200°C por 30 minutos se obtienen deformaciones del 11.84%, con un esfuerzo máximo de 2030 MPa y un esfuerzo de cedencia de 1542 MPa y estos valores son mayor a los reportados hoy en día^[1,45,53,73] por aleado mecánico.

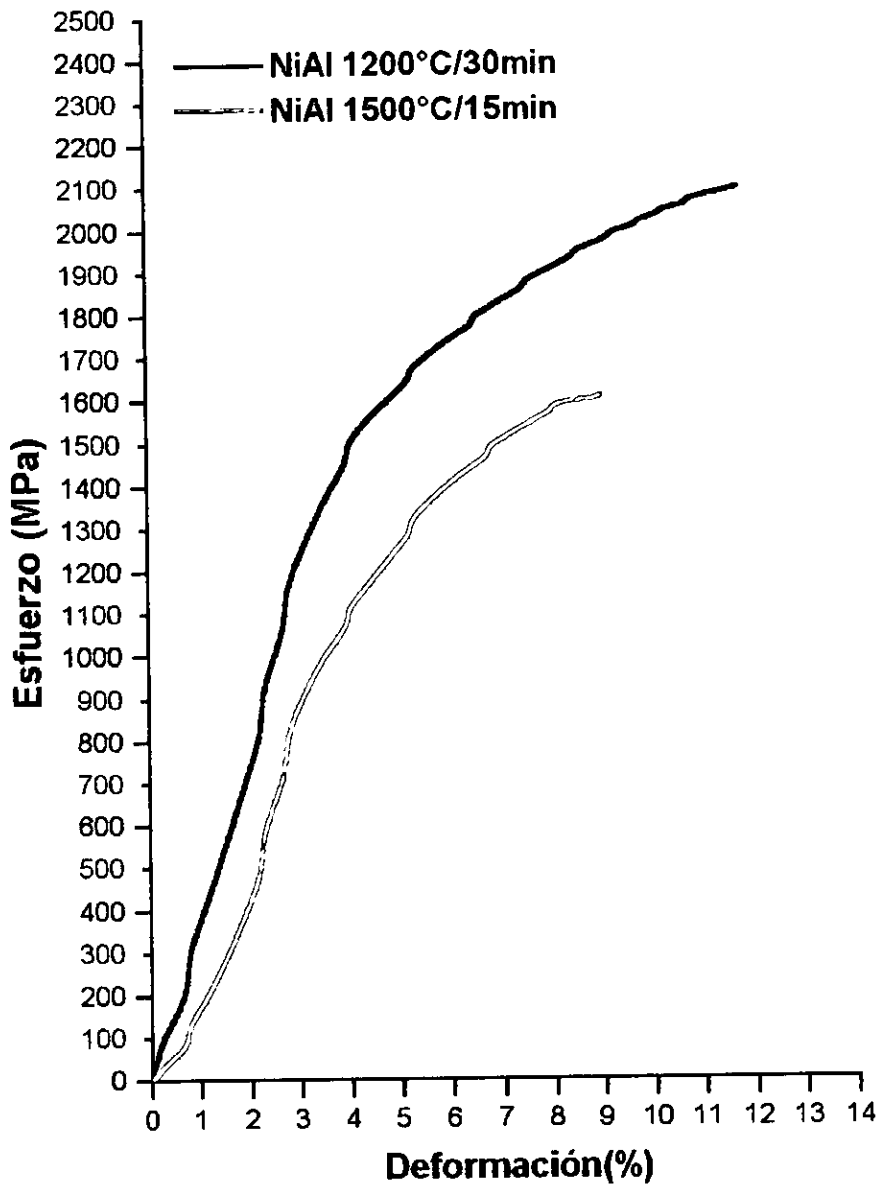


Figura 4.19. Curvas típicas de esfuerzo contra la deformación del NiAl sin adiciones aleantes a las dos temperaturas de sinterización.

Sinterizados a 1200°C por 30 minutos

En el caso de las adiciones de Fe, Ga y Mo al intermetálico NiAl las curvas de esfuerzo-deformación son mostradas en la figura 4.20, donde se observa que con adiciones de Fe se

alcanzan deformaciones del 22 % (NiAl + 6%at.Fe) valor mayor que el obtenido con NiAl sin adiciones, además que se incrementa el esfuerzo máximo y esfuerzo de cedencia como se muestra en la tabla IV.6.

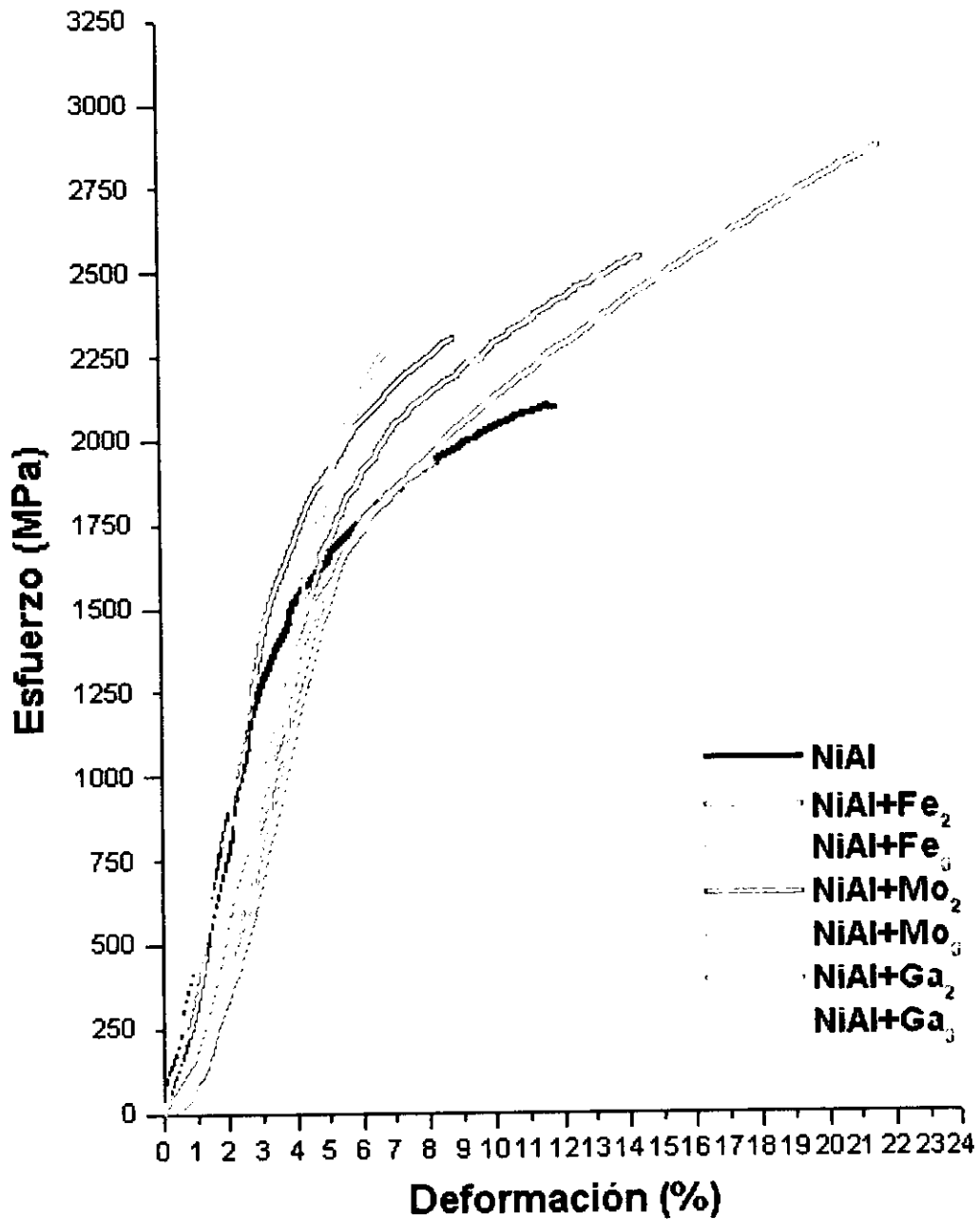


Figura 4.20. Curvas del esfuerzo contra la deformación del NiAl y NiAl con adiciones aleantes Fe, Ga y Mo sinterizados a 1200°C por 30 minutos.

De la figura 4.20 en el caso de adiciones de Mo al NiAl por AM se obtiene menor deformación plástica. Esto se atribuye a la formación de carburos de Mo (figura 4.26) lo cual origina un material muy duro pero frágil tal como lo muestran los valores de la tabla IV.6. Se obtienen deformaciones del 9.85% para adiciones de 2 %at. de Mo al NiAl y cuando se incrementa este contenido de Mo a 6%at. se alcanza una deformación de un 7.1% solamente. Un comportamiento similar es mostrado con adiciones de Ga. De acuerdo a los estudio realizados por DRX existe un refinamiento en la estructura B2 del NiAl pero no tan significativo como en el caso de adiciones de Fe (tabla IV.3).

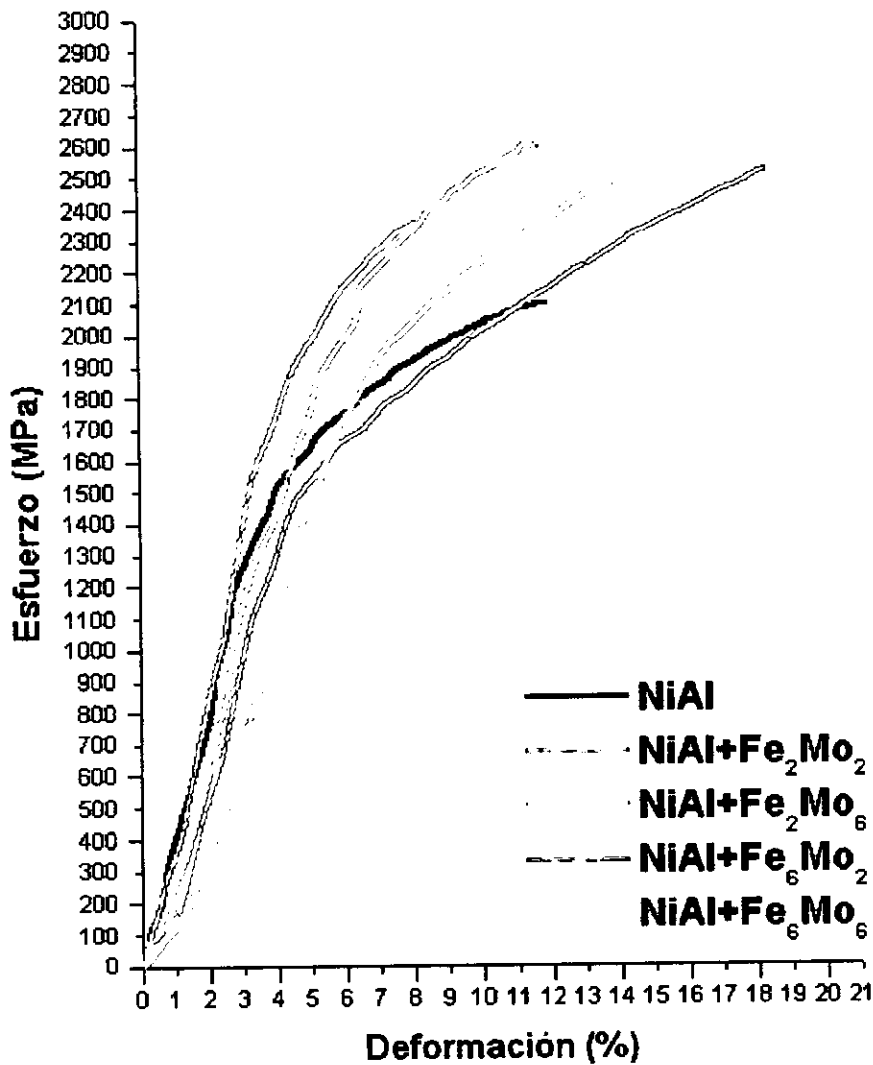


Figura 4.21. Curvas del esfuerzo contra la deformación del NiAl y NiAl con combinaciones de aleantes Fe y Mo sinterizados a 1200°C por 30 minutos.

En la figura 4.21 se muestran los resultados de la combinación de elementos aleantes Fe y Mo al intermetálico NiAl por AM con diferentes contenidos, donde se observa que se obtienen mayores deformaciones (19.15%) para la aleación NiAl + 6Fe2Mo (%at.). Esto está en función con la densificación lograda en el proceso de prensado en caliente del 96.3% y el tamaño de los pequeños cristales determinado por la ecuación de Scherrer de 21.41nm (tabla IV.5), en contraste con los valores obtenidos para las diferentes combinaciones de estos elementos aleantes. Un comportamiento similar es mostrado en el caso de las combinaciones de adiciones de Fe y Ga (figura 4.22), donde se obtienen deformaciones del 17.46% para la aleación NiAl + 6Fe2Ga (%at.). Esta deformación es mayor a la lograda para el intermetálico NiAl sin adiciones de elementos aleantes, lo cual refleja que se logran grandes deformaciones si se mezclan cantidades del 6 %at de Fe con otro elemento en bajo contenido, como 2 %at. de Mo o Ga.

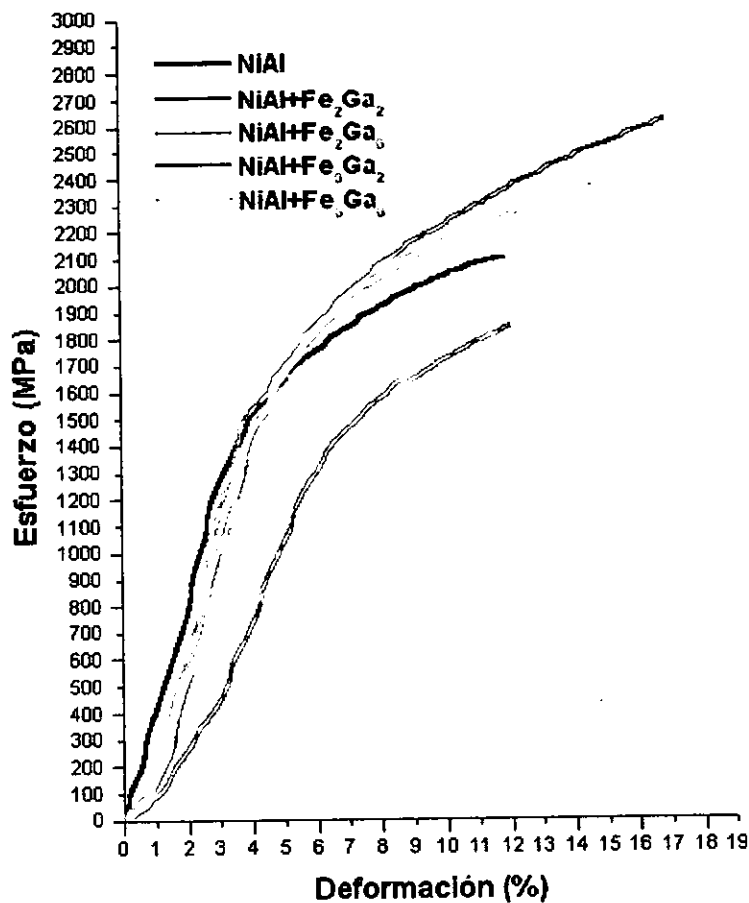


Figura 4.22. Curvas del esfuerzo contra la deformación del NiAl y NiAl con combinaciones de aleantes Fe y Ga sinterizados a 1200°C por 30 minutos.

En el caso de las combinaciones de adiciones de Mo y Ga al NiAl no se muestran resultados para las aleaciones NiAl+2Ga6Mo (%at.) y NiAl+6Ga2Mo (%at.) debido a que las mordazas diseñadas donde se realizó el ensayo a compresión tenían valores de dureza menores a los obtenidos para estas aleaciones y dichas mordazas se deformaban durante este ensayo, originando datos no confiables. Por lo tanto no se realizó el ensayo de compresión para las aleaciones como se muestra en la tabla IV.6. Para la aleación NiAl+6Ga6Mo (%at.) se obtienen ductilidades iguales a las obtenidas para el NiAl sin adiciones solo que soporta más esfuerzo de fractura y cedencia; esto puede ser explicado por las fases formadas durante el proceso de prensado en caliente.

Sinterizados a 1500°C por 15 minutos

Los resultados de los ensayos de compresión para la temperatura de sinterización de 1500°C por 15 minutos se muestran en la tabla IV.6, donde observamos comportamientos similares a los sinterizados a 1200°C por 30 minutos. Como lo es para las adiciones del 6 %at. de Fe donde obtenemos deformaciones del 19.9% comparado con el NiAl sin elementos aleantes del 9.75%. Sin embargo, para la aleación NiAl+2Fe2Mo (%at.) se logran deformaciones del 20%, esto está en función de la gran densificación alcanzada y tamaño de cristal en comparación con los obtenidos en la misma aleación pero sinterizada a 1200°C por 30 minutos. El tamaño de los polvos después del proceso de sinterización es muy importante en las propiedades mecánicas. Un comportamiento similar es el caso de la aleación NiAl+2Fe6Mo (%at.).

Composición	Temp. /tiempo (°C/min)	Deformación (%)	Esfuerzo máximo (MPa)	Esfuerzo de cedencia (MPa)	Módulo de Young (MPa)
NiAl	1200/30	11.84	2030	1532	32352
NiAl + Fe2	1200/30	15	2536	1645	31853
NiAl + Fe6	1200/30	22.13	2861	1678	33458
NiAl + Ga2	1200/30	9.1	1967	1715	33063
NiAl + Ga6	1200/30	9.0	2759	1980	43193
NiAl + Mo2	1200/30	9.845	2322	1693	42586
NiAl + Mo6	1200/30	7.1	2294	2055	44417
NiAl + Fe2Ga2	1200/30	14.5	2090	1591	26135
NiAl + Fe2Ga6	1200/30	11.095	2122	1745	29477
NiAl + Fe6Ga2	1200/30	17.46	2621	1546	42541
NiAl + Fe6Ga6	1200/30	15	2377	1621	35307
NiAl + Fe2Mo2	1200/30	8.93	2222	1884	42926
NiAl + Fe2Mo6	1200/30	12.15	2522	1932	37268
NiAl + Fe6Mo2	1200/30	19.15	2520	1496	32983
NiAl + Fe6Mo6	1200/30	15.05	2476	1862	29328
NiAl + Ga2Mo2	1200/30	8.85	1933	1597	34560
NiAl + Ga2Mo6	1200/30				
NiAl + Ga6Mo2	1200/30				
NiAl + Ga6Mo6	1200/30	12.82	2456	1710	42591
NiAl	1500/15	9.74	1464	1230	26852
NiAl + Fe2	1500/15	13.56	1737	1472	19432
NiAl + Fe6	1500/15	19.9	2322	1165	27626
NiAl + Ga2	1500/15				
NiAl + Ga6	1500/15	9.16	1560	1300	26198
NiAl + Mo2	1500/15	8.64	1869	1560	33624
NiAl + Mo6	1500/15	8.84	1930	1400	28351
NiAl + Fe2Ga2	1500/15	12.6	2140	1348	22760
NiAl + Fe2Ga6	1500/15				
NiAl + Fe6Ga2	1500/15	21	2103	1233	23647
NiAl + Fe6Ga6	1500/15	11.22	1565	1146	23772
NiAl + Fe2Mo2	1500/15	20.09	2240	1281	23902
NiAl + Fe2Mo6	1500/15	12.09	1932	1520	24297
NiAl + Fe6Mo2	1500/15				
NiAl + Fe6Mo6	1500/15	21.97	2639	1357	26029
NiAl + Ga2Mo2	1500/15	15.5	1875	1208	25756
NiAl + Ga2Mo6	1500/15	11.37	1872	1287	27088
NiAl + Ga6Mo2	1500/15				
NiAl + Ga6Mo6	1500/15	11	1770	1380	30183

Tabla IV.6. Valores de deformación, esfuerzo máximo, esfuerzo de cedencia y módulo de Young de las muestras sinterizadas en caliente.

4.2.2. Difracción de rayos X.

La figura 4.23 muestra los patrones de difracción de rayos-X de las aleaciones $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$ sinterizadas a la temperatura de 1200°C por 30 minutos y 1500°C por 15 minutos con una presión aplicada de 40 MPa. En la parte superior de la intensidad del pico se indican las posiciones angulares del intermetálico NiAl. De los resultados de DRX se observa que después del prensado en caliente existe la presencia del intermetálico NiAl con una estructura cristalina B2 y la presencia de segundas fases que corresponden al Al_2O_3 como se muestra en la figura 4.29 por microscopia de barrido. Los espectros de DRX de los polvos sinterizados a las dos temperaturas de sinterización (figura 4.23) en una misma posición donde podemos observar que las aleaciones sinterizadas a 1500°C por 15 minutos en la dirección $\langle 110 \rangle$ del NiAl existe un crecimiento del tamaño del cristal determinado por la ecuación de scherrer tal como se muestra en la tabla IV.6, lo cual concuerda con los resultados reportados en donde tenemos valores menores en resistencia a la compresión y ductilidad debido a la existencia de granos más gruesos. A la temperatura de sinterización (1500°C por 15 minutos) existe un incremento en la cantidad de fase Al_2O_3 (figura 4.23) detectada por DRX comparadas con las sinterizadas a $1200^{\circ}\text{C}/30$ minutos.

