

27 00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DESARROLLO DE ALEACIONES  
INTERMETÁLICAS DE BASE Mo-Si

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(INGENIERIA QUÍMICA)  
P R E S E N T A :

ISAI ROSALES CADENA



MÉXICO, D.F.

ABRIL 2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA.

Presidente	Dr. Julio Alberto Juárez Islas
Primer Vocal	Dr. Ramiro Pérez Campos
Segundo Vocal	Dr. Joachim H. Schneibel
Tercer Vocal	Dr. Manuel Guadalupe Amaya Malpica
Secretario	Dr. José Bernardo Hernández Morales
Primer Suplente	Dr. Jesús Porcayo Calderón
Segundo Suplente	Dr. Carlos González Rivera

Sitio donde se desarrolló el tema:

Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, USA.

Asesor



Dr. Lorenzo Martínez Gómez

Sustentante



M. en M. Isai Rosales Cadena

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente mi agradecimiento a **Dios** quien fue, es y será en todos mis proyectos.

A mis padres por todo el apoyo incondicional que siempre me han dado, al igual que a cada una de mis hermanas.

A mis compañeros del laboratorio del CCF. Especialmente al Tec. Académico Anselmo Gonzalez T. al M.en M. Rene Guardian T., al Dr. Osvaldo Flores C. al Dr. José Luis Albarrán G. al M. en I. Bernardo Campillo I.

A Rosa María Ramos H. Gracias.

A mis compañeros en el Oak Ridge National Laboratory, a Cecil A. Carmichael., a John Zhu, Pavlo Sachenko, Joe Wright, a Joe Horton, Claudette Mckamey, Lee Heatherly , a Edgar Lara-Curzio y a los que escapan de mi mente.

A Mrs. Ruth J. Cunningham por toda su comprensión , apoyo y cariño que siempre me mostró.

A Tom Job. Gracias

A mi asesor el Dr. Lorenzo Martínez Gómez. y al Dr. Joachim H. Schneibel.

Gracias Al Oak Ridge National Laboratory TN. (ORNL) Por el apoyo en el uso de las instalaciones para el desarrollo total de este proyecto, al Dr. C.T. Liu. A la Dra. Linda Horton.

Gracias a la DGEP por el apoyo económico recibido en toda la estancia de investigación, especialmente al Dr. Jesús Guzmán.

Al Centro de Ciencias Físicas, UNAM, Cuernavaca.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Indice

Pag.

## Capitulo I Revisión Bibliográfica

Introducción.....	1
1.1. Compuestos intermetálicos .....	3
1.2. Silisuros.....	4
1.2.1. Formación de Silisuros .....	4
1.2.2. Expansión Térmica y Módulo de Elasticidad.....	5
1.2.3. Tenacidad y Ductilidad.....	6
1.2.4. Resistencia a la Oxidación a Alta Temperatura.....	6
1.2.5. Posible Origen del Efecto de Degradacion.....	6
1.3. El Sistema Mo-Si-B .....	7
1.4. Compuestos intermetálicos con estructura A15 .....	12
1.5. Monocristales .....	14
1.6. Nanoidentación .....	16

## Capitulo II Procedimiento experimental

2.1. Procedimiento para la caracterización de Silisuros de Molibdeno .....	21
2.2. Procesos de Fundición por Arco Eléctrico .....	25
2.3. Tratamientos Térmicos .....	27
2.4. Metalografía .....	28
2.5. Concentración de Vacancias .....	30
2.6. Cálculo de la fracción volumen y predicción de monofase .....	31
2.7. Microdureza .....	33
2.8. Procedimiento para la prueba de Tenacidad a la Fractura .....	33
2.9. Prueba de compresión .....	35
2.10. Crecimiento de Monocristales .....	36
2.11. Determinación de la dirección de crecimiento de los monocristales .....	38
2.12. Compresión de los Monocristales .....	40
2.13 Preparación de muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión .....	42
2.14 Nanoidentación.....	44
2.15 Microscopía de Fuerza Atómica .....	46
2.16 Difusión .....	48

## Capitulo III Resultados y Discusión

3.1. Policristal del Binario Mo-Si, (Mo <sub>3</sub> Si).....	50
3.1.1. Caracterización Metalográfica.....	50
3.1.2. difracción de Rayos X. ....	56
3.1.3. Parámetro de red Mo-Si binario .....	58
3.1.4. Densidad Mo-Si binario .....	60
3.1.5. Microdureza .....	62
3.1.6. Tenacidad a la Fractura .....	63
3.1.7. Compresión Mo-Si binario .....	64
3.2. Aleación Ternaria con Mo-Si .....	72

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

3.2.1. Estudio de Aleaciones con adiciones de Cr. ....	74
3.2.2. Estudio de Aleaciones con adición de V. ....	79
3.2.3. Estudio de Aleaciones con adición de Nb. ....	85
3.2.3.1. Microdureza .....	89
3.2.3.2. Pruebas de Compresión .....	90
3.2.3.3. Difusión .....	97
3.3. Monocristales de Mo <sub>3</sub> Si.....	104
3.3.1 Orientación del cristal.....	107
3.3.2 Compresión de los monocristales.....	110
3.3.3 Caracterización de las Bandas de deslizamiento .....	117
3.3.4 Análisis del esfuerzo cortante.....	122
3.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	124
3.4. Nanoidentación.....	127
3.5. Microscopía de Fuerza Atómica.....	142

## Capítulo IV

Conclusiones.....	147
-------------------	-----

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Introducción

Los compuestos intermetálicos silisuros de molibdeno han recibido una gran atención en años recientes, principalmente por su excelente respuesta como materiales para aplicaciones estructurales en alta temperatura. Hasta ahora, el  $\text{MoSi}_2$  tiene aplicaciones en resistencias de hornos eléctricos, y muchos estudios han sido enfocados entorno a este tipo de silisuro; por otra parte, el  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , ha sido muy poco investigado. Una de las propiedades que lo hacen bastante atractivo a ser estudiado es su alto punto de fusión ( $2025^\circ\text{C}$ ) la cual lo hace un material muy interesante para ser usado a elevadas temperaturas, por consiguiente, en el presente trabajo, se presentan los estudios realizados sobre este compuesto intermetálico, para dilucidar y comprender sus propiedades físicas y mecánicas hasta ahora no investigadas, así como desarrollar una estrategia para mejorar estas propiedades. El trabajo comprende un análisis de la microestructura y del parámetro de red de diferentes aleaciones con composiciones cercanas a la de este compuesto. Este análisis muestra que el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  no es un compuesto lineal y no se encuentra en una composición estequiométrica como se observa en el diagrama de fases binario Mo-Si, esto es, su formación se encontró entre un rango de entre 23.5 y 24.0 %at Si. Tratamientos térmicos de recocido a  $1600^\circ\text{C}$  por 24 horas en vacío, no mostraron generación de defectos térmicos. Las propiedades mecánicas del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  a temperatura ambiente mostraron que su tenacidad a la fractura es de  $3 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , y su dureza es de aproximadamente 1300HV.

En pruebas de compresión a  $1400^\circ\text{C}$  se encontraron valores de alrededor de 600 MPa de esfuerzo a la cedencia, a velocidades iniciales de compresión de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , disminuyendo a 100 MPa a medida que la velocidad inicial de compresión disminuye a  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Una vez determinadas sus propiedades mecánicas como compuesto binario, se realizó la adición ternaria de otro elemento para modificar sus propiedades tanto físicas como mecánicas. Se encontró que la adición de elementos tales como Y, Hf, W, Ta y Zr, tienen solubilidad en la matriz del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  hasta un límite de aproximadamente 2.0 % at. Por tal motivo estos elementos no fueron tomados en consideración como candidatos para este estudio y solamente fueron considerados Cr, V y Nb, encontrándose que el Cr y el V, no afectan en forma considerable las propiedades del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  al variar la concentración, solo el parámetro de red se ve afectado al sustituir átomos de Mo por átomos de Cr o V, los cuales tienen menor radio atómico. La adición de Nb resultó ser el elemento más prometedor a utilizar, ya que se observó que la adición de Nb en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  produce un incremento en la dureza (que originalmente fue de 13.9 GPa) obteniéndose valores de dureza de hasta 15 GPa con 20 % at. Nb. En las pruebas de compresión a  $1400^\circ\text{C}$  con  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , se obtuvo un incremento de aproximadamente 200 MPa en el valor del esfuerzo a la cedencia en comparación con el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  monofásico; ya que al realizar una variación en la velocidad de compresión, se obtuvo un exponente de esfuerzo  $n = 6$ .

Por otra parte, en pruebas de difusión se encontró que el coeficiente de difusión no cambia cuando se varía el tiempo de duración del tratamiento térmico, sin embargo, éste cambia cuando se realiza una variación en la concentración, esto es, el coeficiente de difusión es proporcional a la concentración de Nb. Lo anterior explica el aumento en las propiedades mecánicas para las aleaciones con 20 % at. Nb en donde el Nb difunde más rápidamente en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

Para explicar el comportamiento mecánico de una aleación policristalina en donde se tiene el efecto de varios factores como por ejemplo la diferente orientación de los granos, la cohesión entre ellos, etc, se realizó la fabricación de monocristales de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , mediante el uso de la técnica de fundición óptica de zona flotante, en donde se obtuvieron monocristales crecidos en la dirección  $\langle 012 \rangle$  y después orientados en las direcciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ , mediante la técnica de Laue de retrodifracción de rayos X. Los cristales orientados en estas direcciones, fueron cortados por una máquina cortadora de electroerosión, y fueron sometidos a ensayos de nanoindentación para calcular su dureza y su módulo elástico, (el cual es difícil de obtener a temperatura ambiente por las técnicas convencionales de compresión o tensión para materiales frágiles). Se encontró que la orientación con mayor valor en dureza y módulo elástico fue la muestra orientada en  $\langle 100 \rangle$ . El análisis de imágenes de las nanoindentaciones realizadas por medio de microscopía de fuerza atómica mostraron que se genera una deformación en los bordes de las indentaciones y estas deformaciones están alineadas con la orientación cristalográfica en el sistema de deslizamiento  $\{100\}(010)$ .