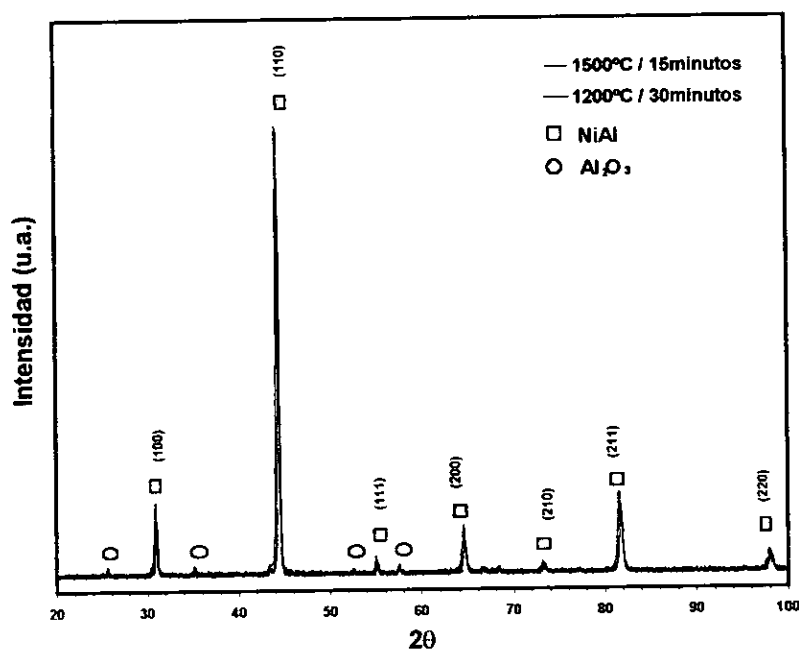


Figura 4.23. Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a $1200^{\circ}\text{C}/30\text{min.}$ y $1500^{\circ}\text{C}/15\text{min.}$

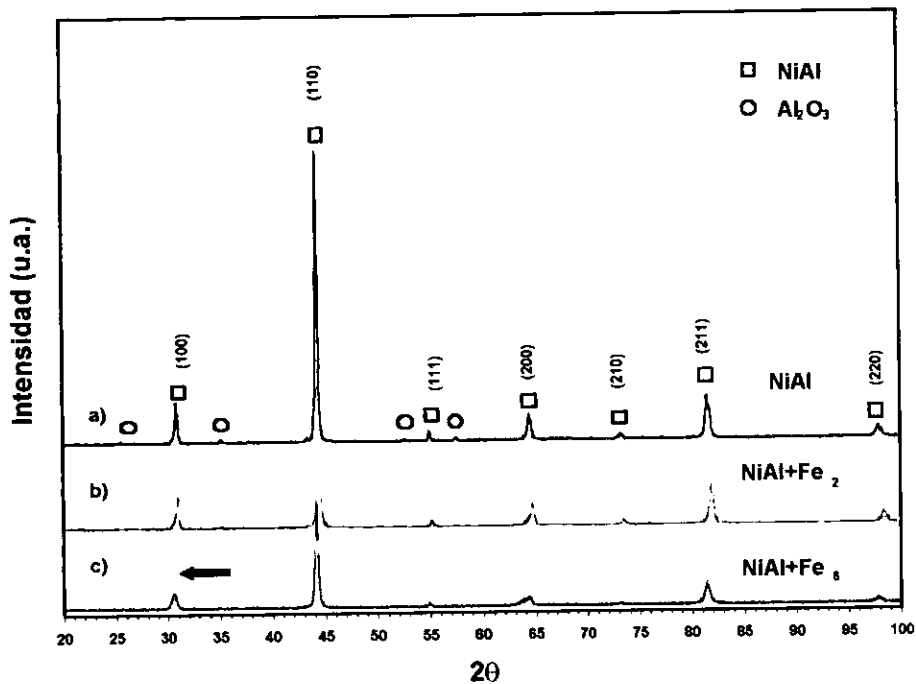


Figura 4.24. Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a 1200°C/30min. con diferentes contenidos de Fe.

En el caso de adiciones de Fe se observa que no existe la presencia de segundas fases esto determinado por DRX y sigue existiendo mayor refinamiento de estructura con el contenido de 6 %at. de Fe tal como se muestra en la figura 4.24b y c. Existe un corrimiento en los picos hacia la izquierda lo cual indica el incremento en el parámetro de red debido a que este elemento entra en la estructura con el NiAl (figura 4.24c). Además este refinamiento en la estructura se refleja en los resultados obtenidos de los ensayos de compresión donde se obtienen mayores ductilidades (figura 4.20) debido a los tamaños de granos obtenidos desde el proceso de aleado mecánico determinado por MET (figura 4.12) comparados con los obtenidos para el NiAl sin aleantes.

En el caso de adiciones de Ga se observa que no existe la presencia de segundas fases y existe un refinamiento de estructura con el contenido de 6 %at. de Ga, como se observa en la intensidad y ensanchamiento de los picos (figura 4.25b y c). Sin embargo, solo se logra mayor resistencia a la fractura y a la cedencia con contenidos de Ga del 6% at., debido a que no existe variación en la

ductilidad con contenidos de 2 y 6%at (ver figura 4.20 ó tabla IV.6). El galio sigue permaneciendo en solución sólida con el NiAl tal como lo muestra el espectro de DRX y se incrementa el parámetro de red debido a que este elemento entra en la estructura B2.

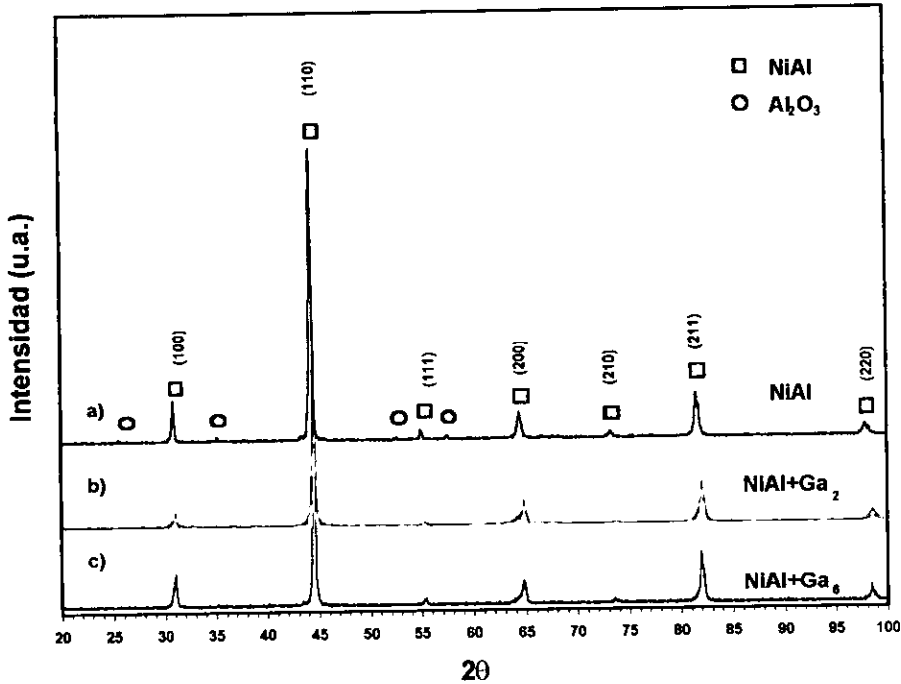


Figura 4.25. Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a 1200°C/30min. con diferentes contenidos de Ga.

Adiciones de Mo origina un material muy duro pero demasiado frágil debido a las formaciones de segundas fases (carburo de molibdeno) como se observa en la figura 4.26c (tabla IV.6). No existe la presencia de Al₂O₃ como en el caso del NiAl sin adiciones aleantes por DRX. Obtenemos valores mayores de deformación con 2 % at., debido a que existe menor contenido de carburo de molibdeno que con 6 %at. (figura 4.26b).

Es claro que con tamaño de grano mayor se obtienen menores ductilidades esto corroborado por DRX. La figura 4.27 muestra aleaciones de NiAl con contenidos de 6 %at. de Fe a las dos

temperaturas de sinterización y se observa que cuando se incrementa la temperatura en la misma aleación se registra un incremento en el tamaño de grano, además de la existencia de Al_2O_3 .

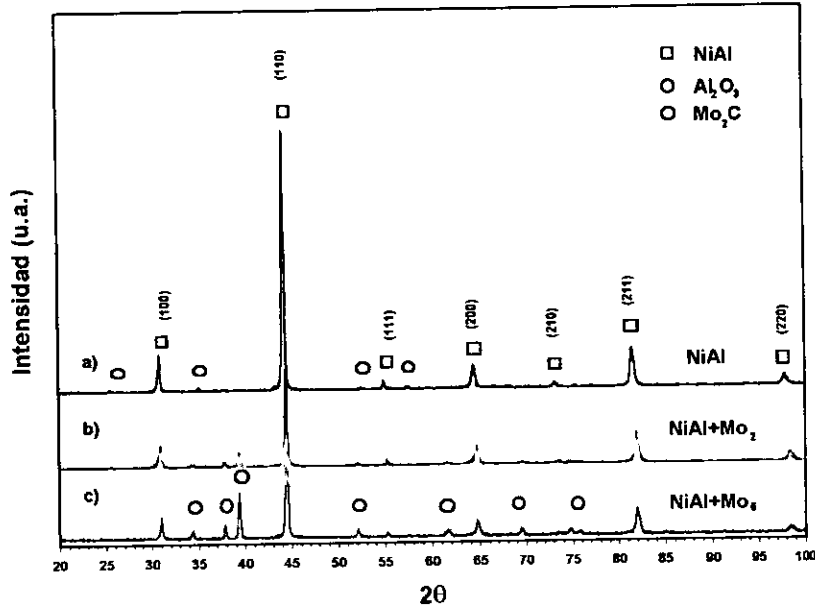


Figura 4.26. Difracción de rayos X de los polvos sinterizados a 1200°C/30min. con diferentes contenidos de Mo.

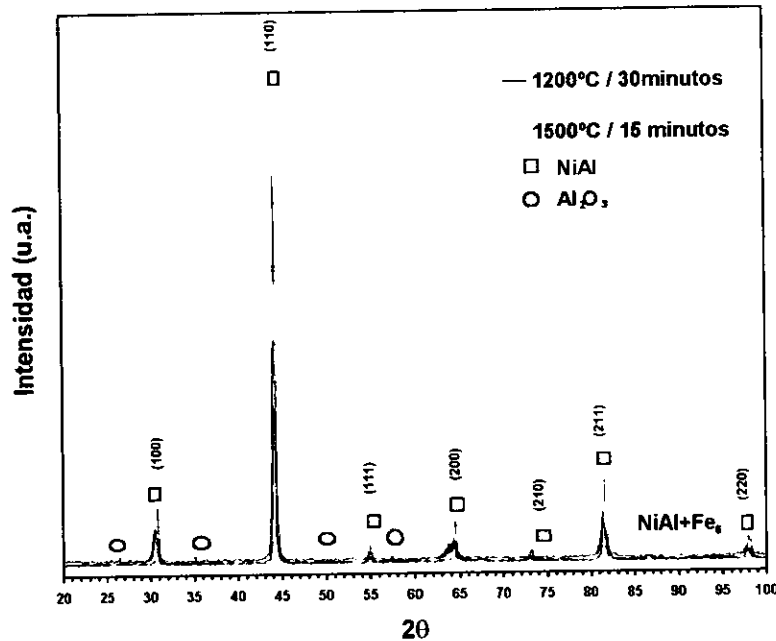


Figura 4.27. Difracción de rayos X de las muestras con adiciones de 6 %at. de Fe sinterizados a 1200°C/30min y 1500°C/15min.

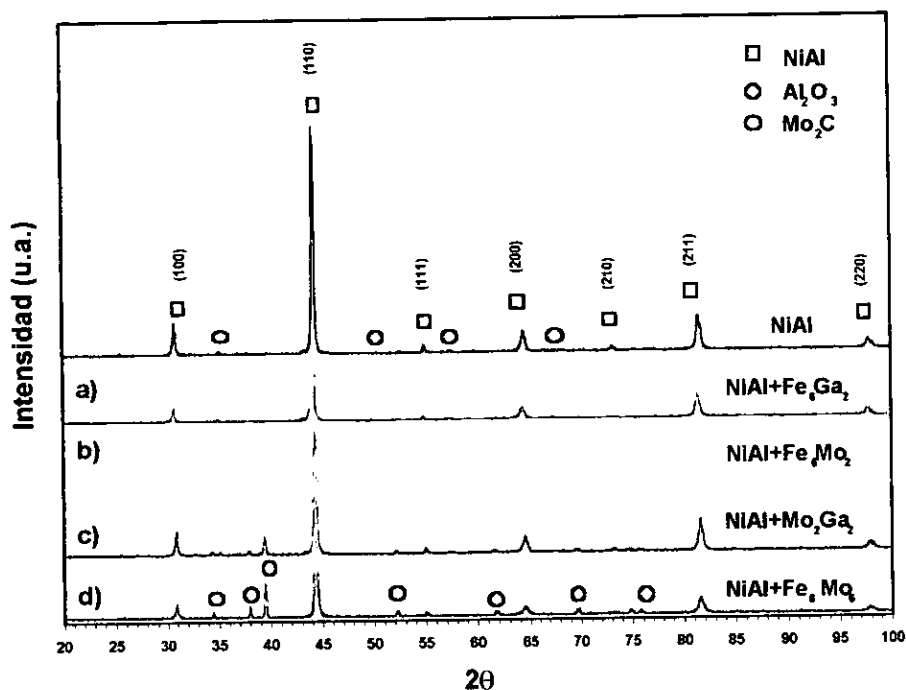


Figura 4.28. Difracción de rayos X de los polvos sinterizados NiAl y NiAl con combinaciones de elementos Fe, Ga y Mo.

La figura 4.28 muestra los resultados de algunas aleaciones de NiAl con combinaciones de diferentes elementos aleantes por DRX, para el caso de adiciones Fe_6Ga_2 (figura 4.28a) se observa que estos elementos entran en solución sólida con el NiAl y mantienen su estructura B2. Con estas adiciones se obtienen ductilidades del 17.45% con un esfuerzo máximo de 2621 MPa y una resistencia a la cedencia de 1546 MPa (tabla IV.6), valores mayores a los obtenidos para el NiAl sin elementos aleantes debido a la solubilidad de estos elementos en el NiAl. Con combinaciones de Fe_6Mo_2 (figura 4.28b) al NiAl esta aleación forma pequeñas cantidades de la fase Mo_2C debido a que con cantidades del 2%at. de Mo no entra en solución con el NiAl por aleado mecánico (figura 4.4) logrando ductilidades del 19.15% con un esfuerzo de fractura de 2520 MPa y una resistencia a la cedencia de 1496 MPa. Para el caso de adiciones del 2Mo2Ga (%at.) al NiAl (figura 4.28c) se obtienen ductilidades del 8.85% valor menor al obtenido por el NiAl debido a que incrementa el contenido de la fase carburo de Molibdeno lo cual fragiliza este material. En relación a la aleación con las adiciones de 6%at.Fe 6%at.Mo al NiAl (figura 4.28d) sinterizado a 1500°C por 15 minutos se obtienen ductilidades del 21.97%, mayor a la obtenida

cuando se sinterizó a 1200°C por 30 minutos y mayor a la aleación con adiciones de 6 %at. de Fe. Esto está en función de la densificación obtenida del 96% (tabla IV.5) y tamaño de grano que no incrementó mucho después del prensado en caliente, tal como se observa en el espectro de DRX, en la intensidad y ensanchamiento de los picos (figura 4.28d).

4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido.

La figura 4.29 muestra imágenes de MEB tomadas con una señal de electrones retrodispersados en muestras NiAl sin adiciones aleantes a las dos temperaturas de sinterización (1200°C y 1500°C). De estas imágenes se observa la matriz intermetálica en tono gris, mientras que aparecen precipitados de Al₂O₃ tono gris-oscuro y tono oscuro de la porosidad (debido a la densificación obtenida). Durante el proceso de sinterización el aluminio reacciona muy espontáneamente con el oxígeno y más a temperaturas altas, por lo tanto el contraste gris-oscuro observado corresponde a la fase Al₂O₃ (figura 4.29a y b), corroborado con la fase detectada en los espectros de difracción de rayos-X (figura 4.23). Además se observa en las figuras que las muestras sinterizadas a 1200°C por 30 minutos el tamaño y volumen de los precipitados de Al₂O₃ son menores (figura 4.29a) comparados con los sinterizados a 1500°C por 15 minutos (figura 4.29b), lo cual se refleja en los resultados obtenidos por los ensayos de compresión (tabla IV.6), donde se obtienen mayores deformaciones en las muestras sinterizadas a 1200°C.

La figura 4.31a muestra análisis químicos efectuados a la matriz metálica, las cuantificaciones realizadas corroboran la relación estequiométrica del intermetálico NiAl (figura 4.31b). Como se puede apreciar de la figura 4.31b, se obtuvo una relación (% at. Al / % at. Ni) cercana al valor de 1.0 para la mezcla de composición inicial de Al₅₆Ni₄₄ después del prensado en caliente, la fase NiAl equiatómica tiene mayor posibilidades de presentar ductilidad^[1]. En los análisis químicos efectuados a la figura 4.29a y b se observa una concentración de oxígeno en la parte gris-oscuro del material, con lo que se comprueba la existencia de alúmina (figura 4.30). Los límites entre regiones no es muy claro, debido a la resolución limitada del microscopio y el tamaño de las zonas presentes en la microestructura. De la figura 4.30 el carbón detectado podría provenir del metanol empleado como agente de control del proceso de aleado mecánico. El proceso de sinterización por prensado en caliente se da por la unión de partículas para formar volúmenes sinterizados interconectados que crecen en tamaño conforme aumenta la temperatura y tiempo de sinterización.

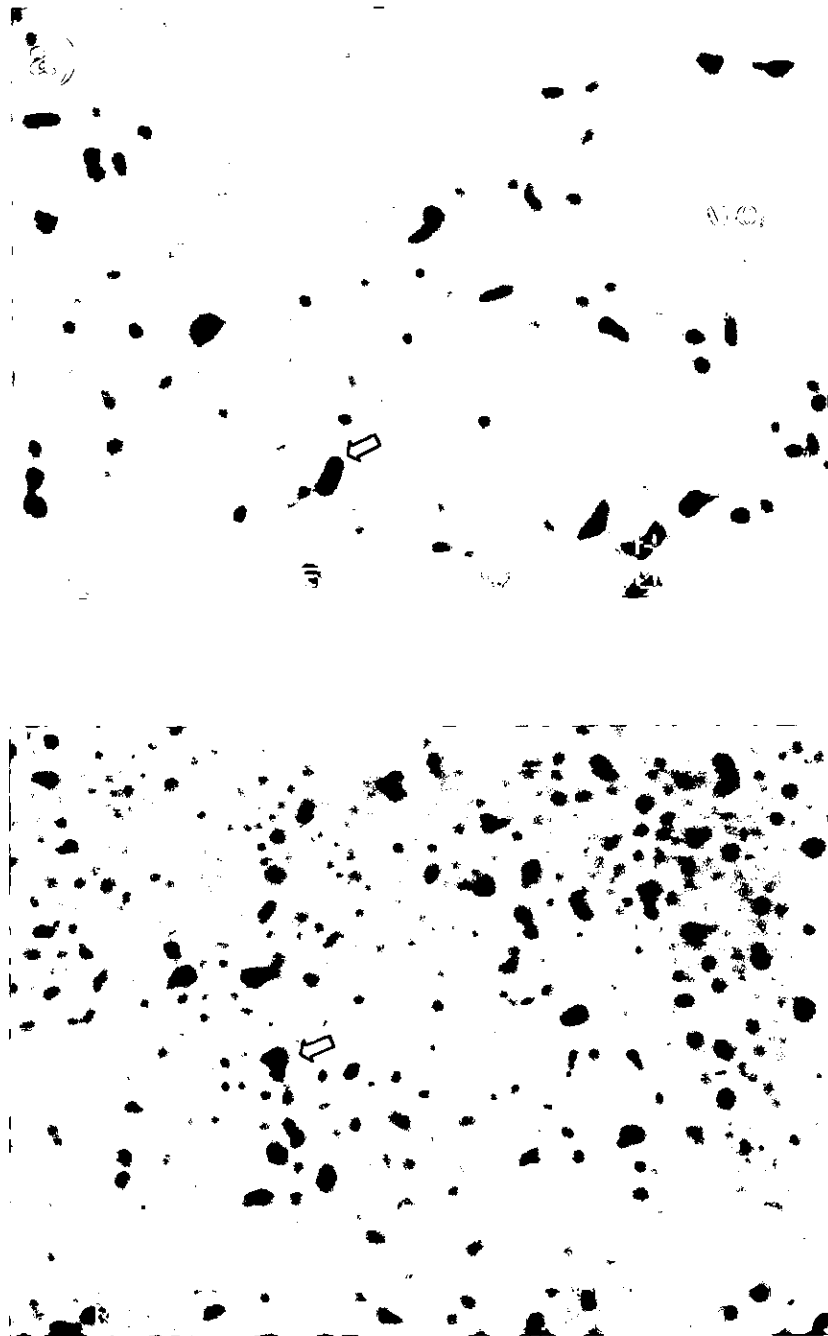


Figura 4.29. Microestructura característica del intermetálico NiAl a) sinterizados a 1200°C por 30 minutos, b) sinterizados a 1500°C por 15 minutos (porosidad \rightarrow).

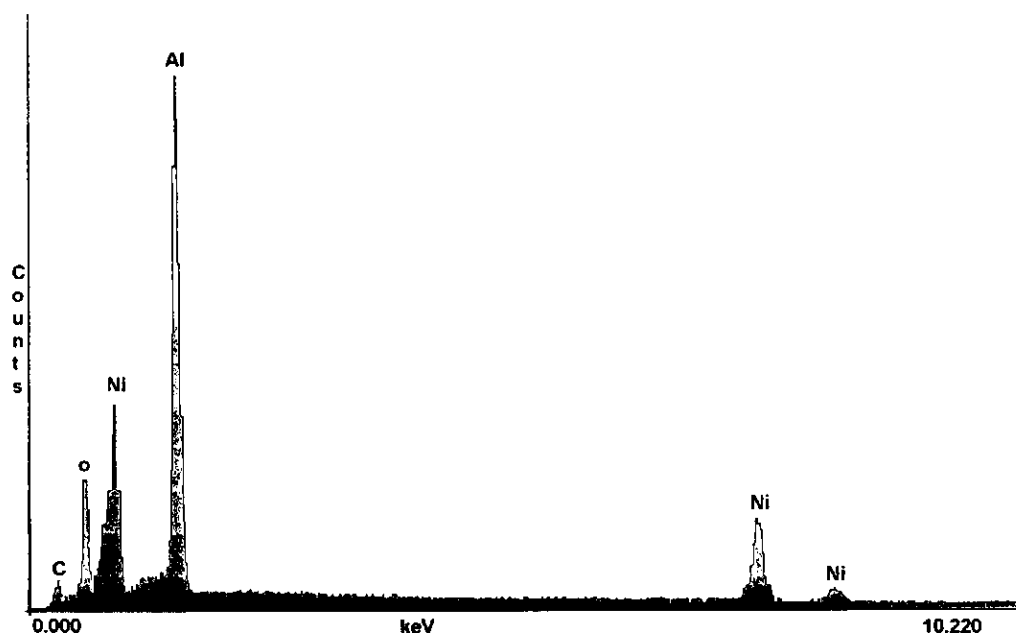
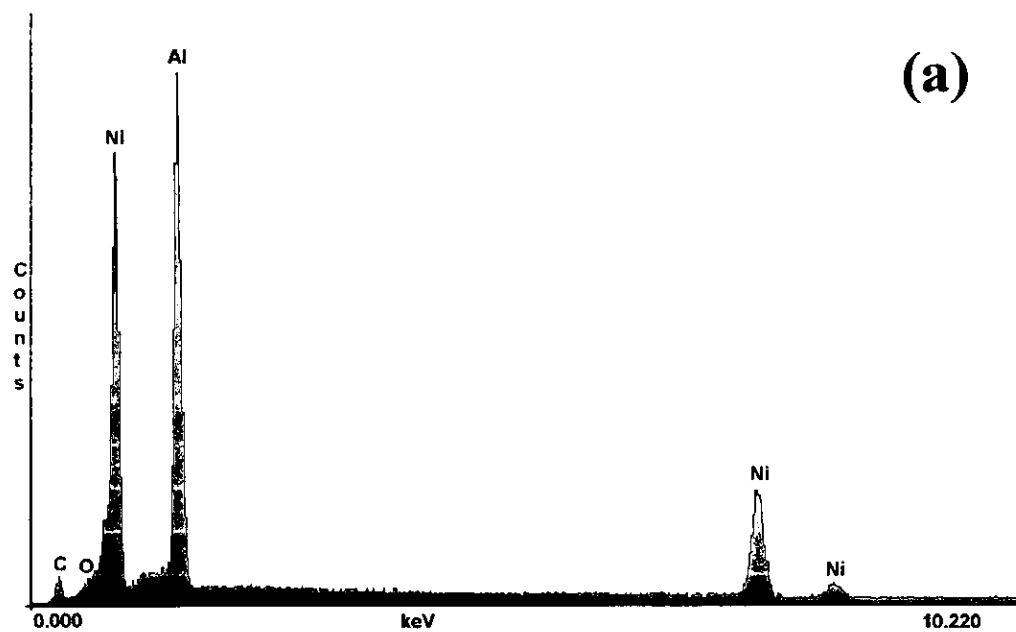


Figura 4.30. Análisis químico a la fase gris-oscuro de la aleación NiAl sin elementos aleantes.



Chi-sqd = 4.81		Livetime = 100.0 Sec.				
Standardless Analysis						
Element	Rel. k-ratio	Net Counts				
C -K	---	964	+/-	47		
O -K	---	167	+/-	88		
Al-K	0.22131 +/- 0.00186	22274	+/-	188		
Ni-K	0.77869 +/- 0.01678	8867	+/-	191		
Ni-L	---	20998	+/-	213		
PROZA Correction 15.00 kV 40.00 deg						
No. of Iterations = 2						
Element	k-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
Al-K	0.18143	0.930	1.957	1.000	51.76	33.03
Ni-K	0.63816	1.048	1.001	1.000	48.24	66.97
Total						100.00 %

Figura 4.31. a) Análisis químico a la matriz intermetálica NiAl, b) Análisis cuantitativo a la matriz NiAl.

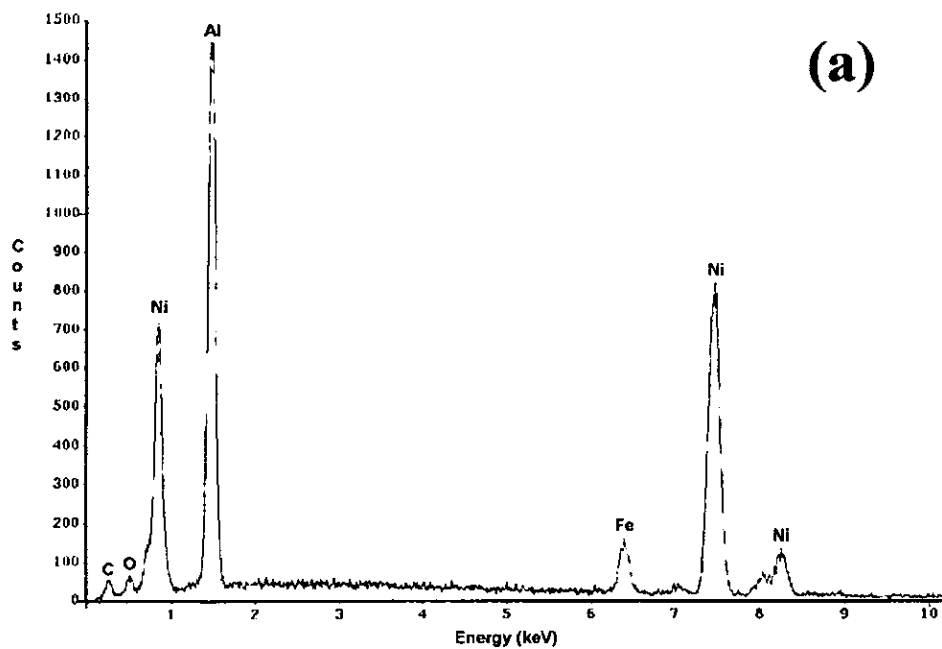
La figura 4.32 muestra la microestructura obtenida mediante MEB por la técnica de electrones retrodispersados de la aleación NiAl con adiciones de 6% at. de Fe. Se observa que la microestructura obtenida presenta ligeros cambios pero apreciables con la obtenida sin adiciones aleantes (figura 4.29). De esta imagen se observa la matriz intermetálica NiAl en tono gris, mientras que aparecen precipitados de Al_2O_3 tono gris-oscuro. En comparación con la figura 4.29 no se observan grandes cantidades de precipitados de Al_2O_3 . Las cuantificaciones realizadas y el análisis químico corroboran la relación del elemento adicionado al intermetálico NiAl (figura 4.33a y b).

Por MEB es difícil observar la microestructura para las diferentes adiciones (Fe, Mo, Ga) debido a los tamaños de granos producidos por aleado mecánico, pero nos auxiliamos de EDS y mapeos para observar si los elementos adicionados estaban en la microestructura. Un comportamiento

similar en la microestructura fue observado cuando se realizaron adiciones de dos elementos al NiAl (tabla III.2).



Figura 4.32. Microestructura característica de la aleación NiAl+6%at. Fe (porosidad \Rightarrow).



Chi-sqd = 2.09		Livetime = 100.0 Sec.				
Standardless Analysis (b)						
Element	Rel. k-ratio	Net Counts				
C -K	---	931 +/-	53			
O -K	---	899 +/-	128			
Al-K	0.22953 +/- 0.00161	32524 +/-	228			
Ni-K	0.66078 +/- 0.01360	10593 +/-	218			
Ni-L	---	22129 +/-	280			
Fe-K	0.10968 +/- 0.00614	2733 +/-	153			
Fe-L	---	1700 +/-	365			
PROZA Correction 15.00 kV 40.00 deg						
No. of Iterations = 2						
Element	k-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
Al-K	0.18999	0.930	1.918	1.000	52.57	33.89
Ni-K	0.54690	1.048	1.007	1.000	41.15	57.72
Fe-K	0.09078	1.058	1.005	0.869	6.29	8.39
Total						100.00 %

Figura 4.33. a) Análisis químico del NiAl con adiciones de 6%at. de Fe, b) Análisis cuantitativo de la aleación NiAl+6%at.Fe..

4.2.4. Interpretación Fractográfica.

Para analizar el comportamiento del mecanismo de fractura de las aleaciones $Al_{56}Ni_{44}$ sin adiciones y con adiciones de elementos aleantes (Fe, Ga y Mo), se observaron microfracturas a través del MEB, de las aleaciones sometidas a los ensayos de compresión. Es importante mencionar, que estas aleaciones fueron fracturadas para ser analizarlas por MEB, el comportamiento mostrados en las fracturas talvez no sea el originado si se hubiera fracturado completamente la muestra durante el ensayo. El ensayo fue detenido cuando presentaba una variación entre el esfuerzo y desplazamiento (sensibilidad en el equipo, sin uso de un extensometro). Sin embargo algunas aleaciones presentaron fisuras o inicio de grietas que se podrían observar mediante microscopia óptica, estas fisuras son presentadas en la misma dirección (longitudinal) a la aplicación de la carga en el ensayo de compresión y el inicio de estas

fisuras fueron exactamente en el centro de la muestra. Las siguientes fracturas observadas en el MEB, son fracturas en la misma dirección de la carga, excepto para las adiciones de Fe que fueron fracturadas en la sección transversal a la aplicación de la carga con el fin de observar la profundidad de estas grietas. En la figura 4.34 se muestra la fractografía de la aleación $Al_{56}Ni_{44}$ sin adiciones aleantes. Se observa una fractura típica que se identifica como dúctil-frágil (figura 4.34a), un comportamiento diferente al obtenido para el NiAl por métodos convencionales donde el modo de fractura es completamente frágil. Este comportamiento talvez se deba a que los precipitados de Al_2O_3 formados después del sinterizado en caliente se encuentran reforzando la interfase, pero no lo suficiente como se observa en la figura 3.34b.



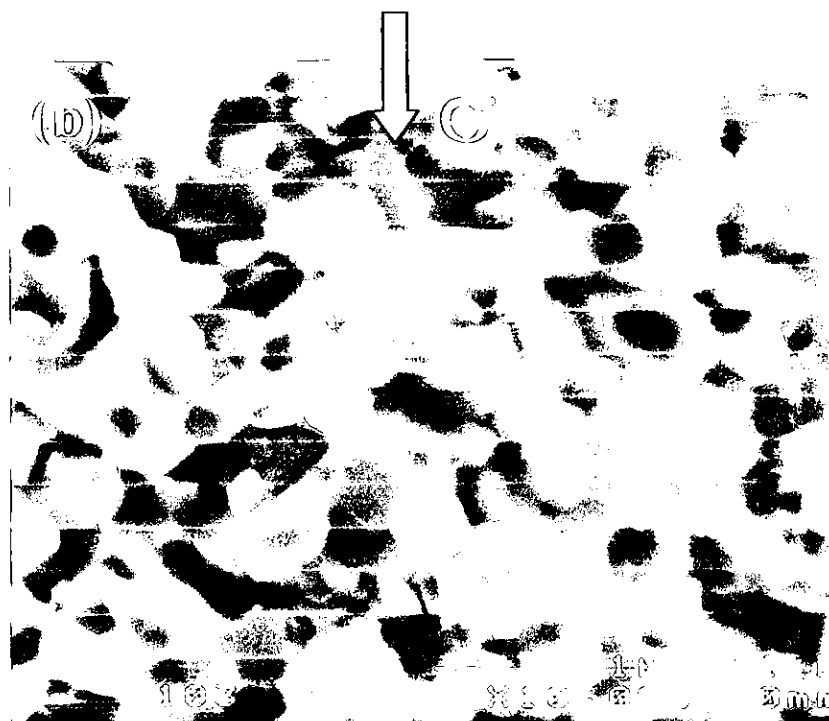


Figura 4.34. Fractografías por MEB de la aleación $Al_{56}Ni_{44}$ (a) Fractura dúctil-frágil, b) Fractura intergranular.

De la figura 4.34b se observa una fractura que corresponde a la descrita como Hoyuelos por Coalescencia de Microvacíos^[149], en donde la formación de los microvacíos se inicia en la interfase del intermetálico NiAl, debido a la baja cohesión que existe en la interfase con los precipitados de Al_2O_3 o imperfecciones como lo son microporos. Los hoyuelos son definidos como una fractura intergranular con cavidades semi-esferoidales, indicándonos el tipo de esfuerzo a que el material fue sometido y por el cual se fracturó (figura 4.34b). La forma y profundidad de los hoyuelos está relacionada con el tamaño, forma y espaciamiento entre los granos del NiAl. Además se observa un tamaño de grano de $1\mu m$ o menores. Se cree que esta fractura intergranular fue originada al tratar de fracturar la muestra para ser observada por MEB.

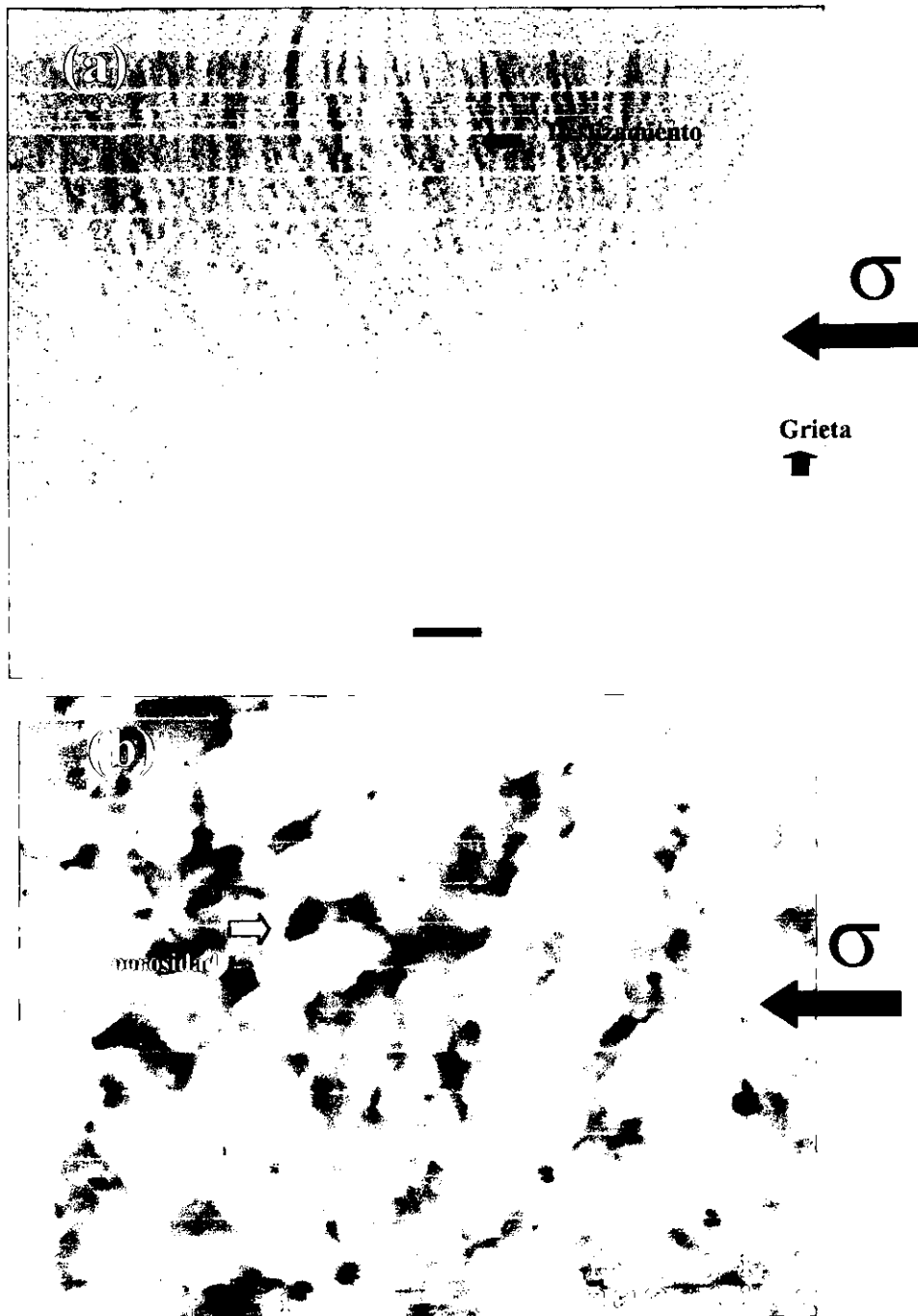


Figura 4.35. Fractografías por MEB de la aleación AlNi+6%at.Fe (a) y (b) Fractura dúctil

En el caso de adiciones de Fe (6% atómico) al intermetálico NiAl, se observa en las fractografía 4.35 un comportamiento de deslizamiento y la profundidad de la grieta originada por el ensayo de compresión. Este tipo de fractura es similar a la obtenida por V. I. Levit^[123] en función del deslizamiento. Debe notarse que esta distorsión o deslizamiento también parece ser ocasionado por el funcionamiento de un simple sistema de deslizamiento ocasionado por los diferentes cambios a las diferentes orientaciones iniciales. No es un comportamiento completamente frágil, más bien se podría argumentar que es un poco dúctil debido al refinamiento en el tamaño de grano provocado por este elemento, como se ha mencionado en la sección 4.1.1 (tabla IV.3). El refinamiento en el tamaño del grano se ha sugerido como una manera de obtener mayor ductilidad en el NiAl^[73]. Estudios limitados indican que la reducción de un tamaño de grano puede ser bastante significativo en la ductilidad. Con el efecto del refinamiento en el tamaño de grano (adiciones de Fe) se lograron deformaciones del 22% y una resistencia a la cedencia de 1678 MPa, los valores son mayores a los obtenidos para la aleación NiAl sin adiciones (figura 4.20). La figura 4.35b muestra una fractura dúctil, este comportamiento dúctil puede deberse a la presencia de Fe debido al incremento en el parámetro de red (tabla IV.3). Este incremento en el parámetro de red disminuye las fuerzas de cohesión entre los átomos de la red. A mayores magnificaciones se observan tamaños de grano de 0.5 μm o menores, valores menores que los obtenidos para la aleación $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$ (figura 4.34b).

En el caso de adiciones de Ga (6% atómico) al NiAl, se muestra en la fractografía 4.36 un comportamiento frágil lo cual está de acuerdo a los valores de dureza obtenidos de 595 Hv (tabla IV.6). Aunque se obtuvieron deformaciones del 9%, se observa un incremento considerable en la resistencia a la cedencia de 1980 MPa (figura 4.20). Esto refleja un material duro, demasiado frágil, pero con una buena resistencia a la cedencia. Un comportamiento similar es mostrado en la figura 4.37, con adiciones de Mo (6% atómico) la fractura es completamente frágil, debido a la formación de carburos de molibdeno determinado por DRX (figura 4.26). Obteniéndose deformaciones del 7.1% con una resistencia a la cedencia de 2055 MPa. El tipo de fractura observada corrobora los resultados obtenidos de la curva esfuerzo-deformación en el ensayo de compresión (figura 4.20), donde no muestra ningún comportamiento de deformación plástica

comparada con las demás aleaciones. Esta aleación (NiAl+6%at.Mo) presenta el valor de resistencia a la cedencia más alta en comparación con las demás aleaciones, debido a que se observa un comportamiento lineal entre el esfuerzo y la deformación.

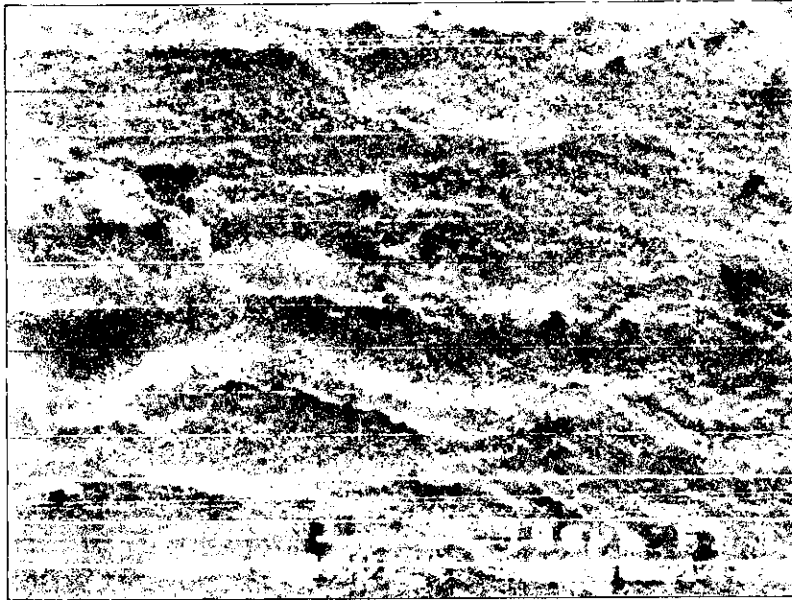


Figura 4.36. Fractura frágil obtenida por MEB de la aleación AlNi+6% at. Ga.