Además se cortaron especímenes de los monocristales de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  en las tres diferentes orientaciones mencionadas para realizar pruebas de compresión a  $1325^\circ\text{C}$ , en vacío, obteniéndose valores en el esfuerzo a la cedencia de aproximadamente 1000 MPa para las muestras comprimidas en el eje de compresión  $\langle 100 \rangle$  utilizando velocidades de compresión de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Posteriormente, los especímenes obtenidos durante los ensayos de compresión fueron analizados con el fin de identificar el plano de deslizamiento activado. Los resultados muestran que el espécimen ensayado en el eje de compresión  $\langle 100 \rangle$  no presentó evidencia de líneas de deslizamiento. Por otro lado, los especímenes ensayados en los ejes de compresión en  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  revelaron huellas de deslizamiento correspondientes a los planos (010) y (012) respectivamente. El análisis del esfuerzo cortante máximo reveló que en la dirección  $\langle 100 \rangle$  su valor es cero, y para los especímenes en  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  su valor fue muy similar entre los dos. Posterior a este análisis se cortaron especímenes de los planos de deslizamiento obtenidos, para realizar estudios de microscopía electrónica de transmisión e identificar la deformación generada en el proceso de compresión, encontrándose para el plano (012) una serie de dislocaciones sobre las direcciones  $[14\bar{2}]$  interceptando con la dirección  $[\bar{4}2\bar{1}]$ . Este plano fue analizado mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, detectándose la generación de dislocaciones de borde determinado por el vector de Burgers  $a/2 \langle 100 \rangle$



# Capítulo I

## Revisión Bibliográfica

### 1.1 Compuestos intermetálicos.

Compuesto intermetálico es la designación para una fase intermetálica que resulta de la combinación de dos o más metales formando una gran y múltiple clase de materiales.

De acuerdo a una simple definición [1], intermetálico, es un compuesto de metal cuya estructura cristalina es diferente de las estructuras de los metales constituyentes.

Durante los últimos 10 años los intermetálicos ha existido un interés creciente en el área de ciencia de materiales y tecnología, con respecto a aplicaciones a alta temperatura, y una nueva clase de materiales estructurales esta siendo desarrollada sobre la base de compuestos intermetálicos. Los intermetálicos se forman por que la fuerza de unión entre átomos distintos es más grande que entre átomos similares. Por consiguiente, los intermetálicos forman estructuras cristalinas particulares con distribuciones de átomos ordenados, donde los átomos son preferencialmente rodeados de átomos distintos. La estructura cristalina de cualquier intermetálico esta determinada por la fuerza y carácter de la unión en el cristal, la cual depende de una configuración electrónica particular.

Varios criterios han sido usados para correlacionar el tipo de estructura y el tipo de fase, esto es, para predecir la estructura cristalina para una fase dada o fase de grupo. Por lo tanto, no en todos los compuestos intermetálicos se esperaría mostraran uniones metálicas similares a las de los metales que los constituyen.

Una propiedad básica es la temperatura de fusión, debido a que los parámetros de los materiales que caracterizan el comportamiento a la deformación están relacionadas con la temperatura de fusión [2].

También son importantes los parámetros para describir la deformación plástica, y los coeficientes de difusión, los cuales no sólo controlan la cinética de reacción de la fase, sino también la cinética de deformación a alta temperatura.

El principal problema con los intermetálicos es su fragilidad, la cual hace su procesamiento y aplicación difícil o imposible. Sin embargo, la fragilidad de los intermetálicos debe ser menos severa que la de los cerámicos por que el enlace atómico de los intermetálicos es, por lo menos parcialmente metálico, mientras que para los cerámicos es covalente o iónico. El comportamiento a la deformación de un intermetálico, debe ser considerado como intermedio entre metales y cerámicos. La deformación plástica es más difícil en los intermetálicos, debido al fuerte enlace atómico y la ordenada distribución atómica, la cual resulta en una estructura cristalina más compleja [3].

La fragilidad de los intermetálicos se incrementa conforme decrece la simetría de la red y se incrementa de acuerdo al tamaño de la celda unitaria [4]. La fractura en un material ocurre de manera frágil si no existe deformación plástica y relajación del esfuerzo en la punta de la grieta, esto es, el campo de esfuerzos es más grande que el esfuerzo por clivaje o fractura. La razón por lo cual ocurre esto, es probablemente por que existe un número insuficiente de movilidad de dislocaciones y/o un insuficiente número de sistemas de deslizamiento. Estos parámetros dependen no solo de la simetría del cristal, sino también de las características específicas de las fases en particular. El objetivo de la

selección de fase y la variación de composición, por aleación, deben ser obtener sistemas de dislocaciones con baja energía y gran movilidad y al menos cinco modos independientes de deformación. Esto es, sistemas de deslizamiento de las dislocaciones y sistemas de maclaje, los cuales son necesarios para una deformación plástica homogénea en general, de acuerdo al criterio de Von Mises [5].

La anisotropía del cristal es un factor importante en fragilidad; algunos criterios que dependen de las relaciones con el modulo elástico [6] han sido utilizados. Una fractura frágil en los intermetálicos puede ser el resultado del debilitamiento de los límites de grano y otras heterogeneidades en la microestructura, conduciendo a una deformación localizada y concentraciones de esfuerzos. La desproporción del campo de esfuerzos y el esfuerzo de fractura puede también deberse a muy baja energía de superficie, lo cual produce clivaje y agrietamiento fácilmente. Esto puede ser agravado por la segregación de impurezas, las cuales usualmente disminuyen la energía de superficie[7].

## 1.2.- Silisuros.

### Generalidades.

Los intermetálicos con estructura ordenada basados en silisuros, constituyen una nueva clase de materiales metálicos con propiedades únicas para aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas en ambientes hostiles [8]. Entre sus propiedades atractivas, se incluyen: buen esfuerzo a alta temperatura, resistencia a la oxidación y corrosión, relativa baja densidad del material y un alto punto de fusión. Muchas de las aleaciones intermetálicas, sin embargo, presentan una fractura frágil y baja ductilidad tensil a temperatura ambiente, y su uso como materiales ingenieriles esta restringido en muchos casos por su baja resistencia a la fractura y limitada producción. Además, un gran número de ellos son sensibles a la humedad en el medio ambiente a bajas temperaturas [8]. En las pasadas dos décadas, un considerable esfuerzo ha sido realizado para la investigación y desarrollo de aleaciones intermetálicas. Investigación básica ha sido enfocada para el entendimiento de mecanismos de deformación y fractura frágil, mientras que investigación aplicada esta concentrada en el mejoramiento de sus propiedades mecánicas y metalúrgicas por medio de adición de aleantes, control microestructural, y la optimización de las variables para el procesamiento de material. Como resultado de estos esfuerzos, un número de nuevos intermetálicos han sido desarrollado, los cuales poseen propiedades mecánicas atractivas para muchas aplicaciones industriales [8].

### 1.2.1 Formación de Silisuros.

Los diagramas de fase del sistema metal-silicio muestra, como una regla, tres o más de tres tipos de silisuros. Sin embargo, datos experimentales indican que, durante la formación del silisuro, no todas las fases en equilibrio están presentes. Por supuesto, esto no significa que algunas de las fases en equilibrio no puedan formarse totalmente; esto es simplemente que ellas no crecen al tamaño al cual ellas puedan ser identificadas. La síntesis de silisuros proviene por una reacción entre dos fases sólidas en contacto. En este caso, compuestos intermetálicos ordenados se forman a temperaturas mucho más bajas que el de la temperatura de la fase líquida [8].

Es conocido que el silicio es soluble alrededor del 20% en estructura cerrada y empacada topológicamente, formado entre elementos de transición [9]. En los monosiluros cúbicos con una estructura A15, la aleación con otro grupo de metales refractarios es limitada, aunque una completa solubilidad sólida existe entre  $\text{Cr}_3\text{Si}$  y  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , y las posibilidades de aleación con otros metales son extensas.

## Propiedades Físicas y Mecánicas de Silisuros.

### 1.2.2 Expansión Térmica y Módulo de Elasticidad.

Tanto en procesamientos como en aplicación de materiales para alta temperatura, se generan esfuerzos térmicos cíclicos como un resultado de la imposición de gradientes térmicos. La magnitud de los esfuerzos, afecta la procesabilidad y la durabilidad de los materiales. Es bien conocido que microgrietas son inducidas en cerámicos, debido a la anisotropía del coeficiente de expansión térmica (CET), mejor conocida como anisotropía elástica [10].

En cuerpos compactos, un macro esfuerzo es causado por un gradiente térmico y micro esfuerzos residuales resultan en materiales con un anisotrópico CET. Tal práctica, comúnmente ocurre para componentes complejos sujetos a cambios repentinos de temperatura o calentamiento momentáneo. La magnitud del macroesfuerzo es proporcional al producto del modulo elástico, CET y el gradiente de temperatura. El esfuerzo residual es confinado a los límites de grano, debajo de la transición de temperatura dúctil-frágil (TTDF), debido a las diferencias en el CET entre granos vecinos, a lo largo de la misma dirección. Tal esfuerzo, a temperatura ambiente, esta en función del módulo elástico, anisotropía en CET, tamaño de grano y la TTDF. El macro esfuerzo, puede ser minimizado por medio de calentamiento o enfriamiento uniforme. Sin embargo, en principio, no hay una forma para eliminar el microesfuerzo residual en materiales frágiles policristalinos con un CET alto y anisotrópico. En todas las situaciones, un módulo bajo y un valor mínimo en la CET son benéficos [10].

Para apreciar la magnitud que puede tener la anisotropía, un intento, ha sido realizado para recolectar la CET para varios silisuros de varias fuentes [11,12,13]; y los datos se presentan en la Tabla 1.1, en donde  $\alpha$  es el CET en cada dirección de la celda unitaria.

Tabla 1.1.- Anisotropía del coeficiente de expansión térmica en silisuros [14,15]

Compuesto	Sistema cristalino	Coeficiente de Expansión Térmica $10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$			Intervalo de Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	
$\text{Cr}_3\text{Si}$	Cúbico		10.5		20-1000
$\text{V}_3\text{Si}$	Cúbico		12.0		620-820
$\text{MoSi}_2$	Tetragonal	8.25		8.25	20-1017
$\text{ReSi}_2$	Tetragonal	6.6		6.6	20-1017
Ti	Hexagonal	9.6		10.7	20
$\text{Ti}_5\text{Si}_3$	Hexagonal	3.05		10.7	20
$\text{Ta}_5\text{Si}_3$	Hexagonal	5.5		8.0	20-1000
$\text{TaSi}_2$	Hexagonal	8.9		8.8	20-1000

### 1.2.3 Tenacidad y Ductilidad.

La resistencia de los silisuros puede ser evaluada directamente usando pruebas de flexión (doblado) o en compresión, o indirectamente, usando mediciones de dureza. En muchos silisuros el comportamiento a la deformación de cristales únicos (monocristales) ha sido estudiado, con los sistemas de deslizamiento presentes y los valores de esfuerzo cortante han sido determinados [16,17,18,19]. En pruebas de doblado a temperatura ambiente y a alta temperatura, (1000-1200°C), no es sorprendente encontrar gran discrepancia entre la resistencia medida en doblado y en compresión, esto es, el esfuerzo a la fractura se incrementa con el incremento en la temperatura.