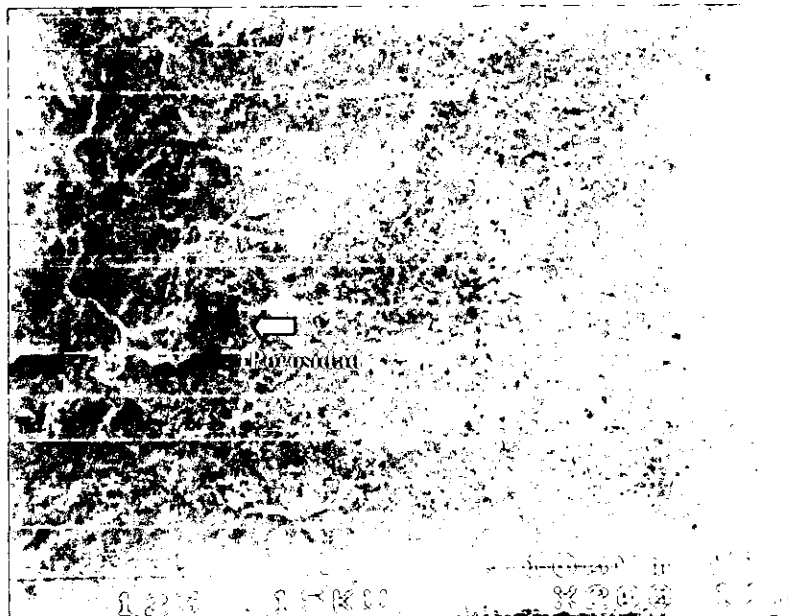


Figura 4.37. Fractura frágil obtenida por MEB de la aleación AlNi+6%at. Mo.

De los resultados de las combinaciones de elementos aleantes (Fe, Ga y Mo) al intermetálico NiAl por AM, se observa la existencia de deformación plástica en la fractura mostrada para la aleación AlNi+6Fe2Mo (%at.) (figura 4.38), lo cual revela un comportamiento de fractura dúctil. Un comportamiento similar es observado para la aleación NiAl+6Fe2Ga (%at.) donde se obtienen deformaciones del 17% y una resistencia a la cedencia de 1546 MPa.

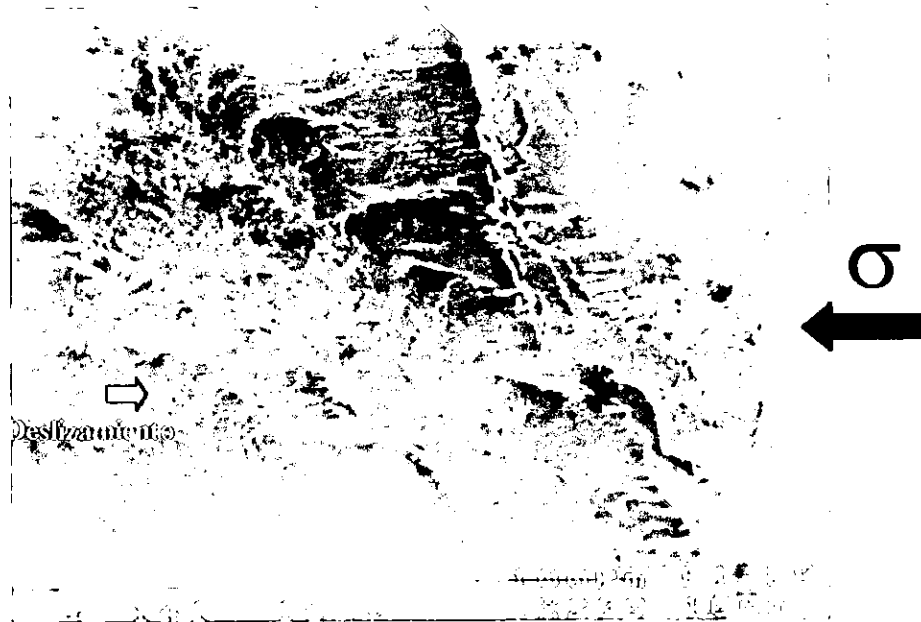


Figura 4.38. Fractura dúctil obtenida por MEB de la aleación AlNi+ 6Fe2Mo (%at.).

Otro comportamiento completamente frágil fue observado para la aleación NiAl+2%at.Mo 6%at.Ga (figura 4.39). Debido a la formación de Mo_2C fase determinada por estudios de DRX, lo cual origina un material duro y frágil, se obtuvieron valores de deformación del 8.8% y una resistencia a la cedencia de 1597 MPa en esta aleación. En la figura 4.39 se observa la grieta como desprende completamente una parte del material con relación a toda la muestra revelando un comportamiento frágil.

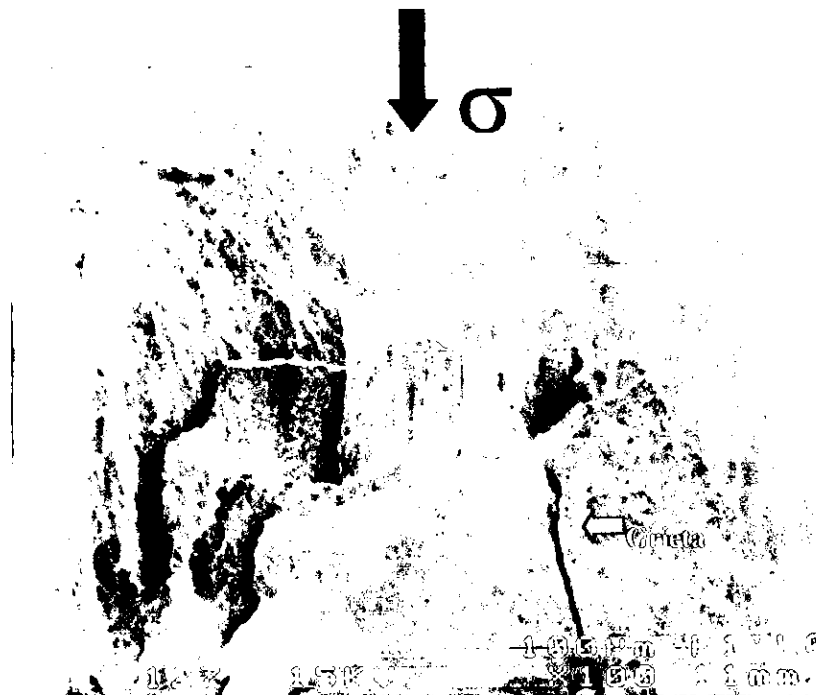


Figura 4.39. Fractura frágil obtenida por MEB de la aleación AlNi+2Mo2Ga (%at.).

4.2.5. Microscopia Electrónica de Transmisión.

Los resultados que se muestran a continuación corresponden a la caracterización por medio de microscopia electrónica de transmisión de las aleaciones sinterizadas. Se muestran los patrones de difracción, imágenes de campo obscuro y claro, para apreciar el efecto de las adiciones (Fe, Ga y Mo) en la microestructura del NiAl.

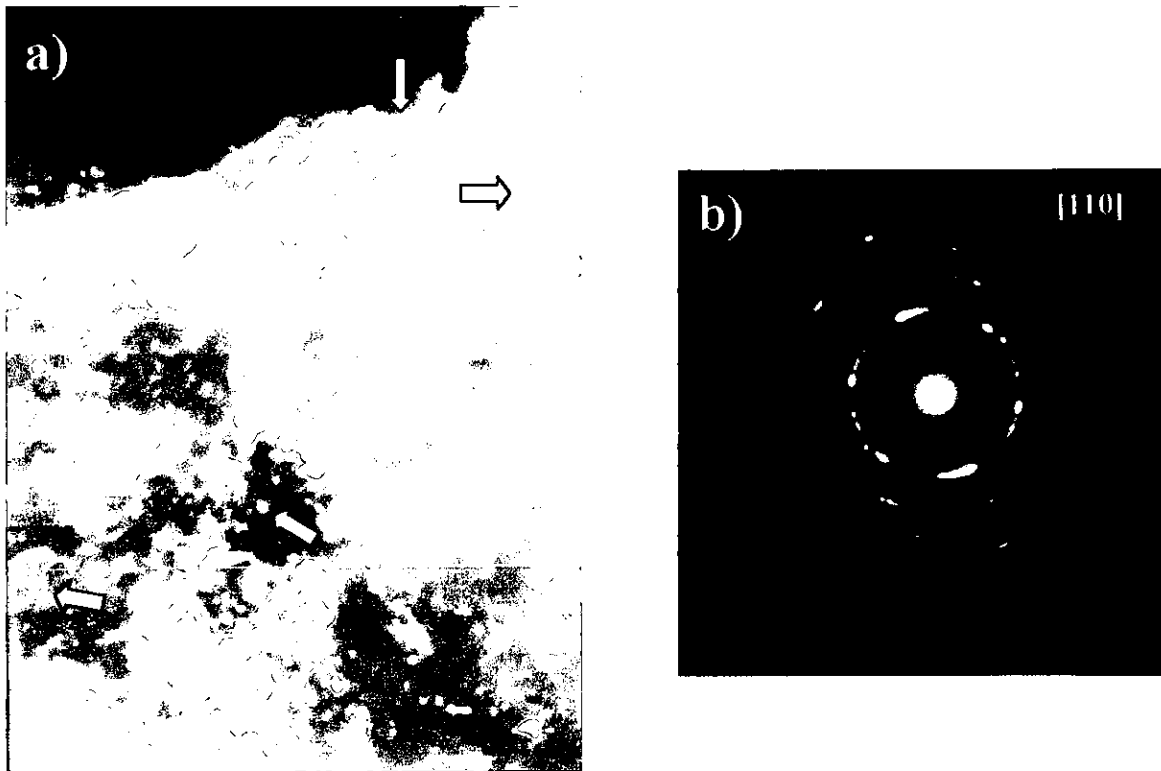


Figura 4.40. (a) Imagen de campo obscuro de la aleación NiAl+6%at.Fe después del prensado en caliente, (b) Patrón de difracción obtenido de la región a), mostrando la presencia de la fase B2 NiAl.

La figura 4.40a muestra la imagen de campo obscuro de la aleación NiAl+6%Fe después del proceso de sinterización, donde se observa claramente la microestructura característica de esta aleación. Partículas nanométricas (10-40nm y partículas pequeñas de 4nm) están totalmente distribuidas en toda la muestra y son más pequeñas que las obtenidas en la aleación NiAl. Las

adiciones de Fe al intermetálico NiAl, originan un refinamiento en la estructura como se ha mencionado anteriormente en la sección 4.1.1. La figura 4.40b muestra el patrón de difracción obtenido de la región mostrada en la figura 4.40a. Este patrón muestra las reflexiones en anillos concéntricos como consecuencia del tamaño de grano pequeño y la presencia de un material policristalino. El patrón de difracción corresponde únicamente al compuesto intermetálico NiAl, con una estructura cristalina B2. Sin embargo, después del sinterizado partículas de tamaño grande fueron observadas claramente, debido a que crecieron por el tiempo y temperatura en el proceso de sinterización. La figura 4.41a muestra la imagen de campo claro de una partícula de NiAl+6%at.Fe, donde se muestra el tamaño de partícula grande (180nm) con pequeñas partículas precipitadas de 40 a 60nm dentro de la partícula. La figura 4.41b muestra el patrón de difracción obtenido de la región mostrada en la figura 4.41a. El eje de zona determinado en el patrón es [110] asociado con la matriz (reflexiones principales). Sin embargo, reflexiones débiles son observadas, provenientes de las diferentes partículas precipitadas en la matriz.

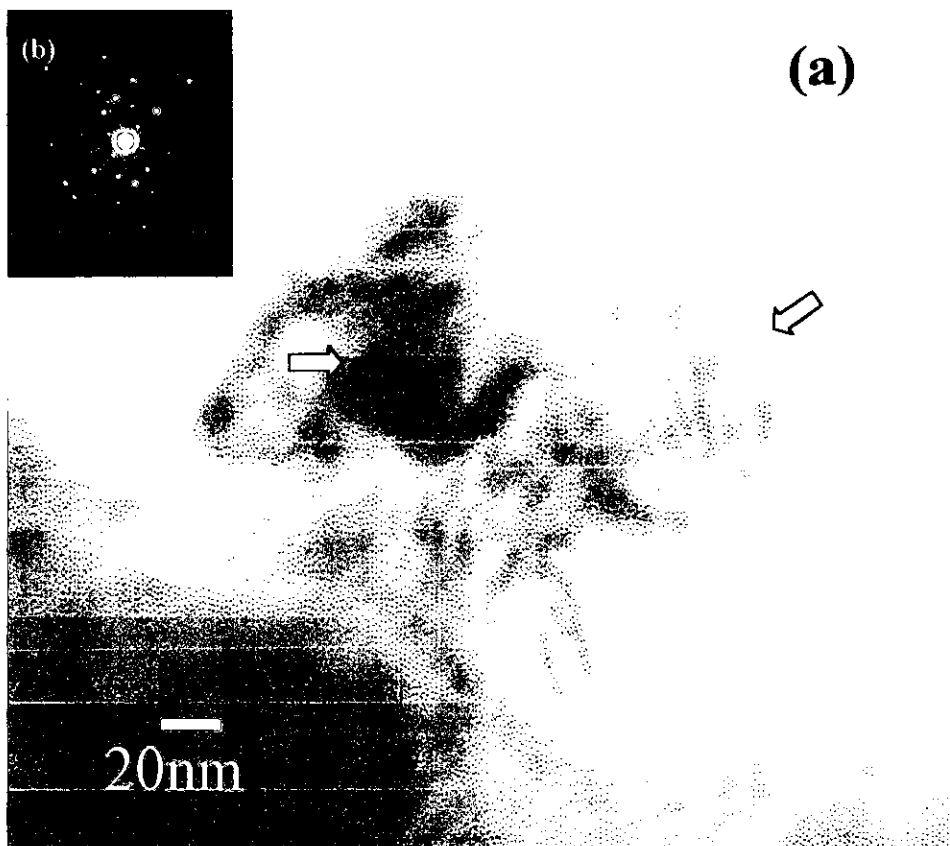


Figura 4.41. (a) Imagen de campo claro de una partícula de NiAl+6%at.Fe después del prensado en caliente, (b) Patrón de difracción obtenido de la región a).

En la figura 4.42 se muestra una imagen de alta resolución (HREM) de una región de la aleación NiAl+6%Fe, la cual muestra la distancia interplanar (0.203nm) característica de la matriz NiAl. Se observa la presencia de algunas partículas precipitadas en la matriz marcadas con una flecha blanca, el tamaño de estas partículas es variado. Es importante mencionar que algunas partículas después del sinterizado están en el rango de 50 a 180nm (figura 4.41).

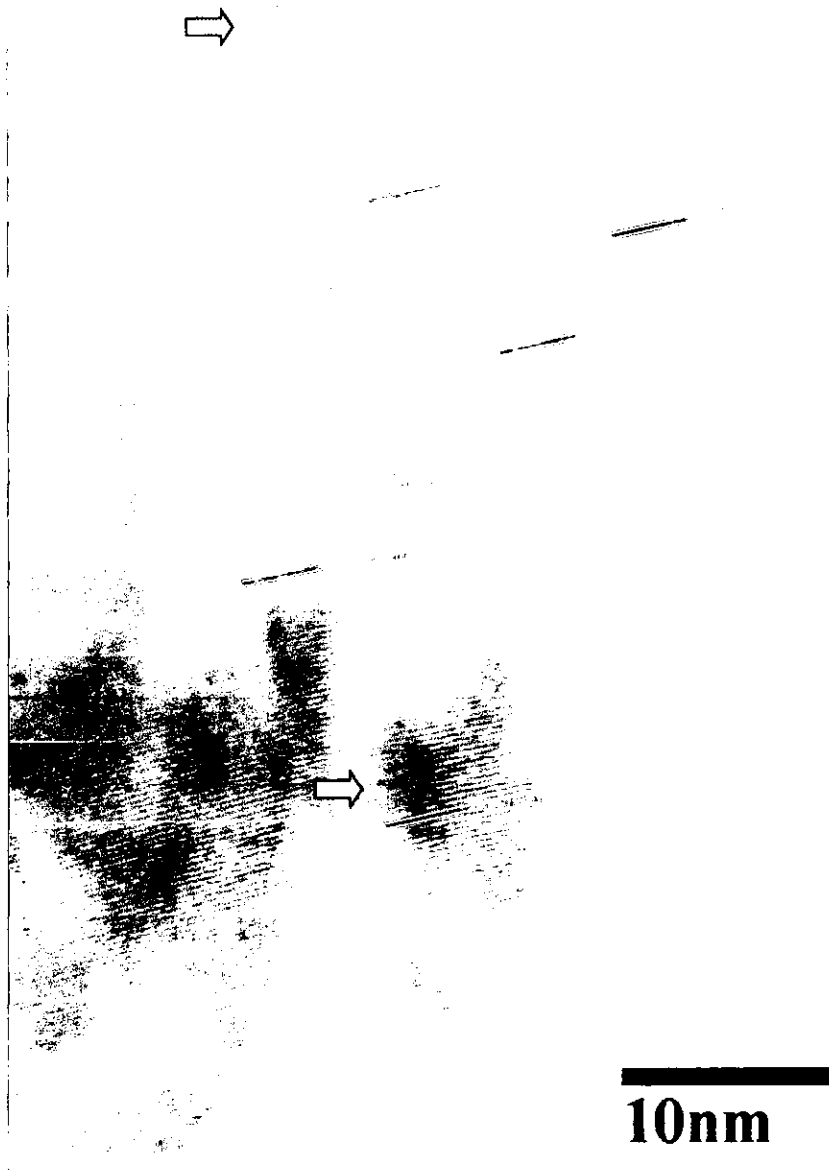


Figura 4.42. (a) Imagen de alta resolución de una partícula de NiAl+6%at.Fe, observándose la distancia interplanar de la matriz NiAl.

En el caso de adiciones de Mo al intermetálico NiAl. La figura 4.43 muestra una frontera de grano de la aleación NiAl+6%at.Mo. El cristal de lado derecho muestra franjas de espesor características de imágenes bajo condiciones de haz fuerte. Sin embargo, el cristal del lado izquierdo está bajo condiciones de haz débil y en este último caso se pueden apreciar pequeñas partículas precipitadas en la matriz. Fue mostrado experimentalmente en secciones anteriores que estas partículas son de Al_2O_3 .

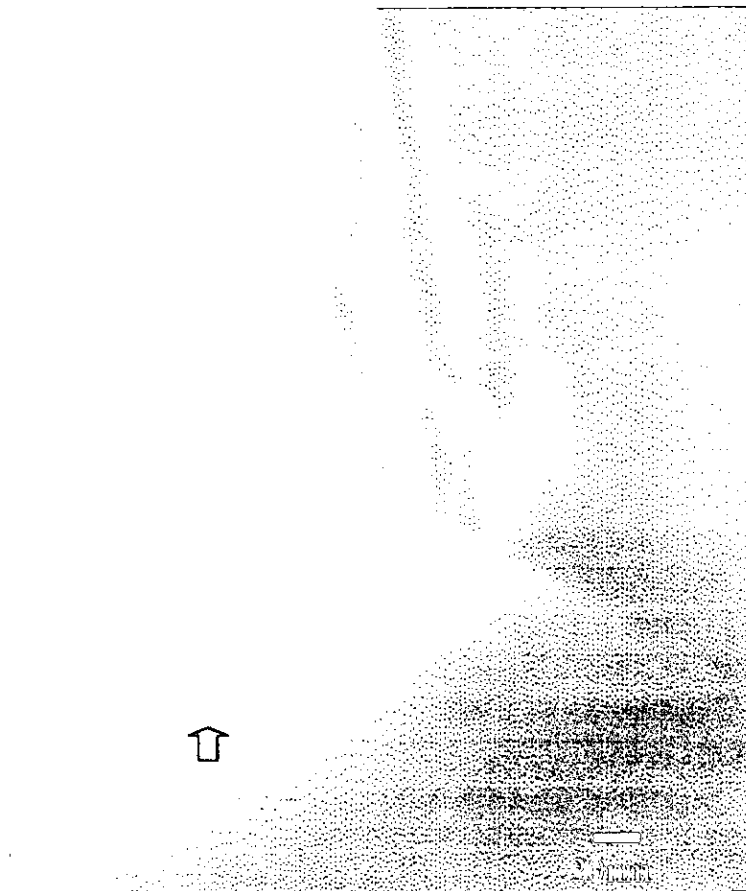


Figura 4.43. Imagen de campo claro de una frontera de la aleación NiAl+6%at. Mo después del prensado en caliente.

Algunas partículas en aleaciones de NiAl+6%at. de Mo presentan defectos cristalinos (figura 4.44). La figura 4.44 muestra las distancias interplanares (circulo blanco) de 0.232nm de la fase Mo_2C . En esta misma micrografia se ilustra la imagen de una partícula de Mo_2C , la cual presenta

un defecto cristalino, posiblemente una dislocación. En esta fotografía también se muestra las diferencias en tamaños de partículas. La partícula encerrada en el círculo consta de únicamente algunos planos atómicos en comparación con partículas mayores en las cuales inclusive ya se ven la presencia de defectos cristalinos.



Figura 4.44. Imagen de alta resolución de la aleación NiAl+6%at.Mo, observándose un defecto y distancias interplanares de la matriz NiAl.

La figura 4.45 muestra la imagen de campo oscuro de la aleación NiAl+6%Fe2%Mo después del proceso de sinterización, donde se observa claramente tamaños de partículas nanométricas (50nm en forma redonda) totalmente distribuidas en toda la muestra y pueden ser de la fase Mo₂C. Es interesante destacar la morfología redonda de estas partículas. La fotografía muestra que esta morfología no depende del tamaño de partícula pues aun las partículas más pequeñas tienen esta característica. En esta aleación también se obtiene una evidencia de los sistemas de deslizamiento. La figura 4.46 muestra una acumulación de dislocaciones cerca de la frontera de grano. La matriz por lo tanto tiene signos característicos de una actividad plástica. Las

dislocaciones incrementan las propiedades mecánicas por la distorsión en la red, esta dislocación puede ser originada por la deformación mecánica durante el proceso de AM o por generación térmica en el sinterizado.

Un detalle más fino de las características microestructurales de una de estas partículas redondas se ilustra en la figura 4.47 obtenida a partir de una aleación NiAl+6Fe2Mo (% atómico). Este tipo de partícula muestra la presencia de patrones de Moire debido a la interacción entre la red cristalina de la matriz y la partícula misma. La imagen también muestra la presencia de defectos (indicados por flechas) en zona de la micrografía con resolución atómica. Por estudios de MET se observó que en esta aleación después del sinterizado no existe un incremento considerable en el tamaño de grano en comparación con la aleación NiAl+6%at.Fe. Además la densificación del material lograda es de 96.3% y la dureza de 610Hv.



Figura 4.45. Imagen de campo oscuro de la aleación NiAl+6Fe2Mo(%at.) después del proceso de sinterización.

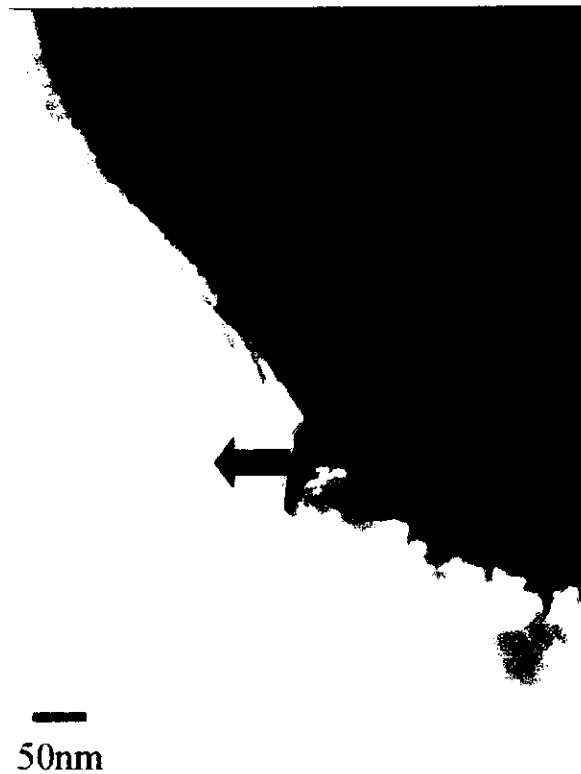


Figura 4.46. Imagen de campo oscuro de la aleación NiAl+6.Fe2Mo(%at.) mostrando dislocaciones que se van hacia a la frontera de grano.

También se puede destacar que partículas grandes (>100nm) como empiezan a mostrar facetamientos. Esto se observa claramente en la figura 4.48, donde las partículas pequeñas muestran la morfología característica (redondas), sin embargo las partículas grandes se alejan apreciablemente de esta morfología.

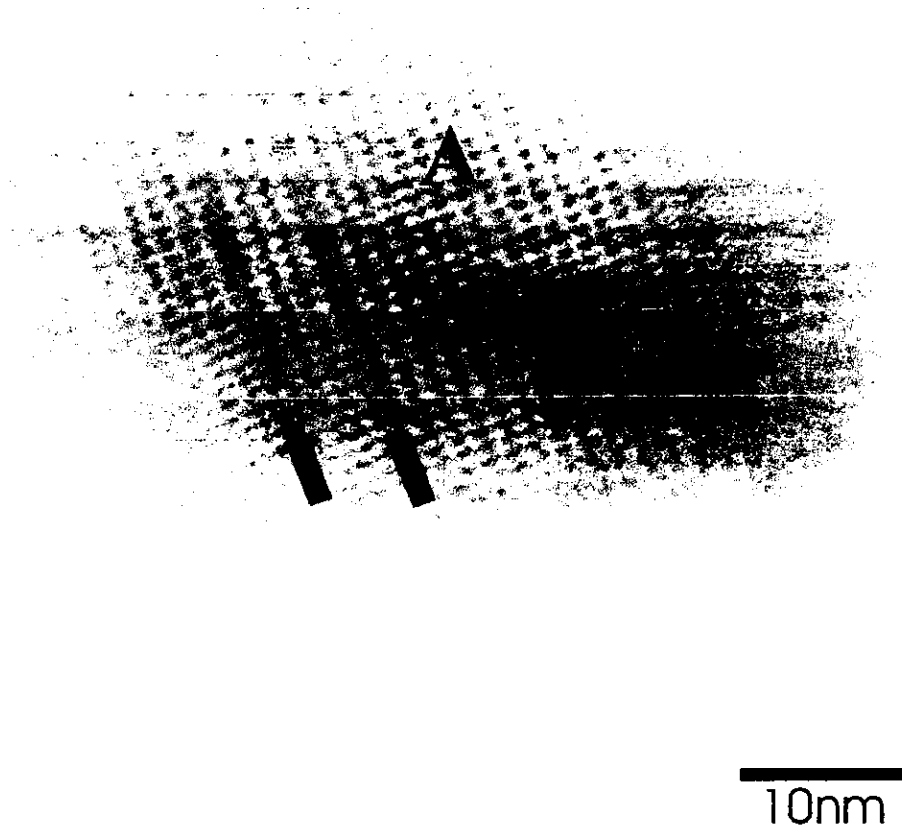


Figura 4.47. Imagen de HREM de una región de la aleación $NiAl+6Fe_2Mo$ (%at.).

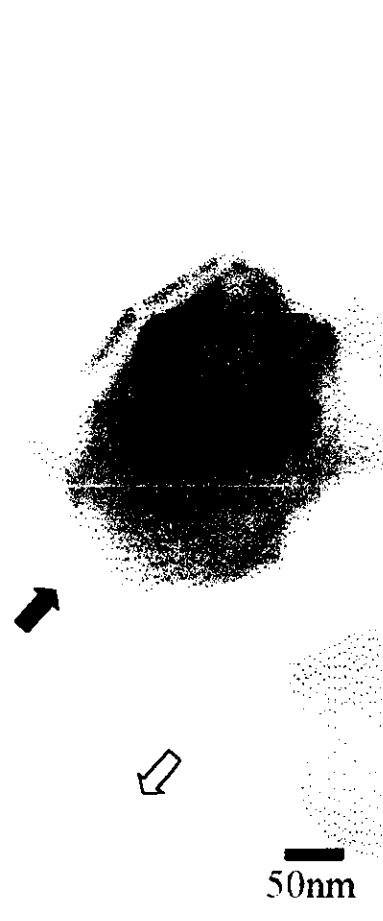


Figura 4.48. Imagen de campo oscuro del crecimiento de partículas en forma equiaxial en la aleación NiAl+6Fe2Mo(%at.).

Una imagen de campo claro de la aleación NiAl+6Fe2Mo (%at.) es mostrada en la figura 4.49, donde existe una precipitación de partículas (50nm forma redonda) dentro de una partícula grande en forma equiaxial. Las partículas pequeñas precipitadas son marcadas con flechas. La figura 4.49b muestra el patrón de difracción obtenido de la región mostrada en la figura 4.49a. Este patrón corresponde a una estructura cristalina B2. El eje de zona determinado en el patrón es [] de la matriz (reflexiones principales).

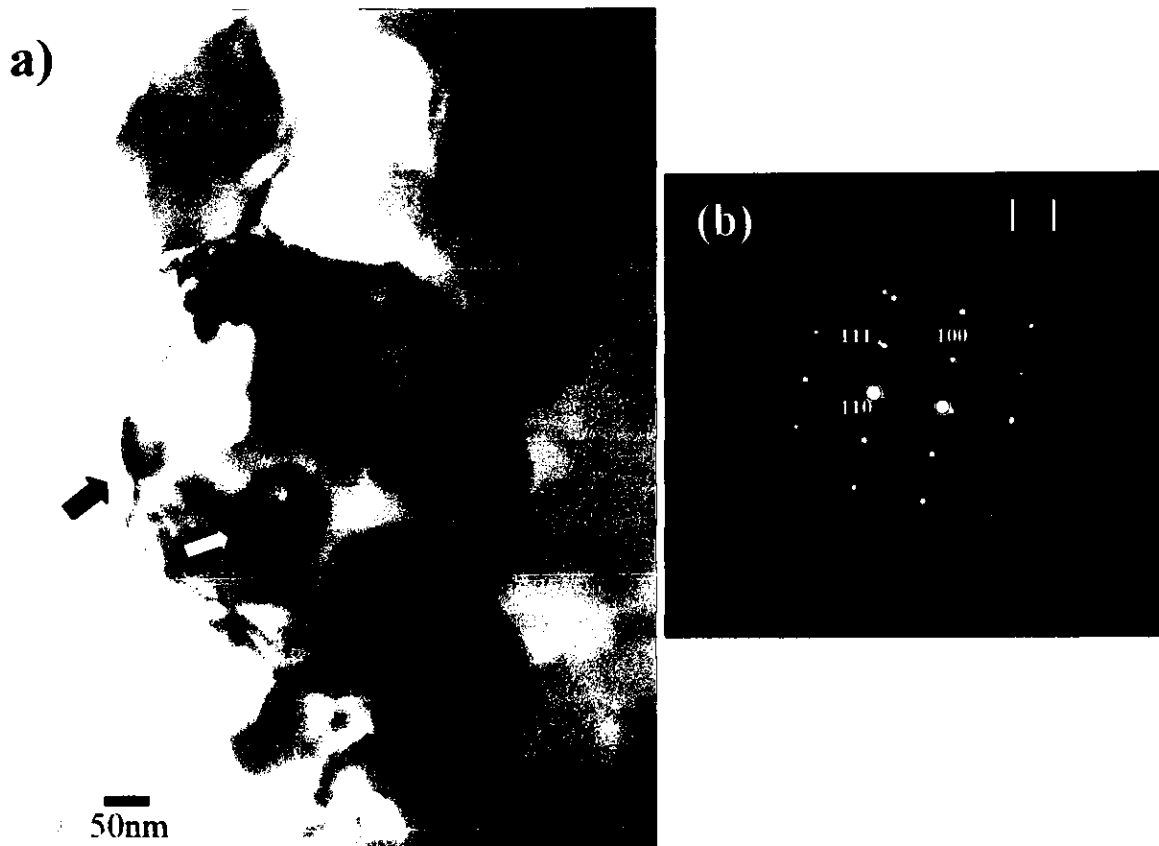


Figura 4.49. (a) Imagen de campo claro mostrando la precipitación de partículas dentro de una partícula grande en forma equiaxial. (b) patrón de difracción de la región a).

CAPITULO V

Discusión de resultados

5.1. Polvos Aleados Mecánicamente.

Mediante el proceso de aleado mecánico se obtuvo el intermetálico NiAl, el cual tiene una estructura cristalina B2, la formación del intermetálico se llevo a cabo mediante una reacción espontánea dentro del contenedor, esto debido principalmente al continuo golpeteo entre los polvos y bolas, como se aprecia en la figura 4.1a. Usando una relación de 6.8:1 (polvo/bolas) se produce una disminución considerable en el tamaño de partícula (figura 4.1b). Lo anterior se deduce de la disminución en la intensidad de las señales por DRX y al ensanchamiento de las reflexiones en función del nivel de energía producido por el molino. Además, el pico correspondiente a la reflexión (100) muestra una menor intensidad integrada de la que tendría en relación con la de la reflexión (110) en el NiAl que presenta una estructura totalmente ordenada. De los reportes de DRX (fichero JCPDS 20-0019), se tiene que para el NiAl totalmente ordenado la relación de intensidades integradas $I_{(100)} / I_{(110)}$ es de 0.27. Para el material producido por aleado mecánico de composición inicial de $Al_{56}Ni_{44}$ molido por 4:30 horas con una relación de peso/bolas de 6.8:1, se determinó una relación de $I_{(100)} / I_{(110)}$ de 0.14. Si se divide el valor de la relación (fichero JCPDS 44-1185) obtenido para el AM entre el valor obtenido para el NiAl, se obtiene $0.14/0.27 = 0.555$. La raíz cuadrada de este valor es 0.720, y éste valor es mayor al obtenido para el NiAl de parámetro de orden de largo alcance $(0.68)^{[142]}$.

Como resultado se tiene la eliminación del orden de largo alcance en las redes cristalinas. De lo anterior se considera que el intermetálico NiAl producido por AM en este trabajo está

parcialmente desordenado. El parámetro de orden medido del patrón de DRX correspondiente a la fase B2 producida por AM es de 0.720, valores similares (0.63^[31], 0.81^[143]) son obtenidos para el NiAl nanocristalino producido por aleado mecánico. Una de las variables para obtener mayor ductilidad en el NiAl es variando la estequiometría del compuesto. Por esta razón, mezclas de polvos elementales de composición Al₅₆Ni₄₄ fueron seleccionadas para la obtención del intermetálico NiAl por aleado mecánico y prensado en caliente.

El tamaño de partícula de los polvos varía entre el rango de 3 a 9 μm (figura 4.7) determinado por MEB. La forma semi-redonda y aglomeraciones es obtenida como consecuencia del uso del metanol como agente controlador del proceso para prevenir la adherencia principalmente del Al a las bolas de acero o al contenedor, fomentándose colisiones entre los polvos y bolas al modificar la superficie de las partículas deformadas. Análisis químicos realizados a la aleación Al₅₆Ni₄₄ por EDS reflejan que no hay contaminación de Fe (tabla IV.2). Este elemento normalmente se reporta debido a que en el proceso de molienda se fracturan los balines ó se desgastan ocasionando desprendimiento de hierro en los polvos. Se tuvo el cuidado para que no se contaminaran los polvos producidos por AM con Fe. Claramente se observó que en el NiAl producido por AM, el tamaño de los polvos está en el rango nanométrico de 30 a 50nm por MET (figura 4.11). El patrón de difracción obtenido de una región del NiAl muestra reflexiones de anillos como consecuencia del tamaño de grano muy pequeño y evidencia que el material es policristalino.

Adiciones de Fe. Este elemento se encuentra formando una solución sólida con el intermetálico NiAl, como se muestra en la figura 4.2. De acuerdo a cálculos realizados el Fe puede sustituir átomos de Al, esto puede ser explicado en función de la diferencia de energía de enlace del Ni-Fe y NiAl, donde existe una mayor atracción entre el Ni-Al que entre el Ni-Fe. Este elemento refina el tamaño de grano tal como lo muestran los resultados (tabla IV.3), basados en estudios por MEB y MET. La figura 4.9 muestra que con las adiciones de Fe (6% atómico) existe una disminución del tamaño de grano hasta 1 μm , valor menor que al obtenido para el NiAl sin adiciones. Un refinamiento mayor es obtenido con 6% atómico de Fe (tabla IV.3). Estudios de MET (figura 4.12) revelan el tamaño de grano obtenido con adiciones de Fe (2% atómico) de 15-20 nanómetros estos son menores que los tamaños de grano obtenidos para el NiAl sin adiciones.

La presencia de este elemento (Fe) es mostrado por la señal de composición química (figura 4.12c).

Adiciones de Ga. Este elemento se encuentra formando una solución sólida con el intermetálico NiAl, como se muestra en la figura 4.3. De acuerdo a cálculos realizados el Ga puede sustituir átomos de Ni, esto puede ser explicado en función de la diferencia de energía de enlace del Ni-Ga y Ni-Al, donde existe una mayor atracción entre el Al-Ga que entre el Ni-Al. Este elemento refina el tamaño de grano tal como lo muestran los resultados de la tabla IV.3 y los estudios de MET. En la figura 4.13 con adiciones de Ga (6% atómico) se observa que el tamaño de los cristales están en el rango nanométrico 20 nm o menores. El patrón de difracción obtenido de una región de la aleación NiAl+Ga₆ (figura 4.13b) muestra un material policristalino con la presencia de elementos mostrados en la figura 4.13d.

Adiciones de Mo. El comportamiento es similar a los elementos Fe y Ga. El Mo incrementa el parámetro de red en comparación con el NiAl (tabla IV.3). Esto indica que este elemento (Mo) se encuentra formando una solución sólida con el intermetálico NiAl y forma segundas fases de Mo₂C. Por aleado mecánico el límite de solubilidad del Mo en NiAl es menor al 2% atómico como se muestra en los patrones de DRX en la figura 4.4. De acuerdo a cálculos realizados el Mo puede sustituir átomos de Al ó Ni, esto puede ser explicado en función de la diferencia de energía de enlace. Este elemento refina el tamaño de grano tal como lo muestran los resultados de las mediciones del FWHM por DRX en la dirección <110> (tabla IV.3) y estudios por MET. Con 6% atómico de Mo existe un mayor refinamiento en la estructura debido a que se incrementa el contenido de la fase Mo₂C, fase que tiene mayor dureza que el NiAl. Durante el proceso de AM está fase se fractura y refina la estructura cristalina B2 (tabla IV.3). La formación del Mo₂C es originado por la reacción del Mo con pequeñas cantidades de metanol, el cual es adicionado en el proceso de aleado mecánico para evitar que los polvos se adhieran al contenedor y existiera mayor recuperación de los mismos después del AM. Un comportamiento similar, se obtuvo por Takahashi y colaboradores^[39] con adiciones de 10 y 30% en volumen de Mo originando la fase de Mo₂C por aleado mecánico. Estudios de MET muestran que el tamaño de los cristales están en el rango nanométricos 20 nm en comparación con la aleación Al₅₆Ni₄₄, donde los tamaños de grano

están entre 30-50nm (figura 4.14). El patrón de difracción obtenido de una región de la aleación NiAl+6%at.Mo (figura 4.14b) muestra que los polvos obtenidos son de naturaleza policristalina.

Adiciones de dos elementos al intermetálico NiAl. Cuando se realizaron adiciones de dos elementos aleantes al intermetálico NiAl, como se muestra en la composición nominal de las aleaciones fabricadas (tabla III.2), se observa que en el caso de adiciones de Fe y Mo, estos elementos entran en solución sólida y forman segundas fases (determinado por estudios de DRX figura 4.5). Cuando incrementamos el contenido de Fe y Mo tiende a desaparecer la estructura parcialmente desordenada B2 y forma algunos picos de NiAl, Mo y Ni. Debido a que se excede el límite de solubilidad con el NiAl por aleado mecánico como se muestra en la figura 4.5b y c. Solo las adiciones de 2%at.Fe y 2%at.Ga al NiAl, entran en solución sólida sin formar segundas fases. La tabla IV.4 muestra en forma resumida las fases encontradas con estas adiciones por AM.

5.2. Sinterización de las Aleaciones por Prensado en Caliente y Densificación.

Los polvos aleados mecánicamente cambian su estructura durante el prensado en caliente, debido a la presión y temperatura aplicada. Las fronteras entre las superficies externas de las partículas de polvo tienden a desaparecer. Los tamaños pequeños de grano provocan distancias de difusión pequeñas y por consecuencia una mayor densificación. En el caso de las muestras sinterizadas se tiene que la microestructura de la muestra sinterizada presenta heterogeneidad en tamaño por lo que existen granos en el rango nanométrico y algunos fuera de este, esto se observa por MEB (figura 4.7). El cambio de estructura suscitado en las distintas aleaciones durante la sinterización se puede argumentar de la siguiente manera: En los polvos molidos la energía se almacena en todo el volumen de la muestra a través de los defectos (vacancias, dislocaciones, límites de grano, etc.). La fracción volumétrica en las fronteras de grano debe ser elevada en estos materiales, sin

embargo, las fuerzas dirigidas al crecimiento en tamaño de grano deben ser altas para disminuir la energía interfacial del sistema a temperaturas altas.

Durante la sinterización la energía almacenada se convierte en energía de recristalización o nucleación de nuevas fases. La producción de nuevas fases depende del equilibrio termodinámico y de la formación de nuevas fases. Si estas energías son menores que la energía de formación de la fase original hay una transformación. La energía almacenada promueve la formación de nanogranos con los límites de grano llenos de defectos.

En la figura 4.15 se muestra el incremento en la densidad con el incremento en la temperatura y tiempo de sinterización para la aleación $Al_{56}Ni_{44}$. Niveles del 95% de densificación son obtenidos a la temperatura de sinterización de 1500°C por 60 minutos. Además, a 1200°C por 30 minutos se obtiene una densificación del 93%. Estos valores son calculados en función de la densidad del NiAl de 5.85 g/cm^[11,12], valor de densidad para el NiAl de composición estequiométrica. Un comportamiento similar es observado con los valores de dureza, al obtener mayor densificación, se obtiene mayor dureza tal como lo muestra la figura 4.16.

El tamaño en los pequeños cristales de los polvos AM incrementa con el tiempo y temperatura de sinterización, esto determinado en base a estudios de DRX por el método de Scherrer (figura 4.17). Para una sinterización a una temperatura de 1200°C por 30 minutos se obtiene el mismo tamaño de cristal en comparación con el obtenido a una temperatura de sinterización de 1500°C por 15 minutos como se puede observar en la figura 4.18. En base a estos resultados preliminares se determinó que sería interesante observar el efecto de la sinterización a las dos temperaturas de 1200°C / 30 minutos y 1500°C / 15 minutos con las aleaciones producidas por AM (tabla III.2). Los patrones de difracción de rayos X de los polvos intermetálicos (NiAl) (figura 4.18) cambian después del prensado en caliente como se observa en la intensidad del pico en la dirección <110> de la estructura cristalina B2 del NiAl. Para los polvos de NiAl aleados mecánicamente se obtienen tamaños de grano de 11 nm y para los mismos polvos, después del sinterizado, se obtiene 22nm, esto determinado por la ecuación de Scherrer. Como se muestra en las figuras 4.29a y b, al sinterizar a temperaturas de 1200°C y 1500°C, el proceso de sinterización se dio por

la formación de aglomerados sinterizados que crecieron en tamaño hasta $1\mu\text{m}$ y en la muestra sinterizada a 1500°C hasta $2\mu\text{m}$. Dentro de estos aglomerados quedan poros menores a $1\mu\text{m}$ en tamaño (figura 4.29).

Se ha reportado que en el proceso de sinterización de polvos en materiales metálicos o cerámicos no se han logrado densificaciones mayores al 90% debido a las aglomeraciones que existen en los polvos antes del sinterizado. Aglomeraciones en nuestros polvos fueron observadas (figura 4.7), por lo tanto no se logró densificar a más del 93% en la aleación $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$ por prensado en caliente, posiblemente si se emplea otro proceso de sinterización se lograrían densificaciones mayores.