Aún no está bien definido el parámetro propuesto para la temperatura de transición dúctil-frágil de silisuros. Esto no es raro, dado el estado básico de iniciación, en la comprensión fundamental del comportamiento a la deformación de esta clase de material. Sin embargo, el probable éxito de proveer tenacidad a la fractura a temperatura ambiente, por medio del uso de una fase de un material compuesto dúctil tensionada in situ, parece una aproximación promisoría. Esto ha sido demostrado por medio de solidificación direccional de un compuesto eutéctico [17], donde la tenacidad a la fractura alcanza un valor de  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para un material monofásico, a  $12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para un material de dos fases a temperatura ambiente. A  $400^\circ\text{C}$  el material con doble fase, ha mostrado tener una tenacidad a la fractura de  $25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

### 1.2.4 Resistencia a la Oxidación a Alta Temperatura.

La baja resistencia a la oxidación al medio ambiente de los metales refractarios, es una de las más fuertes motivaciones para continuar estudiando los intermetálicos, y en especial, los silisuros como materiales estructurales para alta temperatura [20]. Un principal requerimiento para materiales estructurales es la realización de cierto grado de resistencia a no fallar catastróficamente al medio ambiente y que la integridad del componente no es solamente dependiente de la resistencia a la oxidación del recubrimiento. Típicamente para resistencia a la oxidación a alta temperatura, esto puede ser expresado en términos de una disminución en el metal de  $2.5\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  o menos. Esto puede incluir pérdidas externas en el metal, pérdidas por oxidación interna, o bien una penetración de fragilización intersticial.

Basados en estudios previos[21,22], se puede decir que la mayoría de los silisuros, poseen una excelente resistencia a la oxidación. De entre un limitado número de silisuros, el  $\text{Cr}_3\text{Si}$  se conoce por poseer excelente resistencia a la oxidación aunque un poco menor que el  $\text{MoSi}_2$  [23].

### 1.2.5 Posible Origen del Efecto de Degradación.

En la resistencia a la oxidación a alta temperatura, la desintegración de algunos intermetálicos a baja temperatura ( $500\text{-}900^\circ\text{C}$ ), es conocida como el efecto "degradación". La naturaleza exacta de los mecanismos que causan este efecto no es claramente entendible aunque hay un consenso general de observaciones para validarlo [21,13].:

- 1.- En la ausencia de esfuerzos externos en monocristales y en materiales prensados isostáticamente en caliente(HIP), granos finos son menos probables a desintegrarse.
- 2.- Los intermetálicos con una estructura de grano no controlada de colada, o pobremente consolidada, son más susceptibles a degradarse.
- 3.- No hay una fuerte evidencia que sugiera que la degradación sea el principal problema con aluminuros o silisuros con estructura cúbica.

No hay duda que los factores ambientales, aleación química y cinética de oxidación, juegan un papel importante en el control del efecto de degradación.

Todo parece apuntar que el origen de este efecto, esta en el esfuerzo interno residual, el cual es una condición necesaria para que se lleve a cabo esta reacción. Como se ha discutido previamente, el microesfuerzo residual en los límites de grano, puede producirse en materiales frágiles que no posean estructura cúbica con una alta anisotropía en su coeficiente de expansión térmica. Si el material es un monocristal o con una gran textura, el efecto de un anisotrópico CET puede ser mitigado geoméricamente. Cualitativamente, el efecto de desintegración puede ser correlacionado con tres factores antes mencionados; la TTFD (Temperatura de Transición Frágil-Dúctil), anisotropía del CET y la naturaleza de la estructura del grano. Por otra parte, los intermetálicos monocristalinos cúbicos con CET isotrópico y baja TTFD no son propensos a degradarse. Estos son materiales con un pequeño nivel de microesfuerzos. En los intermetálicos no cúbicos con grano fino, la magnitud del microesfuerzo originado por la anisotropía de la CET es en promedio reducido en los límites de grano individuales, debido a su tamaño de grano fino, por lo tanto, existe una reducción en el efecto de desintegración. La estructura de grano incontrolada, para materiales con alta TTFD, especialmente con estructura no cúbica y con una alta anisotropía en su CET, representa la más favorable combinación de factores para que la desintegración del material ocurra [21].

### 1.3 El sistema Mo-Si-B

En 1957, Nowotny et.al. [24], investigaron el diagrama de fases ternario Mo-Si-B a 1600°C. Las fases de interés son 1)  $\text{Mo}_3\text{Si}$  con una estructura cúbica A15 (cp8) conteniendo 8 átomos por celda unitaria, 2)  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , con una estructura tetragonal Dm8 (tI32) con 32 átomos por celda unitaria y 3)  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  con una estructura tetragonal D8 (tI32). Nowotny, sugiere que el contenido de boro en los silisuros, es importante pues estos compuestos poseen alta resistencia a la oxidación debido a la formación de boro-silicatos (compuestos vítreos)[24] y así evitar el fenómeno de “desintegración catastrófica”[25].

Dentro de los intentos por obtener mejores propiedades dentro del sistema Mo-Si se encuentran los Silisuros de Molibdeno-Boro los cuales consisten de 20-50% en volumen de  $\alpha\text{-Mo}$  y diferentes relaciones de las fases intermetálicas  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  (T2) y  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , estos son preparados por fundición por arco seguidos de solidificación en moldes de Cu . Para el  $\alpha\text{-Mo}$ , pueden obtenerse fracciones de volumen de aproximadamente 50% por

solidificación en moldes de arena. En una menor fracción de volumen de  $\alpha$ -Mo (tanto como un 25%), se observa frecuentemente la aparición de grietas macroscópicas [26].

Pruebas preliminares de oxidación han sido realizadas para evaluar la resistencia al fenómeno de oxidación en estos materiales, en donde se observa que la concentración de boro decrece y la fracción volumen de la fase  $\alpha$ -Mo decrece después de terminada la prueba. Por otra parte la formación de películas vítreas se observa en la superficie de las muestras.

Dependiendo de la composición y el tratamiento térmico, los esfuerzos de flexión a temperatura ambiente varían, usualmente entre los 300 y los 600 MPa. Para algunas variaciones, hasta cierto grado, pueden ser racionalizadas por diferencia en la microestructura. Recociendo por 1 día a 1600°C en vacío, se obtienen diferentes variaciones en microestructura. El recocido algunas veces es acompañado por un microagrietamiento en las fases T2 y Mo<sub>3</sub>Si. Las curvas de enfriamiento sugieren que la temperatura de liquidus de la fase T2 es alrededor de 2126°C[26]. Dependiendo de la composición, un enfriamiento final de Mo-Si-B se lleva a cabo y ocurre a temperaturas tan bajas como 1926°C. Se requiere de un cuidado extremo durante el procesamiento termomecánico para evitar la fase líquida.

Por otro lado, componentes para alta temperatura tales como elementos para hornos, son frecuentemente fabricados de MoSi<sub>2</sub>. Por varias razones, una interesante alternativa del MoSi<sub>2</sub>, son los silisuros de Boro-Molibdeno, los cuales consisten de Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mo<sub>3</sub>Si y Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>. [27,15,28,29]

Primero: estos compuestos intermetálicos Mo-Si-B, poseen una alta resistencia a la oxidación a alta temperatura, comparable a la del MoSi<sub>2</sub> [28-29].

Segundo: estos compuestos, no muestran una reacción catastrófica a temperaturas intermedias (826°C) [28].

Tercero: estos materiales, compuestos de 3 fases, pueden poseer una alta resistencia a la fractura como el MoSi<sub>2</sub>.

Cuarto: su resistencia a esfuerzos a alta temperatura es muy superior en comparación con el MoSi<sub>2</sub>, y algunos materiales compuestos derivados de éste.

Los intermetálicos Mo-Si-B con composiciones cercanas a Mo-26.7, Si-7.3, B, han sido fabricados por medio de diversas técnicas, las cuales tienen sus ventajas y desventajas. Las principales conclusiones acerca de las diferentes técnicas son las siguientes:

1.- El proceso de metalurgia de polvos resulta en un marcado macroagrietamiento, apareciendo sólo ocasionalmente microgrietas. Los materiales procesados mediante esta técnica, muestran una alta resistencia al esfuerzo a temperatura ambiente y excelente resistencia a 1200°C (superior a 600MPa). Sin embargo, existe una considerable porosidad y altas concentraciones de oxígeno. La aplicación de procesos posteriores es necesaria para optimizar la fabricación de compuestos por medio de esta técnica, ya sea por temperatura o por presión.

2.- Colada en lingotes, resulta en una mucho menor concentración de oxígeno en comparación con metalurgia de polvos. Dependiendo de la velocidad de enfriamiento, durante la solidificación, algunas macrogrietas o microgrietas

prevalecen. Puede ser difícil o en algunas ocasiones imposible producir por colada con alguna determinada composición sin defectos (grietas o poros)[28].

3.- El forjado isotérmico requiere temperaturas por debajo de 1800°C, para obtener una formación en fase líquida. Sin embargo, se requieren muy altos esfuerzos para deformar el material a estas temperaturas.

4.- Para extrusión se requieren temperaturas cercanas a 1800°C; a esta temperatura comienza a formarse una fase nueva, con una estructura muy fina, en el material extruído.

La fase T2 ( $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ ) tiene un relativo alto punto de fusión de aproximadamente 2000 a 2100°C, además de poseer una excelente resistencia a la oxidación por la formación de boro silicatos en la superficie. Un subsecuente tratamiento de recocido en estado sólido a estas aleaciones (T2) ha resultado en la reacción de precipitación de la fase Mo(ss) en T2. La presencia de precipitados de Mo(ss) puede contribuir a un incremento significativo en la resistencia y tenacidad en la matriz intermetálica [30].

En estudios previos sobre aleaciones Mo-Si-B en reacciones de solidificación, se ha encontrado que en aleaciones producidas por fusión por arco, tienden a producir una gran cantidad de segregación, además de formar nuevas fases como el  $\text{Mo}_2\text{B}$  y el  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ; para disolver estas fases se necesitan tratamientos a alta temperatura: 1600°C por 150 h.

Dependiendo de la velocidad de solidificación, 4 tipos de fases diferentes pueden precipitar, cuando son producidas por arco eléctrico: (Mo(ss),  $\text{Mo}_2\text{B}$ , T2, y MoB)[30].

En estos estudios se demuestra que la fase T2 no es un compuesto en línea y entonces, algún grado de saturación de Mo puede estar presente posterior a la solidificación. Para promover la precipitación de Mo, es necesario aplicar un tratamiento de recocido. Los precipitados de molibdeno, son predominantemente placas y presentan una específica relación cristalográfica con respecto de la matriz T2 [31].