Imágenes de MEB en muestras de NiAl sin adiciones a las dos temperaturas de sinterización 1200°C y 1500°C (figura 4.29), muestran la matriz intermetálica NiAl en tono gris, mientras que aparecen precipitados de Al_2O_3 tono gris-oscuro y tono oscuro de la porosidad. Durante el proceso de sinterización el aluminio reacciona muy espontáneamente con el oxígeno, por lo tanto el contraste gris-oscuro observado corresponde a la fase Al_2O_3 (figura 4.29a y b), corroborado con la fase detectada en los espectros de difracción de rayos-X (figura 4.23) y análisis químicos efectuados, observándose una concentración de oxígeno, con lo que se comprueba la existencia de alúmina (figura 4.30). Además se muestra en las figuras 4.29a y b, que en las aleaciones sinterizadas a 1200°C por 30 minutos, el tamaño y volumen de los precipitados de Al_2O_3 son menores (figura 4.29a) comparados con los sinterizados a 1500°C por 15 minutos. El proceso de sinterización por prensado en caliente se da por la unión de partículas para formar volúmenes sinterizados interconectados que crecen en tamaño conforme aumenta la temperatura y tiempo de sinterización.

5.2.1. Efecto de las Adiciones (Fe, Ga y Mo) al Intermetálico NiAl en el Proceso de Sinterización.

La tabla IV. 5 presenta los resultados obtenidos de las mediciones de densidad, tamaño del cristal y dureza a las dos temperaturas de sinterización. La densidad de las aleaciones sinterizadas se determinó aplicando el método de Arquímedes. Estos resultados muestran que los valores de densificación incrementan con las diferentes adiciones al intermetálico NiAl. De los resultados de la tabla IV.5, se puede observar que la densidad de las muestras sinterizadas a 1200°C por 30 minutos están entre el rango de 91 a 98% y son mayores a los obtenidos a la temperatura de 1500°C por 15 minutos (90-95%). Esto está relacionado con los elementos aleantes que ocasionan formación de segundas fases a mayor temperatura y el tamaño de grano se incrementa con la temperatura de sinterización. En la aleación NiAl+2Ga6Mo (%at.) se lograron densificaciones del 98%. Lo cual está en función del tamaño de grano obtenido (20nm) determinado por la ecuación de Scherrer, en comparación con el obtenido para el NiAl sin adiciones de 23nm (tabla IV.5).

Resultados de las mediciones de dureza realizadas en las muestras sinterizadas son mostrados en la tabla IV.5. Todos los valores de dureza registrados son superiores a 443 Hv para las muestras sinterizadas a 1500°C y de 520 a 684 Hv para las sinterizadas a 1200°C. Estos valores resultan superiores a los obtenidos en muestras producidas por métodos convencionales y AM. De las mediciones efectuadas se observa que la mayor dureza obtenida con los diferentes elementos aleantes es la aleación NiAl+2Ga6Mo (%at.) a una temperatura de 1200°C por 30 minutos, lo cual se debe a la formación del carburo de molibdeno (Mo_2C) determinada por DRX y a la densificación obtenida después del sinterizado.

La medición del tamaño de los cristales más pequeños (ecuación de Scherrer) está en función con los estudios de DRX en la intensidad del pico de la dirección $\langle 110 \rangle$. De la tabla IV.5 se observa que el tamaño se encuentra entre el rango de 21 a 26nm para las muestras sinterizadas a 1200°C por 30 minutos. Un comportamiento similar es mostrado cuando se empleó la temperatura de

sinterización a 1500°C por 15 minutos (23 a 28nm). En los patrones de difracción de rayos-X de las muestras sinterizadas (figuras 4.23, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28), las reflexiones presentes corresponden a la estructura cristalina B2, Al₂O₃ y Mo₂C.

En base a la revisión capítulo II (2.4) se han obtenido grandes densificaciones en el intermetálico NiAl, pero usando otros procesos de sinterización^[76]. Usando el método de prensado en caliente se logran densidades del 97% con una presión de 68 a 87 MPa, empleando una temperatura de 1000°C por 2 horas^[65]. La densidad de las muestras consolidadas fue determinada usando un picnómetro de helio. Se detectó la presencia de Al₂O₃ y AlN en toda fase NiAl, la cantidad del AlN es pequeña en comparación con la Al₂O₃. La mayor cantidad de alúmina proviene de los polvos de aluminio. El óxido y nitruro son formados durante la molienda a través de una reacción con la atmósfera. Sin embargo, tales reacciones producen sólo pequeñas cantidades de precipitados, sin adiciones de oxígeno o nitrógeno a la atmósfera. El prensado en caliente tiene el efecto de homogeneizar la composición y reducir el número de defectos y solutos en el NiAl.

De estudios recientes^[53] se obtuvieron densificaciones del 92-93% en aleaciones Al₅₆Ni₄₄ producidas por aleado mecánico, utilizando un proceso de sinterización por plasma (SPS) a 1000°C. Esto sugiere que el limitado nivel de densificación reside en la formación rápida de la fase intermetálica durante el proceso de SPS o por la baja presión aplicada (50 MPa). Un comportamiento similar es el obtenido en el presente trabajo para una misma aleación sin adiciones aleantes, ya que se empleó una presión de 40 MPa, pero se detectaron formaciones de alúmina por DRX a las dos temperaturas de sinterización como se muestra en la figura 4.29, esto debido al proceso de sinterización.

La microestructura obtenida mediante MEB de la aleación NiAl con adiciones de 6% atómico de Fe se muestra en la figura 4.32. Se observa en esta figura ligeros cambios con los resultados obtenidos sin adiciones aleantes (figura 4.29). No se observa un tamaño de grano después del proceso de sinterización debido al tamaño producido mediante el proceso de aleado mecánico (tamaños nanométricos), como el mostrado por microscopía electrónica de transmisión (figura 4.40). De esta imagen se observa la matriz intermetálica en tono gris, mientras que aparecen

precipitados de Al_2O_3 tono gris-oscuro. En comparación con la figura 4.29 no se observan grandes cantidades de precipitados de Al_2O_3 , corroborado por estudios de DRX, donde no se detecta la presencia de esta fase. Las cuantificaciones realizadas y análisis químico corroboran la relación del elemento adicionado al intermetálico NiAl (figura 4.33a y b).

5.3. Propiedades Mecánicas.

Las mediciones de dureza registradas en el tabla IV.5 indican los valores de dureza alcanzados en las aleaciones producidas por aleado mecánico y sinterizadas mediante un prensado en caliente. Estos resultados son mayores a los registrados en aleaciones por métodos convencionales y AM. Se obtuvieron durezas altas (684Hv) para la aleación NiAl+2Ga6Mo (%at.) producidas a una temperatura de 1200°C por 30 minutos, esto puede ser atribuido al tamaño de grano nanométrico registrado y a la influencia de la composición química que afecta directamente a la microestructura. La formación del carburo de molibdeno (Mo_2C) determinado por DRX y la alta densificación combinada con la estructura refinada de grano dan la resistencia del material.

Las aleaciones se sometieron a ensayos de compresión a temperatura ambiente, para evaluar su deformación. Es importante mencionar que los ensayos fueron detenidos cuando existía una variación en la carga y desplazamiento mediante la sensibilidad del equipo empleado. Evitando que hubiera un reajuste en la estructura y se obtuvieran valores mayores de deformaciones. Considerando que es el punto en el cual el material empieza a fisurarse. Las curvas de esfuerzo verdadero-deformación verdadera se muestran en las figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22. Se puede observar de estas figuras el comportamiento plástico de las aleaciones producidas en este trabajo. Los valores de esfuerzo a la cedencia para estas aleaciones fueron medidas a partir de las curvas esfuerzo deformación al 0.2% del esfuerzo verdadero (tabla IV.6).

La figura 4.19 muestra que las aleaciones $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$ sinterizadas a 1500°C por 15 minutos tiene valores menores de esfuerzo máximo y esfuerzo de cedencia que las sinterizadas a 1200°C por 30

minutos y muestras aleadas (Fe, Ga y Mo), como se muestra en la tabla IV.6. Esto se debe al crecimiento en el tamaño de grano durante la sinterización, eliminando una gran cantidad de dislocaciones, obteniéndose al final un material con baja cantidad de dislocaciones. Esta baja cantidad de dislocaciones provoca que durante la deformación exista un número reducido de dislocaciones que se puedan multiplicar y moverse, lo que dificulta la cedencia del material. Además, cuando sometemos los polvos a temperaturas elevadas existe la formación de segundas fases como Al_2O_3 (figura 4.23) e incrementa el tamaño del cristal (tabla IV.5), con tamaños pequeños obtenemos mayores deformaciones (1200°C/30minutos). En el intermetálico NiAl sin adiciones de elementos aleantes sinterizado a 1200°C por 30 minutos se obtienen deformaciones del 11.84%, con un esfuerzo máximo de 2030 MPa y un esfuerzo de cedencia de 1542 MPa y estos valores son mayor a los reportados hoy en día^[1,45,53,73] por aleado mecánico.

M. Dollar y colaboradores^[73] reportaron valores del esfuerzo de cedencia entre 1275 y 1455 MPa para aleaciones Ni-47.4Al-1.36Ti-.56Mo y Ni-42.26Al-1.38Ti de los ensayos de compresión a temperatura ambiente (figura 2.4 capítulo II), las muestras fueron producidas por AM y extruídas en caliente. Las cuales tenían un tamaño de grano promedio de 0.5 μm , así como partículas dispersas de Al_2O_3 con tamaños de 0.1 μm . Estos valores de cedencia son comparables con los reportados en el presente trabajo, asimismo el tamaño de grano. Sin embargo, en las muestras producidas por extrusión la cantidad y tamaño de las partículas dispersas pueden producir un marcado efecto en el endurecimiento del material. Por lo tanto, en nuestros materiales las aleaciones producidas por AM y prensado en caliente, parece haber endurecimiento por partículas de segunda fase, como en el caso de la aleación $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$ donde se detectaron precipitados de Al_2O_3 por DRX y precipitados de Mo_2C para adiciones de Mo o combinaciones de este elemento con otro elemento. En el presente trabajo el tamaño de grano del NiAl es considerablemente menor y seguramente son los responsables de la gran resistencia en niveles de resistencia mecánica observada al comparar con NiAl de tamaño de grano “convencional”.

5.3.1. Deformación con las Adiciones de Elementos Aleantes al NiAl.

En la figura 4.20 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para las adiciones de Fe, Ga y Mo al intermetálico NiAl, de estas figuras se observan que con adiciones de Fe se obtienen deformaciones del 22 % (NiAl + 6% atómico Fe), valor mayor que el obtenido para el NiAl sin adiciones, además se incrementa el esfuerzo máximo y esfuerzo de cedencia, como se muestra en la tabla IV.6. El incremento en la ductilidad obtenido con adiciones de Fe se puede deber a que se está disminuyendo las fuerzas de energía de enlace en este elemento.

En el caso de adiciones de Mo (figura 4.20) al NiAl se obtiene menor deformación plástica. Esto es debido a que se forman Mo_2C (figura 4.26), lo cual origina un material muy duro y frágil tal como lo muestran los valores de la tabla IV.6. Se obtienen deformaciones del 9.85% con un esfuerzo de cedencia de 1693 MPa, cuando se adicionó 2 % atómico de Mo, presentando un poco de deformación plástica y cuando se incrementa el contenido de este elemento (6% atómico) deformaciones del 7.1% son obtenidas, con un esfuerzo de cedencia de 2055 MPa sin presentar deformación plástica. Un comportamiento similar es mostrado con adiciones de Ga. En el caso de la muestra NiAl+6% atómico de Ga se puede observar que se requieren esfuerzos grandes para iniciar el flujo plástico. Con adiciones de Ga, obtenemos menores deformaciones que las de la aleación $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{44}$, pero mayor resistencia a la cedencia. De acuerdo a los estudios realizados por DRX con este elemento existe un refinamiento en la estructura B2 del NiAl, pero no tan significativo como en el caso de adiciones de Fe (tabla IV.3).

La Figura 4.21 muestra los resultados de la combinación de elementos aleantes, Fe y Mo al intermetálico NiAl con diferentes contenidos, donde observamos que se obtienen mayores deformaciones (19.15%) para la aleación NiAl+6Fe2Mo (%at.). Esto concuerda con la densificación lograda en el proceso de prensado en caliente del 96.3% y tamaño de los pequeños cristales obtenido de 21.41nm (tabla IV.5), en contraste con los valores obtenidos para las diferentes combinaciones de elementos aleantes. En el caso de las combinaciones de adiciones de Fe y Ga, un comportamiento similar es mostrado en la figura 4.22, donde se obtienen deformaciones del 17.46% para la aleación NiAl + 6%Fe2%Ga. Esta deformación es mayor a la

lograda para el intermetálico NiAl sin adiciones, lo cual refleja que se logran grandes deformaciones si se mezclan cantidades de 6% atómico de Fe con otro elemento en bajo contenido, como 2 %atómico de Mo o Ga.

No se muestran las graficas y resultados para las aleaciones NiAl+2Ga6Mo (%at.) y NiAl+6Ga2Mo (%at.) debido a que las mordazas diseñadas donde se realizaron los ensayos de compresión tenían valores de dureza menores a los obtenidos para estas aleaciones y dichas mordazas se deformaban durante este ensayo, originando datos no confiables. Por lo tanto no se realizaron los ensayos de compresión para las aleaciones mencionadas (tabla IV.6), igualmente para algunas aleaciones sinterizadas a 1500°C por 15 minutos. Para la aleación NiAl+6Ga6Mo (%at.) se obtuvieron ductilidades iguales a las obtenidas para el NiAl sin adiciones, solo que soporta más esfuerzo a la fractura y cedencia; esto está en función de las fases formadas durante el proceso de prensado en caliente.

Los resultados de los ensayos de compresión a la temperatura de sinterización de 1500°C por 15 minutos se observa un comportamiento similar a los sinterizados a 1200°C por 30 minutos (tabla IV.6) solo que valores menores. En el caso de adiciones del 6 % atómico de Fe, se obtienen deformaciones de 19.9% a la temperatura de sinterización de 1500°C comparado con el obtenido del NiAl sin elementos aleantes (9.75%). Estos resultados son proporcionales a los obtenidos a 1200°C. Sin embargo deformaciones del 20% es obtenida para la aleación NiAl+2Fe2Mo (%at.), y del 21.97% para la aleación NiAl+6Fe6Mo (%at.), esto está en función de la gran densificación lograda y del tamaño de cristal obtenido.

Cabe mencionar que los cambios relativos de los esfuerzos de cedencia en compresión son consecuencia de los resultados obtenidos de dureza, tamaño de grano y temperatura de sinterización (tabla IV.6). Si tenemos valores altos en la dureza, la deformación disminuye. La cohesión alcanzada durante la sinterización permite que algunas aleaciones producidas (tabla III.2) presenten plasticidad significativa. Es evidente que los materiales fabricados en este trabajo algunas aleaciones producidas presentan valores bajos en la deformación, obteniendo grandes resistencias a la fractura, originando así un mecanismo de deformación existente en la

microestructura. De cualquier forma, será necesaria una observación detallada de las muestras deformadas para identificar los mecanismos de deformación que dieron origen en nuestro material a las deformaciones obtenidas.

Referente al módulo de Young, se muestran los resultados obtenidos de las diferentes aleaciones fabricadas (tabla IV.6). Estos resultados son obtenidos de la pendiente originada (esfuerzo-deformación) en los ensayos de compresión. Efectivamente concuerdan los resultados para cada aleación, cuando se obtiene un material duro ejemplo la aleación NiAl+6%at. de Mo, se obtiene el valor más alto en módulo de Young (44417 MPa), debido a que no existe una deformación plástica su comportamiento es prácticamente lineal entre el esfuerzo y deformación (pendiente prolongada figura 4.20), originando un material muy frágil. En el caso cuando se obtienen deformaciones grandes (22%, aleación con adiciones del 6% atómico de Fe) se obtienen valores bajos de módulo de Young (33458 MPa), reflejando la tenacidad del material. Comportamientos similares son obtenidos con las diferentes aleaciones de composición nominal mostradas en la tabla III.2.

5.4. Caracterización Microestructural.

El tamaño de grano en las aleaciones producidas no pudo ser cuantificado adecuadamente, debido a la dificultad para observar simultáneamente los granos pequeños y los de mayor tamaño por microscopía electrónica de transmisión (caso de la aleación Al₅₆ Ni₄₄, figura 4.11), sin embargo resultados por medio de la ecuación de Scherrer revelan que los granos de menor tamaño crecieron con el aumento de la temperatura y tiempo de sinterización (figura 4.17). Este tamaño calculado es solo de los pequeños cristales que difractan y se manifiestan en los patrones de DRX, lo cual revela un resultado aproximado del tamaño real obtenido después del sinterizado. El tamaño de grano de las distintas aleaciones sinterizadas no es uniforme, pero se sigue manteniendo en el rango nanométrico y prueba de esto son las imágenes de microscopía electrónica de transmisión presentadas en la sección de resultados.

Interpretación de fracturas

Es difícil definir las fracturas debido a la poca información que se tiene en fracturas a nivel nanocrystalino, pero existen diferencias en la morfología de las fracturas mostradas, indicando el efecto de los elementos aleantes (Fe, Ga y Mo) en la microestructura después de someter las aleaciones al ensayo de compresión a temperatura ambiente. Un factor dominante que induce a la fractura en las aleaciones es el esfuerzo necesario para propagar una grieta.

Estudios por MEB revelan un modo de fractura dúctil-frágil en el NiAl sin adiciones, lo opuesto a un modo de fractura frágil en el NiAl convencional^[1]. Los presentes estudios proporcionan la primera evidencia experimental inequívoca de ductilidad a temperatura ambiente del intermetálico en forma nanocrystalina. Smith^[148] reportó un comportamiento similar (no lineal) en las curvas esfuerzo deformación para algunas muestras nanocrystalinas, pero no se observa un modo de fractura dúctil como el mostrado en el presente estudio^[148]. Sin embargo, para la aleación AlNi+2Mo2Ga (%at.) se observa una fractura completamente frágil, debido a la formación de la segunda fase Mo₂C.

En todas las aleaciones, simple grietas fueron nucleadas cercas de la superficie y en el caso de las aleaciones que presentan mayor deformación (adiciones aleantes, ver tabla IV.6), la nucleación de las grietas son propagadas en la sección cruzada a la muestra (adiciones de 6% atómico de Fe, figura 4.35). Debe notarse que esta distorsión o deslizamiento también parece ser ocasionado por el funcionamiento de un simple sistema de deslizamiento, ocasionado por los diferentes cambios en las diferentes orientaciones iniciales. Finalmente, no había ninguna superficie clara o una superficie de defectos que se asociara con la nucleación de la grieta aunque las fracturas siempre fueron nucleadas cercas de la superficie. La presencia de grietas que en su propagación lleva a la fractura del material, es más frecuente en las muestras con contenidos de Mo o combinación de esté elemento con otro, comparado con el resto de las aleaciones ensayadas. Las grietas siempre se presentaron en la dirección de la carga.

Si se considera que la densidad de fuentes de dislocación es proporcional al área de las fronteras de grano e inversamente proporcional al tamaño de grano y si esa densidad es igual para todos los granos podría existir una densidad de fuentes de dislocaciones crítica que propiciaría una mayor plasticidad. La plasticidad presentada por las aleaciones producidas (tabla III.2) apoya el hecho de que las fuentes de dislocaciones pueden ser activadas y con está una propagación de un sistema de deslizamiento.

J. A. Eastman y colaboradores^[145] mencionan que el aumento en la generación de la dislocación es difícil con las disminuciones del tamaño de grano. Por ejemplo, Lasalmonie and Strudel^[146] estimaron las limitaciones del tamaño de grano, basados en modelos de deslizamiento de dislocaciones; para un modelo de apilamientos. Encontraron que el bajo límite es de 100nm considerando que para una fuente de la dislocación ejemplar es de 15nm. Se cree que esto lleva a una pérdida de dislocación, que controla la ductilidad en n-metales. Por otro lado, se espera que los mecanismos de difusión son más efectivos en n-metales, debido a su alta fracción volumétrica en el límite de grano, así como las uniones son de orden mayor^[147]. Mecanismo de deslizamiento en los límites de grano indican que la difusión en el límite de grano permite un deslizamiento, mediante el cual ocasiona un mecanismo que controla la deformación a temperatura baja en n-metales. Sin embargo, en n-metales el aumento en la ductilidad, es debido a los mecanismos de difusión que son aparentemente insignificantes comparado con la pérdida de dislocación. En el presente estudio se observó que en el caso de un material frágil de forma (grano grueso), como NiAl+6%at. Mo, en contraste con el comportamiento de n-metales, la mejora del mecanismo de difusión es acompañado con el refinamiento del tamaño de grano debido a las diferentes adiciones (Fe, Ga y Mo), como lo muestran los resultados de ductilidad a temperatura ambiente (tabla IV.6).

CAPITULO VI

Conclusiones

1. Se ha obtenido a través de reacciones espontáneas por medio del proceso de aleado mecánico el compuesto intermetálico NiAl con adiciones de elementos aleantes Fe, Ga y Mo.
2. El efecto principal de estos elementos sobre la microestructura de la aleación $Al_{56}Ni_{44}$ es la formación de soluciones sólidas, con la estructura intermetálica del NiAl. Sin embargo, las adiciones del Mo en las composiciones 2 y 6% atómico producen además de soluciones sólidas formaciones de segunda fase Mo_2C .
3. Se obtuvo un refinamiento en la estructura B2 con las diferentes adiciones ternarias. También se obtuvieron tamaños de grano de 50nm para la composición NiAl sin adiciones y de 20nm o menores para las diferentes adiciones ternarias (en el rango de composición de 2 y 6 % atómico) antes del sinterizado.
4. Mediante el proceso de sinterización por prensado en caliente (presión uniaxial) fue posible obtener densidades del 91 a 98% en las aleaciones sinterizadas a 1200°C por 30 minutos mayores a las obtenidas a la temperatura de 1500°C por 15 minutos (90-95%). La variación en la densificación está relacionada con las diferentes adiciones al NiAl, formaciones de segundas fases e incremento en el tamaño de grano. El tamaño de las partículas en los polvos después del proceso de sinterización es muy importante en las propiedades mecánicas.