La interfase planar Mo-T2 permanece semi-coherente aún después de prolongados periodos de tiempo de recocido a alta temperatura, indicando en la interfase la presencia de una difusión controlada; se cree esta interfase juega un papel significativo en la aparente estabilidad morfológica de los precipitados. La aparición de precipitados dúctiles dispersos homogéneamente con una relativa diferencia en morfología, puede proporcionar una importante contribución a soportar el daño de la fase primaria T2. En adición, el proceso de solidificación rápida permite la formación de una fase única T2 o una fase dual (Mo+T2), con microestructura directamente controlada.

Basados en el análisis de la estabilidad en el sistema Mo-Si-B, se ha demostrado experimentalmente que la doble fase Mo(ss)+T2 existe a 1600 y 1200°C. Además, ha sido demostrado que 5 fases ternarias existen alrededor de la fase T2 a estas temperaturas, incluyendo: Mo(ss),  $\text{Mo}_2\text{B}$ ,  $\alpha\text{MoB}$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y T2 [32].

Estudios de EPMA/WDS (Espectroscopía por dispersión de Longitud de Onda), y datos de parámetro de red, indican que existe una baja solubilidad de B en las fases  $\text{Mo}_3\text{Si}$  y  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , como el Si en el sistema  $\text{Mo}_2\text{B}$  y  $\alpha\text{Mo}$ . El desarrollo de precipitados de Mo dentro de la fase T2 ofrece una valiosa opción para explorar en el diseño de operaciones

que incluyan esfuerzos y tenacidad. El comportamiento observado de la solubilidad de la fase T2 también indica otras posibilidades para aleaciones nuevas y el desarrollo de defectos constitucionales. Una notable estabilidad microestructural en el sistema Mo-Si-B es relacionada con una cinética de difusión retardada, la cual es atribuida a las elevadas temperaturas de servicio y un cambio en el procesamiento. Además las microestructuras desarrolladas para Mo(ss) +T2 muestran un gran potencial para aplicaciones estructurales [32].

Se han realizado intentos por ductilizar la aleación, así como para aumentar su resistencia a la oxidación, entre estos intentos se han producido algunas aleaciones con boro[30], entre las que se encuentran Metal-1.0%Si-0.5%B, Metal-1.0%Si-4.0%B, Metal-4.5%Si-0.5%B y Metal-4.5%Si-4.0%B. Las aleaciones de Molibdeno, son compuestas de una matriz BCC de molibdeno y fases intermetálicas dispersas, en donde las composiciones de las aleaciones son definidas por los puntos de un diagrama de fases para el metal con un sistema ternario, en donde el metal es Mo ó una aleación de Mo. Pequeñas cantidades de Silicio y Boro pueden no proporcionar adecuada resistencia a la oxidación y grandes cantidades pueden fragilizar la aleación.

Cuando las aleaciones antes mencionadas son expuestas a un medio oxidante, y a una temperatura de aproximadamente 537°C, el material puede producir un óxido volátil de Mo en la misma forma que las aleaciones convencionales de Mo.

A diferencia de las aleaciones convencionales, sin embargo, las aleaciones del presente trabajo, pueden formar una película o capa de boro-silicatos sobre la superficie del metal, que eventualmente interrumpe el flujo de oxígeno hacia el interior. Después que la película de boro silicatos es formada, la oxidación es controlada por difusión de oxígeno a través del boro silicato y puede por consiguiente, ingresar a una mucho menor velocidad de difusión. Las aleaciones utilizadas pueden ser producidas por medio de diferentes métodos, incluyendo: procesamiento de polvos (prealeación del polvo, mezcla de polvo, etc.) y depositación (PVD o CVD). Los polvos de aleación pueden ser consolidados por métodos como los siguientes: presión en caliente, extrusión, sinterizado, presión isostática en caliente, compactación caliente en vacío. Posterior a la consolidación, las aleaciones pueden ser termomecánicamente procesadas por métodos usados convencionalmente para aleaciones de Mo.

Las aplicaciones en particular (pero no limitadas) de esta aleación, incluyen partes de máquinas de aviones tales como, turbinas, sellos, combustores y aspas .

La adición de 0.5%B resulta en una mayor resistencia a la oxidación que si se tuviera el Si sólo. Más importante es que el material con Mo-1.0%Si, no puede formar una película protectora de óxido, y en contraste, la aleación con Mo-5%Si, forma una capa voluminosa de óxido, con poros y una adherencia extremadamente baja al metal base.

Una aleación, conteniendo 0.5% B y solo 0.5%Si, exhibe una formación intermitente de óxido no protector.

El material conteniendo excesivo Boro, Mo-1.0%Si-7.0%B y Mo-4.5%Si-7.0%B, presenta un buen rango de oxidación, pero produce la formación de óxidos altamente reactivos con un ataque al material base. Los óxidos pueden ser objetos de degradación, pero el flujo de cualquier medio, tal como aire pasando sobre la superficie del metal, puede removerlo fácilmente por contacto físico.



Se ha encontrado que si se incrementa la cantidad de B y Si, la cantidad de fases intermetálicas presentes también se incrementan y con ello una mejor resistencia a la oxidación. Sin embargo, incrementando la cantidad de B y Si, también aumenta la dificultad para procesarlo y para medir las propiedades mecánicas. Con 2% de Si y 1% de B es aproximadamente entre un 30 y un 35% en volumen del material intermetálico.

Por otro lado el disiluro de Molibdeno ( $\text{MoSi}_2$ ), ha sido reconocido como la matriz ideal para compuestos de alta temperatura con matriz intermetálica. Esto no es sorprendente, sobre todo cuando se tiene un alto punto de fusión ( $2032^\circ\text{C}$ ), una baja densidad ( $6.24\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), excelente resistencia a la oxidación a alta temperatura y una buena conductividad térmica y eléctrica [9]. Sin embargo, en la implícita selección del  $\text{MoSi}_2$ , se tiene preferentemente, que es una matriz compuesta para altas temperaturas. Por otro lado, el balance de todas las propiedades de ingeniería puede ser alcanzado por dos formas: con el desarrollo de fibras ó mediante recubrimientos por medio de fibras, sin sufrir así modificaciones en la matriz del material. Sin embargo, si tales aproximaciones proporcionan dificultad para producir el material, o son más tolerantes, no se puede limitar la estrategia de desarrollar sólo convencionalmente materiales compuestos reforzados con fibra artificial, para llevar a cabo esto se requiere de un amplio conocimiento de siluros y compuestos relacionados con este tipo de intermetálicos.

Dentro del desarrollo de formas para producir materiales estructurales intermetálicos se contemplan los tres sistemas de siluros los cuales han sido considerados en conjunto con los metales refractarios u otros compuestos intermetálicos de segunda fase. En todos los casos la microestructura del material compuesto de 2 fases es producida por una separación in situ. En general, los compuestos intermetálicos pueden ser usados principalmente como materiales monofásicos [9]. Alternativamente, ellos pueden ser usados en una gran parte como materiales compuestos de 2 fases con microestructura producida in situ, o pueden ser producidos artificialmente para obtener propiedades deseables para aplicaciones estructurales.

En la forma monocristalina, el procesamiento es crítico, en contraste con materiales policristalinos, para los cuales una considerable ductilidad tensil puede ser obtenida para ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) NiAl en monocristales. Otro compuesto que presenta una alta anisotropía hexagonal, es el  $\text{Ti}_3\text{Si}_3$ , la cual es producida mediante un ultrarefinamiento del grano del material.

La microestructura de 2 fases, puede ser producida utilizando mecanismos de separación de fases naturales, tales como precipitación en estado sólido o solidificación direccional de un eutéctico.

Los compuestos intermetálicos, en el sistema Mo-Si son de interés como materiales estructurales para alta temperatura [33,14,34]. Los más recientes trabajos son enfocados sobre  $\text{MoSi}_2$  y materiales compuestos con refuerzos cerámicos tales como el SiC, TiC y el  $\text{ZrO}_2$  [33,14]. Algunos estudios recientes indican que el  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  dopado con boro se presenta como un material bastante promisorio por su resistencia a alta temperatura, con una buena resistencia a la oxidación [35]. Además, los materiales compuestos eutécticos  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  tienen una mayor resistencia a la deformación a alta temperatura en comparación con el monofásico  $\text{MoSi}_2$  en el rango de temperaturas de  $1100$  a  $1400^\circ\text{C}$

[37]. Desafortunadamente, las estructuras monolíticas  $\text{MoSi}_2$  y  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  o bien como materiales compuestos, tienen una baja tenacidad a la fractura a temperatura ambiente. Algunos experimentos en sistemas Mo-Si sobre difusión de ambos, sugieren que las grietas formadas en los sistemas  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y  $\text{MoSi}_2$ , debido al esfuerzo térmico, pueden haber sido producidas por una película de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  [38].

El compuesto  $\text{Mo}_3\text{Si}$  tiene una estructura cúbica A15, (del tipo beta-W ó  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ) donde los átomos de Si ocupan la posición bcc de la celda unitaria y los átomos de molibdeno forman tres cadenas ortogonales a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$  sobre las caras del cubo. A diferencia del  $\text{MoSi}_2$  y el  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  los cuales funden congruentemente a 2020 y 2180°C, respectivamente, el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  forma una reacción peritética a 2025°C [39]. El eutéctico  $\text{Mo}_3\text{Si}-\text{Mo}_5\text{Si}_3$  es reportado que se forma a 2020°C a una composición de 26.4 % at. Si [39]. Mientras que las propiedades mecánicas de algunos compuestos con estructura A15 tales como el  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$  y  $\text{V}_3\text{Si}$  han sido investigadas [40], no existe información en la literatura sobre las propiedades mecánicas del  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Una comparación de algunas propiedades físicas de estos compuestos se presenta en la tabla 1.2:

Tabla 1.2 Comparación de algunas propiedades físicas de compuestos con estructura A15.

Aleación	Punto de Fusión (°C)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Parámetro de red. (Å)
$\text{Nb}_3\text{Al}$	2060	7.3	5.19
$\text{Cr}_3\text{Si}$	1770	6.5	4.56
$\text{V}_3\text{Si}$	1925	5.7	4.71

La temperatura de transición dúctil-frágil (TTDF) de estos compuestos, ha sido reportada como no mayor a los 1200°C [40].

Los planos de deslizamiento de estos materiales compuestos han sido reportados como  $\{100\}\langle 010 \rangle$ , y los parámetros de red listados en la tabla anterior son también las magnitudes del vector de Burgers. Como se esperaba, ambos compuestos  $\text{Nb}_3\text{Al}$  y  $\text{V}_3\text{Si}$ , presentaron una baja resistencia a la oxidación. En el  $\text{Cr}_3\text{Si}$  se encontró una limitada resistencia a la oxidación alrededor de los 1200°C con la formación preferente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre el  $\text{SiO}_2$  [23]. Sin embargo, una excelente resistencia a la oxidación fue observada en aleaciones ternarias  $(\text{Cr},\text{Mo})_3$  [23], sugiriendo esto que es bastante probable que el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  puede tener una aceptable resistencia a la oxidación.