5. Se lograron valores altos en la dureza (684Hv) para la aleación NiAl+2Ga6Mo (%at.) sinterizada a 1200°C por 30 minutos, esto se atribuye al tamaño de grano nanométrico y a la influencia de la composición química que afecta directamente a la microestructura. La formación de la fase Mo₂C y la densificación alta combinada con la estructura refinada de grano dan la resistencia del material.
6. La deformación obtenida por compresión del intermetálico NiAl con algunas adiciones fue ampliamente mejorada. Con adiciones 6%at. de Fe se obtuvieron deformaciones del 22% a la temperatura de sinterización de 1200°C. Las formaciones de segundas fases (Mo₂C) en este intermetálico disminuyen la deformación, como lo es el caso de la aleación NiAl+6%at.Mo (7.1%) valor menor al obtenido por el NiAl sin adiciones (11.84%).
7. El modo de fractura difiere de acuerdo a las adiciones de elementos y formaciones de segundas fases (Al₂O₃, Mo₂C) y es directamente dependiente de la cohesión en la interfase.

Bibliografía

1. B. S. Murty and S. Ranganathan, Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling, *Int. Mater. Rev.*, 43, No.3 (1998) 101-141.
2. Seetharama C. Deevi, Vinod K. Sikka, Philip J. Maziasz., Robert W. Cahn., International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties and Applications, Proceeding from Materials., 7-9 (1996).
3. N. S. Stoloff, *Metall. Trans.*, 24A (1993) 561.
4. R. Ferro, A. Saccone, Structure of Intermetallic Compound and Phases, edited by R.W. Cahn, P. Hassen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology, Germany., (1993) 123.
5. H. Westbrook, Structural Intermetallics, edited by R. Darolia, *et al.*, The Minerals Science & Materials Society, (1993) 1.
6. P. Pope & R. Darolia, *MRS Bulletin.*, May. (1996) 30.
7. D. T. Jiang and J. T. Guo, *Materials Letters.*, 36 (1998) 33-37.
8. C. Y. Cui, Y. X. Chen, J. T. Guo, D.X. Li and H.Q. Ye, *Materials Letters.*, 43 (2000) 303-308.
9. E. A. Feest and J. H. Tweed, *Mater. Sci. Technol.*, 8 (1992) 307.
10. H. A. Calderón, V. Garibay-Febles, A. Cabrera, M. Umemoto, J. G. Cabañas-Moreno, K. Tsuchiya, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 487 (1999) 259-267.
11. D. B. Miracle, *Acta Metallurgica et. Materialia.*, 41 (1993) 649.
12. R. D. Noebe, R. R. Bowman and M. V. Nathal, *Int. Mater. Rev.*, 98 (1993) 193.
13. V. H. García, P. M. Mors and C. Scherer, *Acta mater.* 48 (2000) 1201-1206.
14. S. Naka, M. Thomas and T. Khan, *Mater. Sci. Technol.*, 8 (1992) 291.
15. Tomasz Czeppe and Stanislaw Wierzbinski, *International Journal of Mechanical Sciences* 42 (2000) 1499-1518.
16. K. Morsi, *Materials Science and Engineering A299* (2001) 1-15.
17. M. Atzmon, *Phys. Rev. Lett.*, 64 (1990) 487.

18. Apachitei, L. M. Craus and Gh. Calugaru, *Journal of Alloys Compounds* 260 (1997) 135-138.
19. F.R. de Boer, R. Boom, W. C. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen: in "Cohesion in metals – transition metal alloys", *Cohesion and structure*, Vol. 1, (ed F. R. de Boer and D. G. Pettifor); 1988, Amsterdam, North-Holland.
20. L. M. Di, H Bakker and F. R. de Boer, *Physica B.*, 182 (1992) 91-98.
21. S. X. J. Zhou, D. Zhang, and X. Wang, *Mater. Lett.*, 26 (1996) 245-248.
22. R. B. Schwarz, S. Srinivasan, and P. B. Desch, *Mater. Sci. Forum.*, 88-90 (1992) 595-602.
23. D. C. Crew, P. G. McCormick, and R. Street, *Scr. Metall. Mater.*, 32 (1995) 315-318.
24. M.R. Pachauri, D. L. Zhang, and T. B. Massalski, *Mater. Sci. Eng.*, A174 (1994) 119-125.
25. Z. Zdujic, D. Poleti, L. Karanovic, K. F. Kobayashi, and P. H. Shingu, *Mater. Sci. Eng.*, A185 (1994) 77-86.
26. Z. Peng, C. Suryanarayana, and F. H. Froes, *Metall. Mater. Trans.*, A, 27A (1996) 41-48.
27. H. J. Ahn and K. Y. Lee, *Mater. Trans. JIM.*, 36 (1995) 297-304.
28. S. Kawanashi, K. Ionishi, and K. Okazaki, *Mater. Trans. JIM.*, 34 (1993) 43-48.
29. C. Rock and K. Okazaki, *Nanostructured Mater.*, 5 (1995) 643-656.
30. L. Schultz, E. Hellstern, and G. Zorn, *Z. Phys. Chem.*, 157 (1988) 203-210.
31. Z. G. Liu, J. T. Guo, and Z. A. Hu, *Mater. Sci. Eng.*, A192/193 (1995) 577-582.
32. H. Schroppe, D. Kuhrt, E. Arzt, and L. Schultz, *Scr. Metall. Mater.*, 30 (1994) 1569-1574.
33. T. Itsukaichi, M. Umemoto, and J. G. C. Moreno, *Scr. Metall. Mater.*, 29 (1993) 583-388.
34. T. Cheng, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1997-2007.
35. J. G. C. Moreno, T. Itsukaichi, and M. Umemoto, *Mater. Sci. Eng.*, A181/182 (1994) 1202-1206.
36. C. Suryanarayana, W. Li, and F. H. Froes, *Scr. Metall. Mater.*, 31 (1994) 1465-1470.
37. G. H. Chen, C. Suryanarayana, and F.H. Froes, *Scr. Metall.*, 25 (1991) 2537-2540.
38. T. Cheng, *Scripta Metallurgica et Materialia.*, 31 (1994) 1599.
39. T. Takahashi and D.C. Dunand, *Mater. Sci. and Eng.*, A192/193 (1995) 186.

40. G. H. Fair, H. Zhou and J. V. Wood, "Mechanical Alloying of Intermetallics", Proceedings of the 1993 Powder Metallurgy World Congress, Y. Bando and K Kosuge Eds, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy., 140 (1993).
41. S. C. Ur and P. Nash, Metallurgical and Materials Transactions., A 25A (1994) 871.
42. J. Zbiral, G. Jangg and G. Korb, Materials Science Forum., 88-90 (1992) 19.
43. C. Kuhrt, H. Schröpf, L. Schultz and E. Artz, "Synthesis of Nanocrystalline FeAl and NiAl by Mechanical Alloying", Proceedings of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying, Canada., (1993) 269.
44. B. S. Murty, J. Joardar and S.K. Pabi, Journal of Materials Science Letters., 15 (1996) 2171.
45. O. Coreño-Alonso, J. G. Cabañas-Moreno, J. J. Cruz-Rivera, G. Flores-Diaz, A. De Ita, S. Quintana-Molina and C. Falcony. Mater. Sci. Forum., 343-346 (2000) 290-295.
46. P. Grahle and E. Arzt. Acta Mater., Vol. 45, No. 1 (1997) 201-211.
47. E. Ivanov, T. Grigorieva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A. B. Fasman, S. D. Mikhailenko and O. T. kalinina, Materials Letters., 7 (1988) 51.
48. F. Cardenalli, G. Mazzone and M. Vittori, Acta Mater., 44 (1996) 1511.
49. F. Cardellini, G. Mazzone, A. Montone y M. V. Antisari, Acta Metall. Mater., 42 (1994) 2445.
50. T. Chen, J. M. Hampikian and N. N. Thadhani, Acta Mater., Vol. 47, No.8 (1999) 2567-2579.
51. L. Z. Zhou and J. T. Guo, Scripta Materialia, Vol. 40, No. 2 (1999) 139-144.
52. C. N. J. Wanger, E. Yang y M. S. Boldrick, Journal Non-Cryst. Sol., 192-193 (1995) 547.
53. O. Coreño-Alonso, J. G. Cabañas-Moreno, J. J. Cruz-Rivera, H. A. Calderón, M. Umemoto, K. Tsuchiya, S. Quintana-Molina and C. Falcony. Mater. Sci. Forum., 343-346 (2000) 635-640.
54. G.E. Fuchs, Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 288 (1993) 847-852.
55. G. E. Fuchs, Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 364 (1995) 799-804.
56. M. Oehring, T. Klassen, R. Borman., Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 288 (1993) 873-878.
57. C. Suryanarayana, G. E. Korth and F. H. Froes, Processing and Properties of Nanocrystalline Materials., TMS (1996) 291-301.

58. G. Liang, Q. Meng, Z. Li and E. Wang, *Nanostruc. Mater.*, Vol. 5, No. 6 (1995) 673-678.
59. T. Itsukaichi, S. Shiga, K. Masuyama, M. Umemoto and I. Okane, *Mater. Sci. Forum Vols.* 88-90 (1992) 631-638.
60. B. Dogan, G-X. Wang and M. Dahms, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 29 (1993) 943-948.
61. G. X. Wang, M. Dahms, G. Leitener and S. Schultrich, *J. Mater. Sci.*, Vol. 29 (1994) 1847- 1853.
62. C. G. Li, W. H. Yang, A. Frefer, F. H. Froes, *Proc. 2nd Int. Conf. on Structural Applications of Mechanical Alloying*, Vancouver, British Columbia, (1993) 83-91.
63. T. Crhistman, M. Jain, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 25 (1991) 767-772.
64. J. Rawers, *Nanostruc. Mater.* Vol. 11, No. 4 (1999) 513-522.
65. S. G. Pyo, N. J. Kim and P. Nash, *Mater. Sci. Eng. A181-A182* (1994) 1169-1173.
66. M. S. Choudry, J. A. Eastman, R. J. DiMelfi and M. Dollar., *Scripta Mater.*, Vol. 37 (1997) 843.
67. M. S. Choudry, M. Dollar and J. A. Eastman, *Materials Science and Engineering.*, A256 (1998) 25.
68. T. R. Smith, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 362 (1995) 245.
69. S. C. Ur, P. Nash and G. T. Higgins., *Scripta Mater.*, Vol. 34 (1996) 53.
70. L. Z. Zhou, J. T. Guo, G. S. Li, L. X. Xiong, S. H. Wang and C. G. Li, *Materials and Desing.*, Vol. 18 (1997) 373.
71. K. Vedula, K. H. Hahn and B. Boulogne., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, MRS, Vol.133 (1989) 299.
72. T. Cheng and J. Sun, *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 30 (1994) 247.
73. M. Dollar, S. Dymeck, S. J. Hwang and P. Nash., *Metall. Trans.*, Vol. 24A (1993) 1993-1999.
74. S. J. Hwang., *J. Met. Nanoc. Mat.*, Vol. 2-6 (1999) 581.
75. M. Dollar and P. Nash., *The Minerals, Metals and Materials Society.*, (1993) 663.
76. J. R. Groza, *Scripta Metallurgica et Materialia.*, Vol. 30 (1994) 47.
77. S. J. Hwang, P. Nash, M. Dollar and S. Dymek, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 213, MRS, (1991) 661.
78. M. Dollar, S. Dymeck, S. J. Hwang and P. Nash., *Scripta Metall. Mater.* Vol. 26 (1992) 29.

79. M. Hoffmann and R. Berringer, *Acta Mater*, Vol. 44 (1996) 2729.
80. H. Doty, R. Abaschian, *Mater. Sci. Eng. A195* (1995) 101-111.
81. L. Farber, I. Gotman, E. Gutmanas, A. Lawley, *Mater. Sci. Eng. A244 No.1* (1998) 97-102.
82. Kiyotaka Matsuura, Masayuki Kudoh, Jong-Hwan Oh, Soshu Kirihara and Yoshinari Miyamoto, *Scripta mater.* 44 (2001) 539-544.
83. K. Matsuura, H. Jinmon, Y. Hirashima, T.I. Khan and M. Kudah, *ISIJ Int.* 40 No. 161 (2000).
84. C. Moelle and H. J. Fecht, *Nanostructured Mater.*, 6 (1995) 421-424.
85. M. A. Morris, J. A. Perez and R. Darolia, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 363 (1995) 413.
86. R. D. Noebe, R. R. Bowman, J. T. Kim, M. Larsen and R. Gibala, *The Minerals, Metals and Materials Society*,. (1990) 271.
87. R Kainuma, M Ichinose, I Ohnuma, and K Ishida, , *Materials Science and Engineering A312* (2001) 168-175.
88. G. Bihlmayer, R. Eibler and R. Podloucky, *Surface Science* 446 (2000) 187-192.
89. Y. X. Chen, C. Y. Cui, L. L. He, J. T. Guo and D. X. Li, *Materials Letters* 44 (2000) 186-191.
90. G. Bozzolo, R. D. Noebe, J. Ferrante and A Garg, , *Materials Science and Engineering A239-240* (1997) 769-776.
91. C. T. Liu and J. A. Horton, Jr, *Materials Science and Engineering A192/193* (1995) 170-178.
92. M. Fahrman, W. Hermann, E. Fahrman, A. Boegli, T. M. Pollock and H. G. Sockel, , *Materials Science and Engineering A260* (1999) 212-221.
93. H. A. Calderon, G. Kostorz, Y. Y. Qu. H. J. Dorantes, J. J. Cruz, J. G. Cabanas-Moreno, *Mater. Sci. And Eng.*, A238 (1997) 13-22.
94. Chun-Huei Tsau, Jien-Wei Yeh, Jason Shiang-Ching Jang and Hong-Jen Lai, *Materials Chemistry and Physics* 65 (2000) 136-143.
95. J. F. Silvain and Tim Carney, *Thin Solid Films* 330 (1998) 132-138.

96. S. T. Chang, W. H. Tuan, H. C. You and I. C. Lin, *Materials Chemistry and Physics* 59 (1999) 220-224.
97. M. R. Fox and A.K. Ghosh, *Materials Science and Engineering A259* (1999) 261-268.
98. J. E. Reynolds, E. R. Roddick, J.R. Smith and D. J. Srolovitz, *Acta mater*, Vol. 47, No. 11 (1999) 3281-3289.
99. R. S. Chen, J. T. Guo and J. Y. Zhou, *Materials Letters* 42 (2000) 75-80.
100. C. Y. Cui, Y. X. Chen, J. T. Guo, D. X. Li, H. Q. Ye, *Mater. Letters* 43 (2000) 303-308.
101. E. P. George, C. T. Liu, J. A. Horton, C. J. Sparks, M. Kao, H. Kunsmann and T. King, *Materials Characterization* 39 (1997) 665-686.
102. C. Suryanarayana, *Int. Mater. Rev.*, Vol. 40, No. 2 (1995) 41-63.
103. Jain, M. and Christman, T., *Acta Mater.*, 42 (1994) 1901.
104. Siegel, R. W. And Fougere, G. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 362 (1995) 219.
105. Chang, H., Hofler, J., Altstetter, C. and Averbach, R. S., *Mater. Sci. Eng.*, A153 (1992) 676.
106. Huang, B. L. and Lavernia, E. J., *J. Mater. Syn. Proc.*, 3 (1995) 1.
107. C.C. Koch, *Nanostructured Materials.*, 2 (1993) 109.
108. J. Eckert, I. Borner, *Materials Science and Engineering.*, A239 (1997) 619.
109. S. Bose, *Mater. Sci. Eng.*, A196 (1995) 105.
110. T. R. Malow and C. C Koch, *Acta Mater.*, 45 (1997) 2177-2186.
111. R. Z. Valiev, R. S. Mishral, J. Grozal and A. K. Mukherjee, *Scr. Mater.*, 34 (1996) 1443-1448.
112. J. Xu, J. S. Yin and E. Ma., *Nanostructured Mater.*, 8 (1997) 91-100.
113. T. D. Shen, W. Q. Ge, K. Y. Wang, M. X. Quan, J. T. Wang, W. D. Wei and C. C. Koch., *Nanostructured Mater.*, 7 (1996) 393-399.
114. R. Nagarajan, B. S. Murty and S. Ranganathan., *Chin. J. Mater. Res.*, 3 (1994) 215-220.
115. T. D. Shen and C. C. Koch., *Acta Mater.*, 44 (1996) 753-761.
116. D. G. Morris, *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials*, ed. M. Magini, F. H. Wöhlbier, *Trans Tech Publications*, Vol. 2 (1998) 19-21.

117. V. G. Gryaznov, V. A. Solovev and L. I. Trusov, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 24 (1990) 1529-1534.
118. T. G. Nieh, J. Wadsworth, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 25 (1991) 955-960.
119. K. A. Padmanabhan, R. Nitsche and H. Hahn, *Proceed. of EURONAT-95, Padua/Venice, Italy, Symp. G.*, (1995) 289.
120. H. Hahn, P. Mondal and K.A. Padmanabhan, *Nanostruct. Mater.*, Vol. 9 (1997) 603-606.
121. M. L. Weaver and M.J. Kaufman, *Scripta Metall. Mater.*, Vol 29 (1993) 1113.
122. R. D. Field, D. F. Lahrman and R. Darolia, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 213 MRS, (1991) 255.
123. V. I Levit, I. A. Bul, J. Hu and M. J. Kaufman, *Scri. Mater.* 34 (1996) 1925-1930.
124. R. D. Noebe and A. Garg, *Scripta Metall. et Mater.*, 30 (1994) 815.
125. I. Baker and P.R. Munroe, *The Minerals Metals and Materials Society*, (1990) 425.
126. K. Vedula and S. Khadkikar, *Metals and Materials Society*, 197, (1990).
127. J. Kostrubanic, D. A. Koss, Y. E. Locci Y M. Nathal, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, MRS,
128. E. P. George and C.T. Liu, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 754.
129. L. Shouxin, *Strength of Materials, JIM*, (1994).
130. T. Cheng, *Journal of Materials Science*, 31 (1996) 1997.
131. H. Gleiter, *NanoStructured Materials*, 1 (1992) 1.
132. I. Baker. and E.M. Schulson, *Scripta Metallurgica*, 23 (1989) 345.
133. A. J. Freeman, T. Hong, W. Lin and Jian-hua Xu, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 213 (1991) 3.
134. K. Vedula and J. R. Stephens, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 81, MRS (1987) 381.
135. R. W. Siegel, G. E. Fougere, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 205.
136. R. D. Noebe, R. R. Bowman, C. L. Cullers and S. V. Raj, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 213 (1991) 589.
137. C. L. Fu and M.H. Yoo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 213 (1991) 667.
138. L. Plazanet, F. Nardou, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2129-2136.
139. K. Morsi, T. Fujii, H. McShane, M. McLean, *Scr. Mater.* 40 No. 3 (1999) 359-364.

140. W. Löser G. Vaerst, A. Köthe, A. Güth and S. Oswald, *Physica Status Solidi (a)*, 160 (1997) 499.
141. K. Matsuura, H. Jinmon and M. Kudoh, *ISIJ Int.* 40 (2000) 167.
142. T. Hughes, E. P. Lautenschlager, J. B. Cohen and J. O. Brittain, *J. Appl. Phys.*, 42 (1971) 3705.
143. T. Cheng., *Scripta. Metall. Mater.* 27 (1992) 771.
144. H. Ardy and P. Nash, *Proceeding of the 1993 Powder Metallurgy World Congress*, 124.
145. J. A. Eastman, M. Choudry, M. N. Rittner, C. J. Youngdahl, M. Dollar, J. R. Weertman, R. J. DiMelfi and L. J. Thompson., *Metals & Materials Society* (1997) 173.
146. A. Lasalmonie and J. L. Strudel., *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 337.
147. G. Palumbo, S. J. Torpe, K. T. Aust., *Scripta Mat.* 24 (1990) 1347.
148. T. R. Smith, *NanoStructured Mater.* 5 (1995) 337.
149. Albiter, E. Bedolla, C. Leon and R.A.L. Drew, *Mater. Sci. and Engineering A*, 289, No. 30 (2000) 109-115.

Apéndice A

Difracción de rayos-X

Los métodos de difracción y dispersión de rayos X se aplican actualmente para el estudio y caracterización a nivel atómico de la estructura interna de todo tipo de materiales; esto es, para determinar la forma en que los átomos de los diferentes elementos químicos constituyentes se encuentran localizados los unos con respecto a los otros. Sin embargo, la factibilidad, exactitud y precisión con que se pueden determinar las estructuras internas de los materiales frecuentemente dependen de las condiciones de preparación.

Un material cristalino dado puede presentarse ya sea como un material *monocristalino* o como *policristalino*. De hecho un policristal es simplemente un conjunto de monocristales. En un monocristal todas las celdas cristalinas están orientadas en la misma forma en el espacio (figura 4.50); por otra parte, los cristales de un policristal difieren entre sí en cuanto a la orientación de sus celdas se refiere (figura 4.51).