#### 1.4 Compuestos intermetálicos con estructura A15.

Los compuestos intermetálicos con estructura A15 fueron estudiados por un tiempo como los más importantes superconductores para alta temperatura antes de la aparición de los cerámicos superconductores, ahora esta misma clase de intermetálicos parece bastante promisorio para aplicaciones estructurales a alta temperatura [23]. De los intermetálicos binarios con alto punto de fusión (arriba de 1600°C) formados de entre alrededor de 30 elementos, aproximadamente una quinta parte de estos compuestos poseen estructura A15, lo que refleja su alto potencial para formar aleaciones. Además, estos compuestos

son fases adyacentes con metales refractarios en solución sólida, proporcionando una amplia posibilidad para desarrollar fases dúctiles reforzadas como materiales compuestos. Una balanceada combinación de estos factores, es crucial para alcanzar buenas propiedades mecánicas. Con las anteriores consideraciones, tres compuestos con estructura A15 han sido estudiados debido a su alto punto de fusión (superior a 1600°C) y una densidad relativamente baja (inferior a 7.5 g/cm<sup>3</sup>), estos son Cr<sub>3</sub>Si, V<sub>3</sub>Si y Nb<sub>3</sub>Al.

Raj [41], investigó el comportamiento a alta temperatura (1400-1700 K) del Cr<sub>3</sub>Si con aleaciones de Mo, producidos por el método de arco eléctrico y por metalurgia de polvos, encontrando que la adición de Mo en el material incrementa considerablemente la resistencia en compresión a alta temperatura, siendo más resistente las muestras fabricadas por arco-eléctrico, atribuyendo este efecto al posible incremento en la fracción de volumen en la fase M<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Anterior a este trabajo, el mismo autor [23] investigó la resistencia a la oxidación en el mismo material, en un rango de temperaturas de 763-1673 K, encontrando en la aleación una excelente resistencia a la oxidación debido a la formación de capas de óxido protectoras Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a bajas temperaturas y SiO<sub>2</sub> a altas temperaturas. Para este caso en particular la tenacidad a la fractura es de orden de 2-3.0 MPa·m<sup>1/2</sup>.

Cruse [42] realizó una evaluación de diferentes métodos para producir y caracterizar materiales compuestos basados en Cr<sub>3</sub>Si, el motivo principal de este estudio fue el producir aleaciones con un incremento en el valor de tenacidad a la fractura, fabricados por metalurgia de polvos. Mediante aleación mecánica, se logró un incremento substancial en la tenacidad de 10 MPa·m<sup>1/2</sup> sustituyendo Cr por 0.5 de V. Por otro lado cambiando de Cr<sub>3</sub>Si a (Cr<sub>0.57</sub>, Mo<sub>0.43</sub>)<sub>3</sub>Si resultó en un aumento en la tenacidad a la fractura de la aleación lo cual la hace bastante promisoría para aplicaciones a alta temperatura. De la combinación de los dos materiales, se fabricó un material compuesto con una tenacidad superior a aleaciones similares Cr-Cr<sub>3</sub>Si alcanzando un valor superior a 10.2 MPa·m<sup>1/2</sup>.

Chang [18] estudió las propiedades mecánicas a alta temperatura de muestras de Cr<sub>3</sub>Si, monocristalinas y policristalinas obteniendo para estas últimas un valor de resistencia a la compresión cercano a los 200MPa, mientras que en los monocristales un valor aproximado de 400MPa a la misma temperatura, obteniendo la activación de planos de deslizamiento en las caras del espécimen de compresión en los planos{001}<010>, el cual esta en total acuerdo con resultados obtenidos para V<sub>3</sub>Si [44].

Mahajan [43] estudió el intermetálico V<sub>3</sub>Si monocristalino, producido por medio del método de Czochralski; sus estudios consistieron en probar el cristal a diferentes temperaturas en pruebas de compresión a temperaturas cercanas a 1200°C encontrando valores de resistencia a la deformación de aproximadamente 343 MPa, el plano de deslizamiento activado se encontró en <100> {010}, debido a que este modo de deslizamiento proporciona solo tres sistemas independientes de deslizamiento, el material no tiene forma de deformación plástica.

En 1993, Smith [44] continuó con la investigación en  $V_3Si$ , con el fin de esclarecer su comportamiento a alta temperatura. Pruebas de compresión fueron efectuadas a  $1600^\circ C$ , obteniendo solo un 4% de deformación en los cristales. A partir de los materiales deformados, fue llevado a cabo un análisis por microscopía electrónica de transmisión, corroborando los estudios obtenidos anteriormente por Mahajan [43].

Murugesh [45] llevo a cabo estudios en  $Nb_3Al$ , el cual es otro miembro importante en la familia de los compuestos intermetalicos con estructura A15, realizando estudios en pruebas mecánicas a temperatura ambiente tales como tales como dureza y pruebas de flexión, debido a sus bajas propiedades mecánicas. Murugesh adicionó una fase dúctil (Nb) en la matriz frágil de  $Nb_3Al$  en orden de incrementar los valores obtenidos de las pruebas realizadas. La Tabla 1.3, presenta un resumen de sus resultados:

Tabla 1.3 .- Propiedades mecánicas del compuesto del sistema Nb-Al.

	$Nb_3Al$	Nb/ $Nb_3Al$	Nb
Modulo Elástico [GPa]	135	123	105
Esfuerzo a la flexión [MPa]	212	460	95
YS. [MPa]	274	220	90
Tenacidad a la fractura [Mpa $\sqrt{m}$ ]	1.1	6.5	16

Posteriormente Tabaru y Hanada [46] realizaron investigación sobre  $Nb_3Al$  con elementos de adición tales como Nb en solución sólida, Mo, Ta y Ti, los ensayos que realizaron, fueron pruebas de compresión a  $1300^\circ C$  con una velocidad inicial de compresión de  $1.7 \times 10^{-4} s^{-1}$ , encontrando que la adición de Mo, incrementa la resistencia en alta temperatura en todos los rangos de volumen de fracción evaluados. El efecto de la adición de Ta en la matriz de  $Nb_3Al$  en la resistencia a la compresión a alta temperatura es observable sólo en altos valores del por ciento en volumen de  $Nb_3Al$ , mientras que Ti decrece la resistencia a la compresión en  $Nb_3Al$ .

### 1.5 Monocristales

Estudios recientes han sido desarrollados en la producción de monocristales así como materiales crecidos direccionalmente con dos fases constituyentes (estructura laminar) base Mo-Si. Técnicas para producir estos materiales se han desarrollado en años recientes y entre las que resalta el método de Czochralski modificado [47] el cual reduce el efecto de contaminación por el medio ambiente debido a la formación de  $O_2$  y  $H_2O$ , debido a que el material a fundir es colocado en un molde de platino en una cámara de grafito; cuando el material es llevado al estado líquido, mediante calentamiento por inducción, una barra de vidrio cerámico es insertado en el material fundido, la cual comienza a ser retirada lentamente en la dirección de crecimiento aproximadamente 2mm/h girando a 30rpm. El proceso es llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno.

Una técnica bastante usada en materiales con bajo punto de fusión es mediante una solución en fundición metálica [48], en donde los materiales a fundir se integran en partículas de menos de  $75\mu\text{m}$ . Junto con partículas de estaño o cobre en un molde de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y entonces calentado en atmósfera de argón a una velocidad de  $300^\circ\text{C/h}$  hasta  $1400^\circ\text{C}$  por 5 hrs, después de esto el horno es enfriado a una velocidad de  $50^\circ\text{C/h}$ . Después de enfriar el molde, la mezcla resultante es separada de la matriz solidificada de Cu o Sn, disolviéndola en ácido nítrico o clorhídrico

Otra técnica muy relevante que está siendo aplicada recientemente es el proceso conocido como “Fundición Óptica de Zona Flotante” [52] en donde se tiene un mejor control de los parámetros involucrados como es la velocidad de crecimiento y la nucleación de grano. Esta técnica es explicada en detalle en el capítulo de procedimiento experimental.

Las principales aplicaciones de estas técnicas son básicamente dos: crecimiento de un eutéctico (solidificación direccional de dos fases) y crecimiento de monocristales.

Mason y Van Aken [49] estudiaron el comportamiento a alta temperatura de muestras direccionalmente solidificadas de  $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$  comparando estos resultados con valores obtenidos de aleaciones producidas por metalurgia de polvos con la misma composición en pruebas de compresión. En un rango de temperaturas utilizado fue de  $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$  con velocidades de compresión de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}\text{ s}^{-1}$ . El resultado obtenido a  $1200^\circ\text{C}$  y a  $10^{-6}\text{ s}^{-1}$  para la muestra solidificada direccionalmente mostró un valor en el esfuerzo a la cedencia de aproximadamente 255 MPa, mientras que para la muestra producida por metalurgia de polvos se obtuvo un valor de solamente 20 MPa.

El incremento en las propiedades mecánicas a alta temperatura de las aleaciones solidificadas direccionalmente se atribuye a factores que son generados en el proceso de crecimiento, los cuales son la morfología fibrosa en el material y una resistente interfase de la estructura.

Recientemente Misra y Petrovic [50] investigaron las microestructuras y las propiedades mecánicas de compuestos formados de  $\text{Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{Si}_3$ , crecidos por el método de fundición óptica de zona flotante, desarrollando pro-eutéctico  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y un eutéctico  $\text{Mo}_3\text{Si-Mo}_5\text{Si}_3$ . Las aleaciones obtenidas, mostraron altos valores en ensayos de dureza a alta temperatura a  $1300^\circ\text{C}$  la cual fue tres veces superior a la obtenida en materiales compuestos eutécticos  $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ . La tenacidad a la fractura mediante pruebas de indentación fue de  $2.0\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  hasta  $1100^\circ\text{C}$ , pero incrementada hasta un valor de  $3.5\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  a  $1300^\circ\text{C}$ . Investigación por microscopía electrónica de transmisión de las dislocaciones en las aleaciones de colada revelaron que sólo el sistema de deslizamiento  $\{100\}\langle 010\rangle$  fue activado.

Chu y colaboradores [51] realizaron estudios en monocristales de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  producidos por los métodos de Czochralski y por fundición óptica de zona flotante, analizando las propiedades físicas tales como expansión térmica y módulo elástico a temperatura ambiente, así como propiedades mecánicas en pruebas de microdureza, obteniendo a partir de las indentaciones realizadas valores de tenacidad a la fractura y comportamiento a la deformación en función de su orientación cristalográfica.

Yoshimi [52] estudió el comportamiento a la deformación a alta temperatura en monocristales de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ . El análisis de los monocristales se realizó mediante pruebas de compresión, en especímenes con ejes de compresión orientados en las direcciones [001], [101], [111] y [100], encontrando que los materiales pueden ser deformados a  $1400^\circ\text{C}$ , encontrando un cierto grado de plasticidad, mientras que los especímenes probados a menores temperaturas fallaron por fractura frágil sin mostrar plasticidad bajo las mismas condiciones. Los especímenes deformados mostraron huellas de deslizamiento en la superficie después de ser comprimidos a un bajo por ciento de deformación, del análisis realizado se encontró que los planos de deslizamiento activados son {110} y otros planos de bajo índice como (101) y (201) los cuales pueden ser operados por la combinación de (100) y (001). La observación de dislocaciones en estudios de microscopía electrónica de transmisión en la dirección  $\langle 110 \rangle$  sobre el plano (001) respaldaron esta conclusión. Por otra parte, de las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas se observó un flujo constante de esfuerzo después del límite de cedencia para las muestras orientadas en [100] y [010]. El exponente del esfuerzo,  $n$ , obtenido de las curvas de las pruebas de compresión realizadas a diferente velocidad de compresión, resultó ser de aproximadamente 6, y la energía de activación obtenida,  $Q$ , fue de aproximadamente  $490 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

Christensen [53] desarrolló estudios en monocristales de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y  $\text{Mo}_3\text{Si}$  básicamente desde el punto de vista microestructural, realizando la caracterización de los dos materiales mediante el uso de la técnica de difracción de neutrones, obteniendo información para los dos compuestos relacionada con sus parámetros de celda unitaria (distancia entre átomos, etc.)

## 1.6 Nanoidentación.

Grandes avances han sido logrados en años recientes en el desarrollo de técnicas para realizar análisis de propiedades mecánicas de materiales a escala de submicras [54]. Estos avances han sido posibles, gracias al desarrollo de instrumentos que miden continuamente la fuerza y el desplazamiento en una indentación realizada. El dato de carga-desplazamiento entonces derivado, puede ser usado para determinar propiedades mecánicas, aún cuando las indentaciones son demasiado pequeñas para ser consideradas convenientes para tal efecto. Estas dos propiedades mecánicas son el módulo elástico,  $E$ , y la dureza,  $H$  [55].

Boussinesq, desarrolló un método basado en la teoría potencial para calcular el esfuerzo y desplazamiento en un cuerpo rígido elásticamente cargado por un indentador eje simétrico, su método ha sido subsecuentemente usado para generar soluciones a un gran número de geometrías importantes tales como indentadores cilíndricos y cónicos [56].

Hertz analizó el problema de contacto elástico entre dos superficies esféricas con diferente radio y constantes elásticas, sus ahora clásicas soluciones, forman la base de muchos experimentos y teorías en contacto mecánico, además de proporcionar un marco

de referencia por el cual muchos indentadores no rígidos pueden ser incluidos en tales análisis [57].

Sneddon [58, 59] derivó una relación general entre carga, desplazamiento y área de contacto, para cualquier indentación, que puede ser descrita como una revolución de un sólido en una simple función  $P = \alpha h^m$ , donde  $P$  es la carga del indentador,  $h$  es el desplazamiento elástico del indentador, y  $\alpha$  y  $m$  son constantes.

Oliver y Pharr [60] realizaron el desarrollo de una técnica para determinar la dureza y el módulo elástico realizando experimentos por nanoindentación monitoreando la carga y el desplazamiento simultáneamente durante las indentaciones, utilizando un indentador piramidal Berkovich. La técnica es singular por que no se requiere de la imagen de la proyección del área marcada por el indentador, de tal forma que utilizando los datos de la curva carga-desplazamiento en la zona de relajación, es posible realizar las mediciones del módulo y la dureza.

Armstrong [61] realizó un estudio de los efectos plásticos –elásticos durante la medición de la dureza en especímenes de Cu, utilizando bajas cargas, tratando de explicar la razón por la cual a bajas cargas se obtienen altos valores de dureza. En sus resultados el atribuye este efecto al gran número de apilamiento de dislocaciones alrededor del material.

## Bibliografia

- 1.- K.Girgis en: Physical Metallurgy, Amsterdam: North-Holland, p.p.219-269,1983.
- 2.- H.J.Frost, M.F. Deformation Mechanism Maps. Oxford: Pergamon, p.p1-166,1982.
- 3.- P.Paufler , Z. Kristallographie, 170, p.p. 144,1985.
- 4.- P.Paufler , Phys. Status Solidi (b) 52, K65-K67,1984.
- 5.- R.Von Misess, Z. Angew. Math. Mech. 8. p.p.161-185,1928.
- 6.- A.T.Paxton, D.G.Pettifor, Scr. Metall. Metall. Mater. 26, p.p. 529-533,1992.
- 7.- E.D.Hondros. Precipitation Processes in Solids: Rusell, K.C. Aaronson, H.I.. Warrendale, PA: TMS, p.p. 1-30, 1978.
- 8.- C.T. Liu et.al. Intemetallics 5 pp. 579-596, 1997.
- 9.- D.M. Shah and Berczik, Mater.Sci. Eng.A155, p.p. 45-57, 1992.
- 10.- V. Tvergaard and J.W. Hutchinson. J. Am. Ceram. Soc., 71 (3), p.p. 157,1988.
- 11.- G. Frommeyer. R. Rosenkranz, Z. Metallkde., 81, p.p. 307, 1990.
- 12.- G. V. Samsonov. Handbook of the high Temperature Materials, No. 2, Plenum, New York, , p.p. 130, 1964.
- 13.- J.B. Berkowitz-Mattuck. Final Rep. (NASA) 1996.
- 14.- T.E. Mitchell, R. G. Castro, Mater. Sci. and Eng.A155, 241, 1992.
- 15.- A.J. Thom. M.K.Mayer, in: V.A.Ravi et. Al (Eds.), Processing and Fabrication of Advanced Matertials III, TMS, p.p. 413 1994.
- 16.- K. Ito, H. Inui , Mater.Sci. Eng.A152, p.p. 153-159, 1992.
- 17.-Y. Umakoshi, T. Naksima. The Japan Institute of Metals, Sendai, p.p. 639, 1991.
- 18.- C.S. Chang and D.P. Pope in, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV. MRS, Symp. Proc., Vol 213, MRS., Pittsburgh. P.A., p. 745, 1991.
- 19.- J.Mass, G. Bastin, Z. Metallkde, 75, 140, 1984.
- 20.- R.M. Paine, A. J. Stonehouse. WAD. Tech. Rep. 59-29 Part I. January 1960.
- 21.- D. Alexander. D.Berczik, R Bordeau, Development of High Temperature Metallics For Aerospace Applications. Interim. Tech. Rep. August 1987 to September 1988.
- 22.- D.L. Anton D. M. Shah, Development potential of intermetallic Compounds. US. Air Force Rep.
- 23.- S.V. Raj. Mater. Sci. Eng A201, 229 1995



- 24.- H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, "Plansee Berichte Fuer Pulve Metallurgie , 5, pp86,1957.
- 25.- J.H. Schneibel, C.T. Liu. Scripta Materialia. 38,7 ,p.p.1169-1176, 1998.
- 26.- J.H. Schneibel,et. Al. Materials Sciece and Engineering A261, pp.78-83,1999.
- 27.- A.K. Vaseudan, J.J. Patrovic, Mater.Sci. Eng.A155, 1992.
- 28.- M.K. Meyer, M.J Kramer, Intermetallics 4 , p.p.273,1996.
- 29.- M. Meyer, M.J. Kramer, Adv. Mater. 8 , p.p.85,1996.
- 30.- R. Sakidja, and J.H. Perepezco, Microstructural Development of Mo(ss) + T2 Two Phase Alloys, M.R.S. 1998
- 31.- R. Sakidja, H. Sieber and J.H. Perepezco, "Molybdenum and Molybdenum Alloys., The Minerals, Metals& Materials Society, p.p. 99-109,1998.
- 32.- C.A. Nunez, R. Sakidja, and J.H. Perepezco, Structural Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society. p.p.831-839,1997
- 33.- J.J. Petrovic, Ceram. Eng. Sci. Proc. 18,3, 1997
- 34.- R. Gibala, A.K.Ghosh, Mater. Sci. and Eng.A155, 147, 1992
- 35.- M.K. Meyer, and M. Akinc, J.Am. Ceram.Soc. 79, 938, 1996
- 36.- M.K. Meyer, M.J.Kramer and M. Akinc, Intermetallics, 4, 273, 1996
- 37.- D.P. Mason, and D.C.Van Aken, Acta Metall. Mater, 43 1201, 1995
- 38.- P.C. Tortorici and M.A. Dayananda, A ser publicado en Mater. Sci. Eng. A..
- 39.- A.B. Gokhale and G.J. Abbaschian, Binary Alloys Phase Diagrams, ASM Int. Metals Park, OH. Libro,1990.
- 40.- D.M. Shah and D.L. Anton , Mater. Sci. Eng A153, 402 1992.
- 41.- S.V. Raj, J.D. Whittenberger, B. Zeumer, G.Sauthoff, Intermetallics 7, pp. 743-755, 1999.
- 42.- T.A. Cruse, J.W. Newkirk, Mater. Sci. Eng. A239-240, pp. 410-418, 1997.
- 43.- S. Mahajan, J.H. Wernick, G.Y. Chin, S. Nakahara, and T.H. Geballe, Appl. Phys. Lett., Vol 33, No 11, pp.972-975, 1978.
- 44.- L.S. Smith, M.Aindow and M.H. Loretto, Mat.Res.Soc.Symp. Proc. Vol. 288, pp.477-482, 1993.
- 45.- L. Muruges, K.T. Venkateswara Rao and R.O. Ritchie, Scrip.Metall. et. Mat., Vol 29, pp. 1107-1112, 1993.