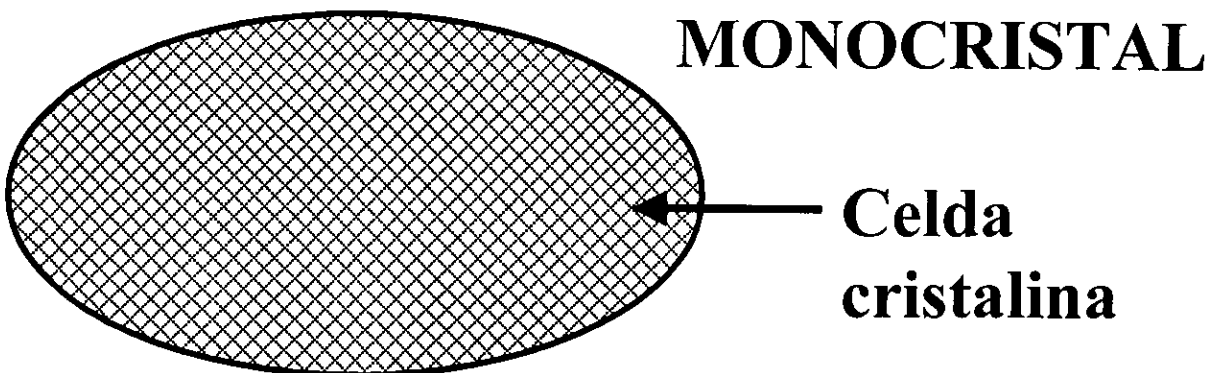


Figura 4.50. Esquema del acomodo de celdas cristalinas en un monocristal.

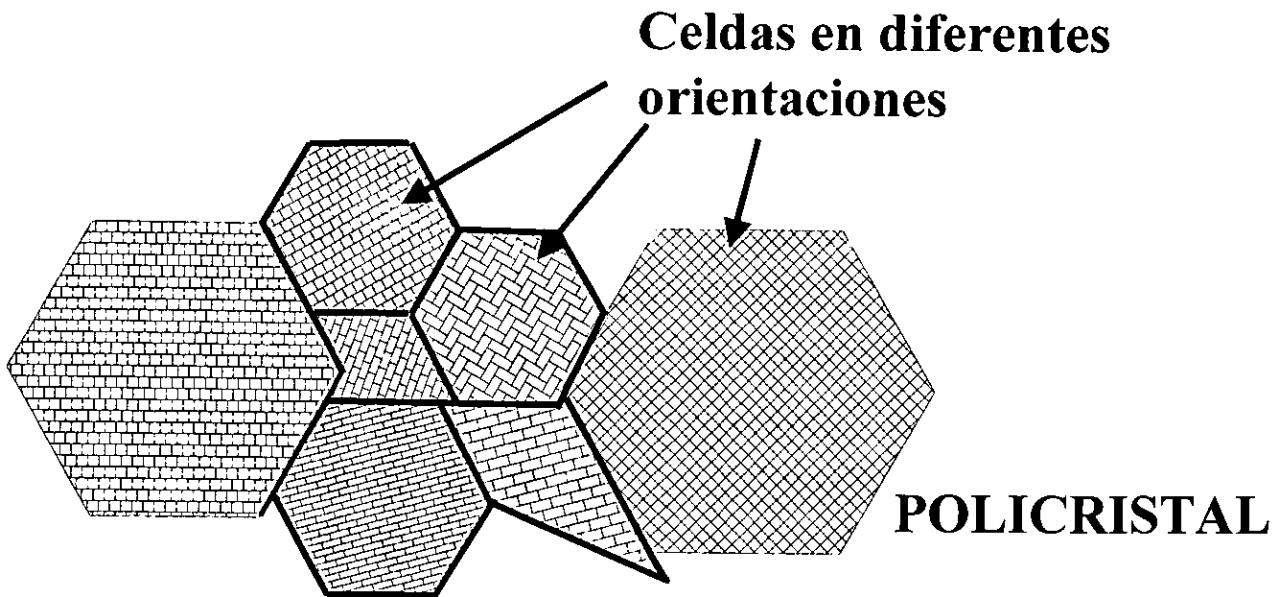


Figura 4.51. Esquema del acomodo de celdas cristalinas en un policristal.

Una complicación adicional en el estudio de materiales policristalinos radica en el hecho de que los cristales constituyentes pueden pertenecer a una o varias *fases*. Cada una de las fases presentes se diferencian de las otras en lo que respecta a su composición química o estructura interna (cristalina). El estado de agregación de un material policristalino puede ser importante para efectos de caracterización. El material puede presentarse en forma de *partículas* o *polvos*, cada uno de los cuales puede estar compuesto a su vez por uno o varios cristales (figura 4.52); por otro lado, el material policristalino también puede presentarse en forma *masiva* o *monolítica*, es decir, cuando los diferentes cristalitos se encuentran fuertemente unidos entre sí.

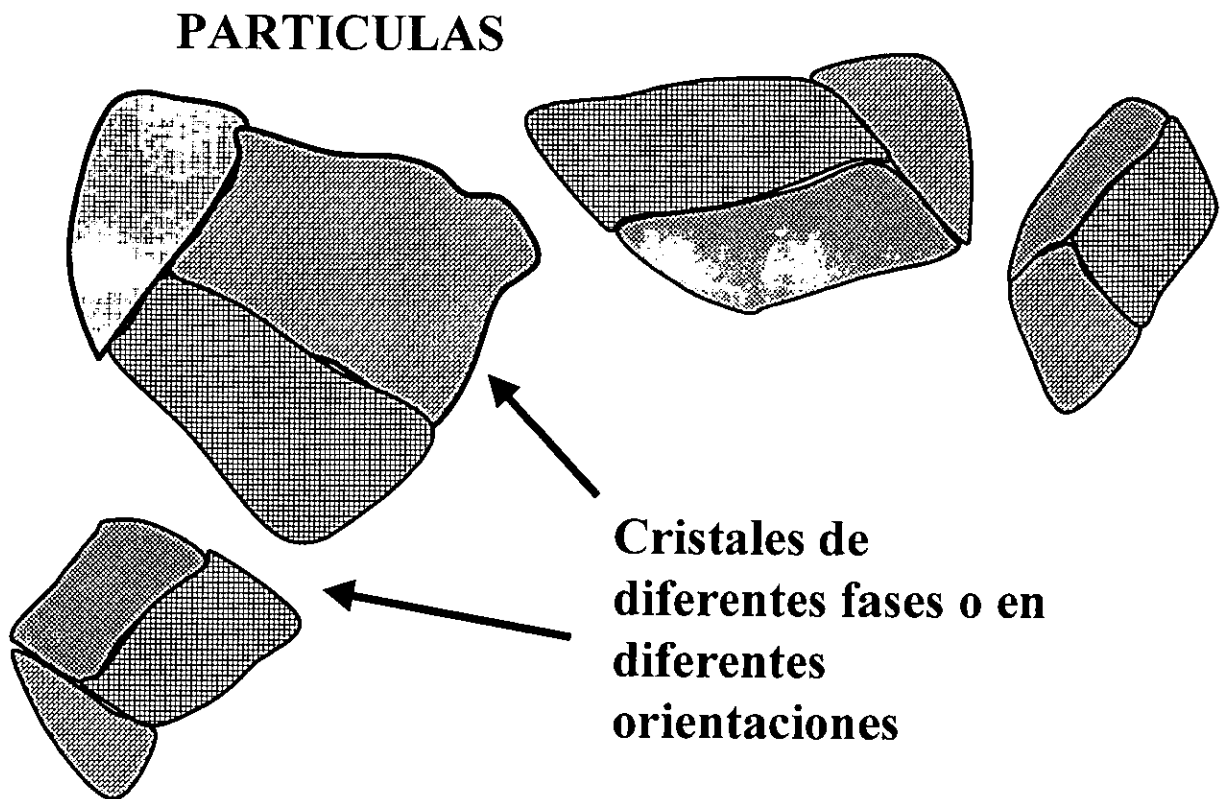


Figura 4.52. Esquema de partículas compuestas de varios (mono)cristales.

Utilizando DRX se puede información sobre la estructura cristalina de un material. Cuando un haz monocromático (de una sola onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material lo golpea, los rayos X se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como **difracción**. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la **ley de Bragg**,

$$\text{Sen } \theta = \frac{\lambda}{2d(hkl)}$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el esfuerzo constructivo del haz (figura 4.53).

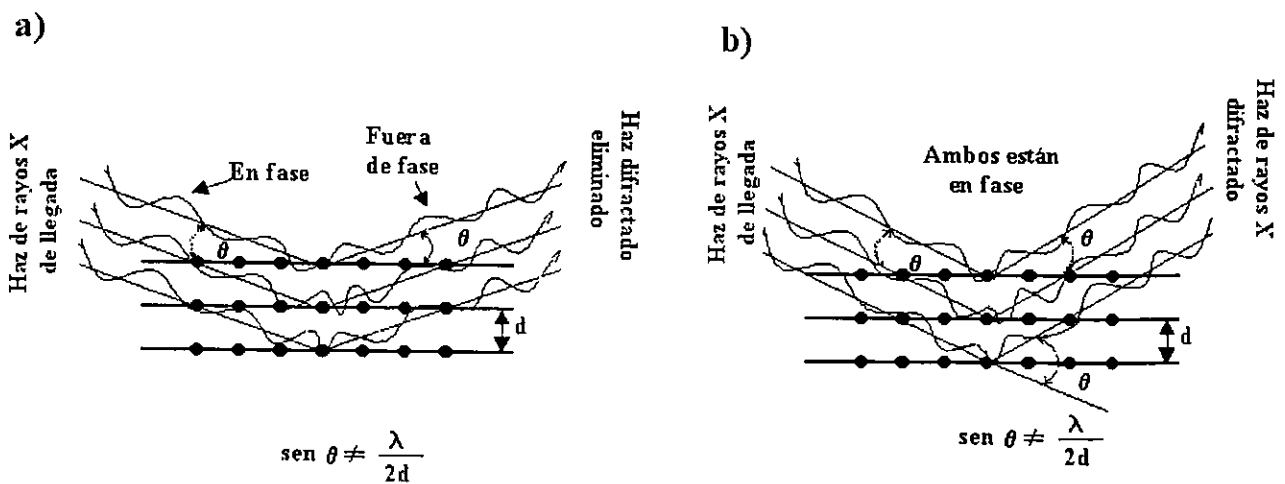


Figura 4.53. Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

Bajo este enfoque, a partir del difractograma obtenido experimentalmente, las intensidades integradas se deberán obtener por la deconvolución del mismo; la estructura mediante la solución del problema de la fase, vía alguno de los métodos comúnmente aplicados en el caso de monocristales, utilizando los factores de estructura derivados de las intensidades integradas y el refinamiento del modelo a través de la técnica común de cuadrados mínimos o por el método Rietveld (Rietveld, 1969).

Algunos métodos indirectos han sido aplicados exitosamente para la determinación de estructuras a partir de datos (polvos) y los recientes avances tanto en técnicas computacionales como instrumentales han hecho posible atacar este problema en una forma sistemática (Christensen, Lehmann y Nielsen, 1985; Rudolf y Clearfield, 1985; Cheetham, 1986a). La difracción de rayos X por *polvos* juegan un papel importante en el descubrimiento y caracterización de nuevos materiales.

El método debye-Scherrer como se le conoce, es el único que nos permite analizar muestras policristalinas, en la determinación de los parámetros de red, identificación de fases cuando

existen o se encuentran solas o en muestras polifases, productos de corrosión, refractario, rocas y otros usos.

La curva de intensidad difractada (figura 4.54) sobre 2θ puede tener la forma ancha de la figura 4.54a en vez de una línea recta (figura 4.54b) la cual muestra un caso hipotético de difracción que ocurre únicamente en el ángulo de Bragg. El ancho de la curva de difracción se incrementa cuando el espesor del cristal disminuye. El ancho designado por B es medido en radianes en la posición media a la intensidad máxima. Una medición aproximada de B sería tomar la mitad de la diferencia entre los dos ángulos extremos en los cuales la intensidad es cero.

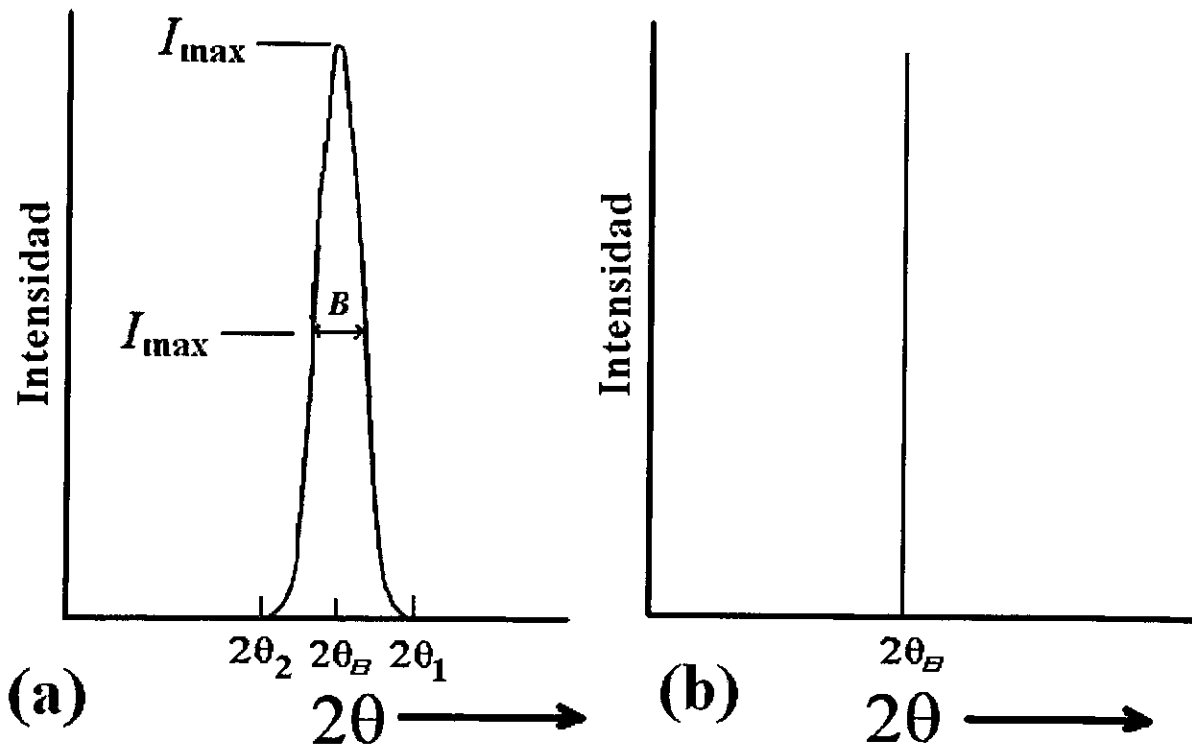


Figura 4.54. Efecto del tamaño de partícula sobre la curva de difracción.

Realizando una serie de cálculos y conversiones finalmente llegamos a la siguiente ecuación:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta_p}$$

Esta ecuación es usada para estimar el tamaño de partícula de los pequeños cristales obtenidos de la medición del ancho del pico de las curvas de DRX. Las mediciones del tamaño del cristal fueron realizadas de acuerdo a la ecuación anterior (Debye-Scherrer) para todas las aleaciones producidas (tabla III.2).

Donde:

D Es el tamaño del cristal en nm.

λ Es 1.5406 Å (radiación Cu $K\alpha$)

β Es el ancho medido en la mitad de la intensidad máxima del espectro obtenido en la dirección $\langle 110 \rangle$ en radianes.

θ_β Es el ángulo de la difracción del pico más alto.

Apéndice B

Propiedades Mecánicas

Se selecciona un material al adecuar sus propiedades mecánicas a las condiciones de servicio requeridas para el componente. El primer paso en el proceso de selección requiere que se analice la aplicación, a fin de determinar las características más importantes que el material debe poseer (resistente, rigidez o ductilidad).

El *ensayo de compresión* mide la resistencia de un material a una fuerza gradualmente aplicada. La probeta se coloca en la máquina de ensayos y se le aplica una fuerza F , que se le conoce como *carga*. Para medir la deformación del material causado por la aplicación de la fuerza se utiliza un extensómetro. Sin embargo, para el presente trabajo no fue posible usar un extensómetro, debido a las dimensiones de las muestras 4x2x2mm.

Esfuerzo de cedencia. Es el esfuerzo al cual la deformación plástica se hace importante. En los metales, es por lo general el esfuerzo requerido para que las dislocaciones se deslicen. El esfuerzo de cedencia es, por tanto, el esfuerzo que divide los comportamientos elástico y plástico del material. Si se desea diseñar un componente que no se deforme plásticamente, se debe seleccionar un material con un límite elástico elevado, o fabricar el componente de tamaño suficiente para que la fuerza aplicada produzca un esfuerzo que esté por debajo del esfuerzo de cedencia.

Para determinar el esfuerzo de cedencia por el método de offset (norma ASTM designación E9-89a) es necesario para la seguridad de los datos (numéricos o gráficos) de los cuales el diagrama esfuerzo-deformación es graficado. Después del esfuerzo-deformación (figura 4.55) la línea trazada por los puntos de O_m equivalen al valor de la deformación al 0.2% (método offset),

Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica fuerza-distancia en la zona de equilibrio indica que se requieren de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por tanto, el material tiene un módulo de elasticidad alto. Las fuerzas de enlace y el módulo de elasticidad, por lo general son mayores en materiales de punto de fusión alto. El módulo es una medida de la *rigidez* del material. Un material rígido, con un módulo alto de elasticidad, conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica.

Para determinar el esfuerzo de cedencia en las aleaciones producidas (figura 4.56) después del ensayo de compresión se gráfico el esfuerzo (MPa) contra la deformación (%) y por medio de software (ORIGIN 5.0) se determinó el esfuerzo de cedencia al 0.2% de la deformación asimismo el módulo de Young (pendiente de la curva esfuerzo-deformación) de acuerdo a los siguientes pasos.

1. Se grafican los datos obtenidos del ensayo de compresión (software ORIGIN 5.0.), donde se obtiene directamente el esfuerzo máximo o de ruptura (esfuerzo al inicio de fractura) y la deformación que soporta al esfuerzo máximo.
2. Se traza una perpendicular del origen al inicio de la deformación plástica con un coeficiente de correlación del 99.98%, este coeficiente se verifico para todas las aleaciones. Asimismo se obtiene el módulo de Young de la pendiente.
3. Se desplaza esta línea al 0.2% de la deformación, obteniendo de la intersección el esfuerzo de cedencia (MPa).

La figura 4.56 muestra la curva típica (esfuerzo-deformación) de una aleación $Al_{56}Ni_{44}$ sin adiciones de elementos aleantes (Fe, Ga y Mo), producida por aleado mecánico y sinterizado (prensado en caliente) donde se observa a detalle la deformación obtenida al esfuerzo máximo soportado antes de la fractura, asimismo el esfuerzo de cedencia del material y la pendiente donde se obtiene el módulo de Young.

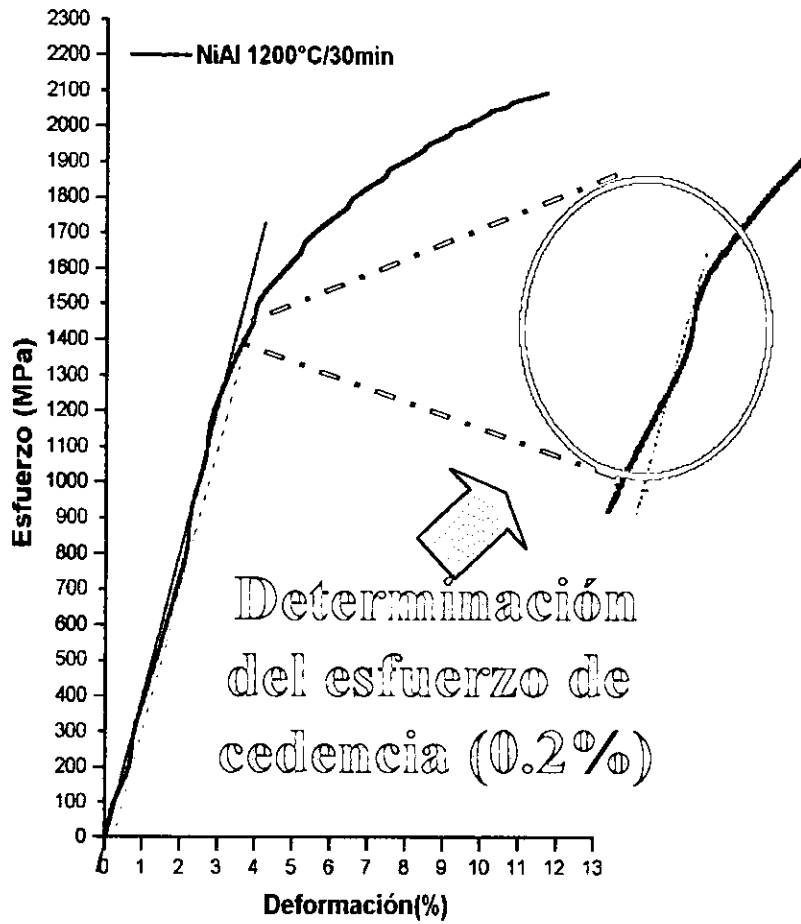


Figura 4.56. Curva típica del esfuerzo-deformación de una aleación $Al_{56}Ni_{44}$.

Publicaciones y Congresos

Artículos Internacionales

Microstructure and heat-treatment response of Al-2024 TiC composites. A. Albiter, E. Bedolla, C. Leon and R.A.L. Drew, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 289, 1-2 septiembre 30, 2000, p.p. 109-115.

Microstructural characterization of NiAl intermetallic with Fe, Ga and Mo additions by mechanical alloying. A. Albiter, E. Bedolla and R. Pérez, *Materials Science and Engineering*. Aceptado.

Microstructural and chemical characterization of precipitates in Al-2024/TiC composites A. Albiter, E. Bedolla and R. Pérez, *Journal of Materials Science*. Enviado

Congresos Nacionales y Internacionales

• International Materials Research Congress.

Realizado en Cancún Q. R., Agosto-Sep/1999.

Participación como organizador (staff).

• International Materials Research Congress.

Realizado en Cancún Q. R., Agosto-Sep/1999.

Presentación oral.

• International Materials Research Congress.

Realizado en Cancún Q. R., Sep/2000.

Participación como organizador (staff).

• International Materials Research Congress.

Realizado en Cancún Q. R., Sep/2000.

Presentación oral.

• International Materials Research Congress.

Realizado en Cancún Q. R., Agosto/2001.

Presentación oral/poster.