- 46.- T.Tabaru and S. Hanada, *Intermetallics* 6, pp.735-739, 1998
- 47.- P. Egger, R. Burkhalter, J. Hulliger, *Journal of Crystal Growth* 200, pp. 515-520, 1999.
- 48.- S.Okada, T.Suda, A.Kamezaki, K.Hamano, K.Kudou, K.Takagi and T. Lundstrom, *Mater. Sci. Eng A209*, pp.33-37, 1996.
- 49.- D.P. Mason, and D.C.Van Aken, *Mat.Res.Soc.Symp. Proc. Vol. 288*, pp.1129-1134, 1993.
- 50.- A. Misra, J.J. Petrovic and T. E. Mitchell, *Scripta Mater. Vol. 40, No2*, pp.191-196, 1999.
- 51.- F. Chu, D.J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta, Y. He, *intermetallics* 7, pp. 611-620, 1999.
- 52.- K. Yoshimi, M.H. Yoo, A.A. Wereszczak, S.M. Borowicz, E.P. George, E. Miura, S. Hanada. A ser publicado en *Mat. Sci. and Eng.A. 2001*.
- 53.- A.N. Christensen, *Acta Chemica Scandinavica*, A37, pp.519-52, 1983.
- 54.- M.F. Dorner , W.D. Nix, *J.Mater. Res. 1*, p.p.601 ,1986.
- 55.- D. Stone, W.R LaFontaine, P. Alexopoulos, T.W.Wu, and Che Yu Li, *J.Mater. Res. 3*, pp141, 1988.
- 56.- J. Boussinesq, *Applications des Potentiels a l'étude de équilibre et du mouvement des solidez élastiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1985.
- 57.- H. Hertz, *J. Reine und angewandte Mathematik* 92, pp.156 1882.
- 58.- I.N Sneddon, *Int. J.Engng.Sci.* 3 pp. 47, 1965.
- 59.- J.W. Harding and I.N. Sneddon, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 48, pp.12, 1945.
- 60.- W. C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res. Vol 7. 6*, pp. 1564-1581, 1992.

## Capitulo II

### Procedimiento experimental

#### 2.1.- Procedimiento para la caracterización de Silisuros de Molibdeno.

##### Introducción.-

El primer paso dentro del trabajo experimental, consistió en diseñar las aleaciones que se estudiarán

El objetivo básico es estudiar el compuesto  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , con una estructura A15, con 2 átomos de Si distribuidos en las esquinas y centro de la celda y 6 átomos de Mo localizados en las caras de la celda, y una densidad de  $8.97 \text{ g.cm}^{-3}$  [PDF #04-0814]. La celda unitaria del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  se presenta en la figura 2.1.

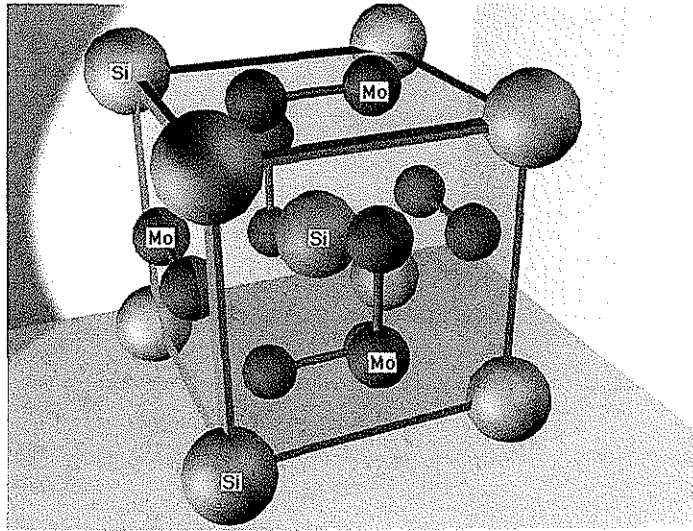


Figura 2.1.- Celda unitaria A15 del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  [3].

Como se observa en la figura 2.2, son tres los compuestos que se forman a partir de los silisuros de molibdeno, precipitando a medida que se incrementa el contenido de Si, iniciando con  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y finalmente  $\text{Mo}_2\text{Si}$  [1]. Se analizaron las composiciones cercanas a este contenido. A la derecha se encuentra la composición eutéctica de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  con  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  en un contenido de 26.4 % atómico Si.

El compuesto  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  posee una estructura tetragonal t32, con 32 átomos por celda unitaria. A la izquierda de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  aparece la fase  $\alpha\text{Mo}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura 2.2 se muestra parcialmente el diagrama de fases Mo-Si mostrando las áreas en donde precipitan los compuestos de interés en este proyecto.

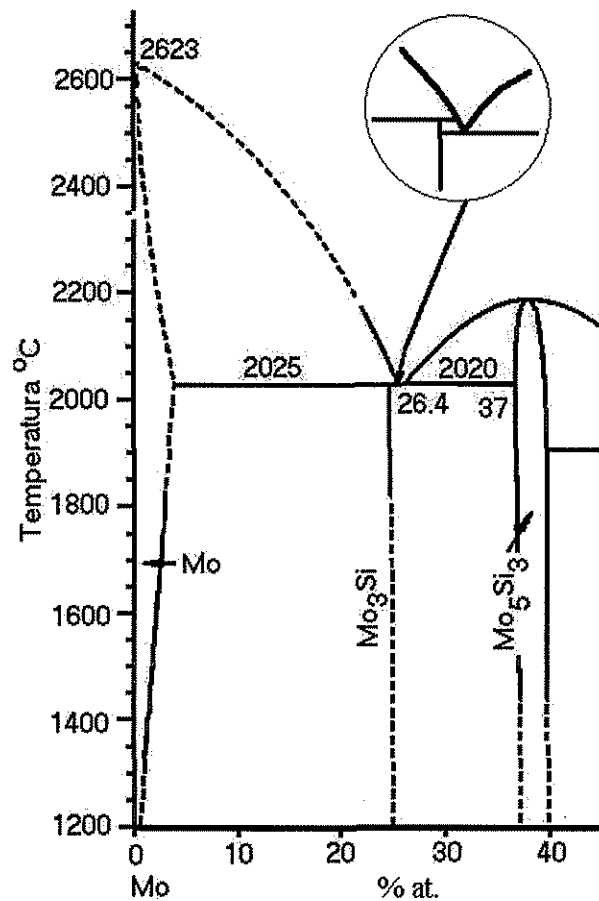


Figura 2.2.- Parte del diagrama de fases Mo-Si.

En la tabla 2.1 se presenta la información general de los compuestos que precipitan en el diagrama de fases Mo-Si.

A diferencia del Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> el cual tiene un rango en composición de formación de aproximadamente 3 %at., el Mo<sub>3</sub>Si se presenta según el diagrama de fases como un compuesto lineal. En el diagrama de fases de la figura 2.2, no se presenta el MoSi<sub>2</sub>, el cual se forma a 66.7 %at Si, debido a que en nuestros experimentos, las composiciones utilizadas están muy lejanas a ese contenido de Si.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.1.- Información cristalográfica de los compuestos del diagrama de fases Mo-Si [2]

Compuesto	Tipo de estructura	Espacio grupal	Símbolo de Pearson	Parámetro de Red [Å]
Mo	W	Im3m	cI2	3.147
Mo <sub>3</sub> Si	Cr <sub>3</sub> Si	Pm3n	cP8	4.890
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> W <sub>5</sub>	I4/mcm	tI32	a=9.642 c=4.909
MoSi <sub>2</sub>	MoSi <sub>2</sub>	I4/mmm	tI6	a=3.202 c=7.851

Después de el análisis realizado en cuanto a la selección de las composiciones, se procedió a fabricar las aleaciones más realistas a estudiar, en orden de poder establecer la combinación de fases a precipitar en la aleación para poder así predecir su microestructura y tener conocimiento de las propiedades mecánicas que se espera obtener. Sin embargo, sobre la base del conocimiento previo de la alta fragilidad reportada en aleaciones con la misma estructura A15 en Cr<sub>3</sub>Si [3] o V<sub>3</sub>Si [4], una fragilidad en este material también es esperada. De la selección de las composiciones a utilizar, se procedió a la elaboración primeramente de la aleación en monofase, esto es, composición estequiométrica más las siguientes aleaciones cercana a esta composición, las cuales se presentan en la tabla 2.2a:

Tabla 2.2a.- Aleaciones del Sistema binario Mo-Si

Si [% atómico]	Mo [% atómico]
22.0	78.0
23.0	77.0
24.0	76.0
24.5	75.5
25.0	75.0
26.4	73.6

Después de haber terminado la fabricación de las aleaciones binarias y concluido el estudio completo de las propiedades mecánicas, físicas y microestructurales de las mismas, se procedió a realizar nuevamente un estudio de posibles elementos de adición los cuales pudiesen modificar las propiedades observadas en el sistema binario, basados en los diagramas de fase ternario, sin perder el objetivo de mantener la monofase presente en las aleaciones. Las aleaciones ternarias que se produjeron fueron:

Tabla 2.2b.- Sistema Mo-Si-V

Si [% atómico]	Mo [% atómico]	V [% atómico]
24.0	59.0	17.0
24.0	40.0	36.0
24.0	23.0	53.0
24.0	16.0	60.0
24.0	0	74.0

Tabla 2.2c.- Sistema Mo-Si-Cr

Si [% atómico]	Mo [% atómico]	Cr [% atómico]
24.0	59.0	17.0
24.0	40.0	36.0
24.0	16.0	60.0
24.0	0	76.0

Tabla 2.2d.- Sistema Mo-Si-Nb.

Si [% atómico]	Mo [% atómico]	Nb [% atómico]
24.0	71.0	5.0
24.0	66.0	10.0
24.0	61.0	15.0
24.0	56.0	20.0

Otros elementos de aleación fueron adicionados, tales como, Ta, W, Y, Hf, Al, Zr, para de estudiar el efecto en las propiedades mecánicas principalmente en una matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

## 2.2 Proceso de Fundición por Arco Eléctrico.

Los equipos de fundición por medio de arco eléctrico que se utilizaron en la fabricación de todas las aleaciones fueron hornos construidos con diferente capacidad de producción, los cuales constan de una cámara de presión marca AMCO que es en donde se lleva a cabo la fundición bajo una atmósfera de argón, un sistema de vacío que incluye bomba mecánica y difusora marca Centorr en adición a los medidores de presión, y una fuente de poder marca Miller con diferente capacidad de amperaje como se muestra en la figura 2.3.

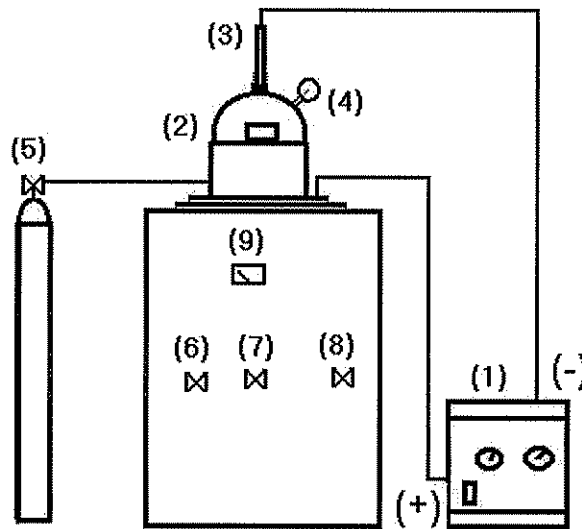


Figura 2.3.- Diagrama esquemático de funcionamiento del equipo de fundición por Arco Eléctrico.

Donde:

- (1).- Fuente de Poder
- (2).- Cámara de trabajo
- (3).- Electrodo
- (4).- Manómetro de presión de Argón.
- (5).- Tanque de Argón.
- (6).- Válvula de Flujo de Argón.
- (7).- Válvula de Flujo de agua.
- (8).- Válvula de vacío.
- (9).- Medidor de presión de vacío.

Cada equipo es usado para fabricar piezas de diferente dimensión, que van desde 10 gramos hasta 500 g. Estos equipos son capaces de fundir elementos hasta una temperatura de 3000°C; en este caso, el intermetálico Mo<sub>3</sub>Si, tiene una temperatura de fusión de alrededor de 2025°C por tal motivo la fundición de este material por medio de este método es relativamente simple.

El desarrollo es el siguiente: una vez que se ha determinado la composición de la aleación en masa [g] de cada uno de los elementos aleantes, se procede a pesar en conjunto los elementos de adición y se toma la lectura del peso total en [g] de la aleación, (esta operación se realiza por que al final del proceso se tiene que volver a pesar para determinar la pérdida en peso en la aleación) y entonces se coloca el material en un crisol de cobre el cual tiene una cavidad esférica de 40mm de diámetro, y éste a su vez se encuentra colocado sobre una base la cual es enfriada por medio de agua recirculada; en la superficie se coloca un soporte de tungsteno, el cual sirve para generar el arco inicial con el electrodo principal que también es de W-Th 2%, refrigerado con agua recirculada. Una pequeña cantidad de Zirconio es colocada en la parte superior del molde, con la finalidad de absorber el posible oxígeno residual dentro de la cámara durante el proceso, evitando así al máximo una posible oxidación en el material. Enseguida se cierra la cámara, y se procede a generar vacío por medio de una bomba mecánica; al alcanzar los 100µm Hg, se cierra la válvula de la bomba mecánica y se abre la válvula de aguja para permitir el flujo de argón para hacer un barrido de los gases en el interior y evacuar el aire presente hasta tener una presión de Ar de (20 KPa) 14062 Kg/m<sup>2</sup>, esto se repite en tres ocasiones, para al final mantener la presión de Ar en (5 KPa) 3515 Kg/m<sup>2</sup>.

Una vez evacuado el sistema y con presión de Ar dentro de la cámara se enciende la fuente de poder, se bloquea la ventana de la cámara con un vidrio oscuro, y se procede a iniciar la fusión, para lo cuál, primero se genera el arco eléctrico y se funde el zirconio, posteriormente se lleva el arco hacia el material a fundir, cuando se ha logrado la fusión se retira el electrodo para posteriormente volteá la fundición 180 grados respecto de la parte en contacto con el molde, este proceso se realiza en 5 ocasiones, con la finalidad de obtener una mezcla homogénea en la fundición.

Cuando se ha terminado el proceso, que normalmente tiene una duración de 3 horas, se evacua nuevamente el sistema para remover los gases que se generaron en el proceso de fundición; después de realizar este paso, un flujo de argón es introducido hasta llegar a la presión atmosférica, para entonces poder abrir la cámara y entonces extraer la aleación resultante.



### 2.3 Tratamientos Térmicos.

Para obtener una composición homogénea y, por lo tanto, una estructura homogénea en las muestras, y para realizar la eliminación de los esfuerzos internos residuales que se generaron en el proceso de solidificación de las probetas al ser coladas en los moldes, y así obtener mejores propiedades mecánicas, fue necesario la realización del tratamiento térmico de recocido. Por otro lado el tratamiento térmico de temple se realizó con la finalidad de observar que tantas vacancias térmicas se pueden introducir en este material.

#### Recocido.

Las muestras que se obtuvieron del proceso de fundición, se recocieron en un horno de atmósfera controlada marca BREW; el vacío que se aplicó fue de  $10^{-6}$  Torr, utilizando una bomba mecánica inicialmente y posteriormente una bomba difusora para alcanzar alto vacío. El sistema de calentamiento del horno es operado con un controlador de temperatura Barber-Colman 570.

El horno es calentado inicialmente hasta  $500^{\circ}\text{C}$  de forma manual y posteriormente el sistema automático eleva la temperatura en un lapso de 1.2 horas hasta  $1600^{\circ}\text{C}$  por 24 horas y después se enfría lentamente hasta temperatura ambiente. Para las aleaciones con contenidos de Cr la temperatura del tratamiento fue de  $1400^{\circ}\text{C}$ . La velocidad inicial de enfriamiento del horno fue de aproximadamente  $5^{\circ}\text{C/s}$ . La fuente de poder trabajó con 700 A y 5 volts c.a.

#### Temple.

Para este tratamiento térmico se utilizaron las muestras obtenidas anteriormente con un contenido de 22, 24 y 25 % at Si. El equipo que se utilizó fue un horno vertical marca ATS con control de temperatura automatizado, las resistencias de calentamiento son de  $\text{MoSi}_2$  colocadas en serie en la pared de un tubo de alúmina. Las muestras se colocaron en un rejilla fabricada con alambre de Ta introduciendo esta rejilla hacia el interior del tubo, seguido de esto se hace circular un flujo de Ar, circulando durante el tiempo de permanencia de las muestras en el horno, después de lo cual se procede a liberar el mecanismo de sujeción de los especímenes, dejándolos caer libremente en aceite sintético, la temperatura a la que se trabajó fue de  $1300^{\circ}\text{C}$  con tiempo de permanencia dentro del horno de 2 hr. La razón por la cual se realizó el tratamiento térmico a esta temperatura es debido a que esta temperatura es la limitante del horno, además de que esta temperatura es suficiente para los propósitos requeridos.

## 2.4 Metalografía.

Debido a la alta fragilidad de los especímenes, se substituyó el método convencional de baquelita en donde se utiliza presión y temperatura para sinterizar el material, por lo cual, las muestras se montaron en resina epóxica para evitar la generación de grietas en los especímenes.

El proceso de lijado inició empleando en orden ascendente lijas grado 120, 240, 320,400 y posteriormente desbastarlas hasta lija 600, utilizando lijadoras rotarias, una vez terminado el proceso de lijado, las muestras se montan en soportes, para ser pulidas en equipos automatizados, primero con alúmina de 1.0 hasta  $0.3\ \mu\text{m}$ . por 24hrs y posteriormente con pasta de diamante de 0.5 hasta  $0.25\ \mu\text{m}$  en pulidoras vibratorias rotatorias VIBROMET 2, de BUEHLER, una vez terminado el proceso, la muestras se lavaron en un equipo de ultrasonido inmersas en alcohol etílico por 15 minutos, y seguidas de un secado con aire caliente, las muestras se atacaron usando el reactivo químico Murakami, el cual consiste de:

10 g  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (ferrocianuro de potasio)  
10 g NaOH  
100 ml  $\text{H}_2\text{O}$

por un tiempo aproximado de 2 segundos, excepto para la muestra con 24% Si, la cual se atacó con 3 minutos para poder revelar los límites de grano.

Después de revelar la microestructura, las muestras se observaron en un microscopio óptico, marca Reichert-Jung, haciendo uso de contraste interferencial para obtener mejor diferencia entre fases presentes en las micrografías.

Para análisis químico de elementos presentes se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) Hitachi modelo S-4100, equipado con equipo de análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX). El equipo trabajó con un voltaje de aceleración de 15 keV, excepto para las muestras con Nb, para las que el voltaje utilizado fue de 30 keV.

### Ensayo de rayos X.

Los análisis de rayos X se realizaron para la determinación de fases presentes en la aleación, así como también la medición del parámetro de red el  $\text{Mo}_3\text{Si}$

Para preparar el material para rayos X, se necesitó pulverizar el material utilizando un triturador metálico y posteriormente un mortero, hasta obtener un polvo que se cribó en una malla con orificios de diámetro de  $40\ \mu\text{m}$ .

El polvo se coloca en un monocristal de silicio con una fina película de vaselina para adherir el polvo, al mismo tiempo se mezcla una pequeña cantidad de polvo de Si, que funciona como estándar para comparar con las otras fases presentes, de tal forma que en los espectros aparecen los picos de Si. El equipo utilizado es una maquina PHILIPS XRG 3100, el cual tiene dos unidades que pueden funcionar simultáneamente, este equipo es

operado por una computadora a la cual se le introducen los siguientes datos: Nombre de archivo, Barrido: 20-80°, Intervalo: 0.05°, Tiempo de adquisición: 1.5 segundos por intervalo.

Cuando ha terminado el barrido, el espectro se graba automáticamente en un archivo, que posteriormente es analizado en otra computadora utilizando el programa "Jade", que proporciona la identificación de las fases presentes que corresponden a cada pico detectado en el ángulo determinado. Este programa también se utilizó para medir el parámetro de red de las aleaciones analizadas tomando de referencia los picos de Si.

Procedimiento para la realización de medición de valores de densidad.

El principio de funcionamiento del picnómetro esta basado en la relación  $PV=nRT$  , y lo que el aparato realmente realiza, es la medición de la diferencia de presiones en cada cámara por lo que, a partir de la formula anterior, se calcula el volumen.

El proceso inicia con la calibración del Picnómetro, el cuál funciona por medio de diferencia de presiones de gas helio (He, 99.99% pureza). La calibración consiste en determinar el volumen de una esfera metálica la cual funciona como estándar dentro de la cámara de presión, adicionar el gas y posteriormente realizar una serie de purgas dentro del sistema, introduciendo gas con una presión de 19 psi y posteriormente expulsarlo. De esta forma se determina el volumen de la cámara y se tiene un dato actual, posteriormente se introduce la esfera en el deposito, para repetir la operación, y verificar la diferencia en volumen dentro de la cámara, obteniendo así el volumen inicial de la celda y el volumen de expansión de la celda. Una vez calibrado el aparato con el estándar, se procede a realizar la medición de valores de volumen y densidad en este aparato bajo el siguiente orden: se abre la válvula de presión del tanque de Helio, se limpia perfectamente la cámara de presión y la celda porta muestras, una vez introducida la celda a la cámara de presión, se cierra herméticamente (para evitar fugas de presión); posteriormente se programa el equipo, introduciendo los datos característicos de la muestra, como peso[g] numero de identificación, número de purgas, número de corridas, presión del gas de He, y grado de precisión requerido en las mediciones. El tiempo de duración para obtener resultados es de aproximadamente 4 horas.

## 2.5 Concentración de Vacancias.

La densidad por rayos X de las aleaciones fueron determinadas a partir de los valores del parámetro de red obtenidos para cada concentración de Si del análisis de rayos X, del número de átomos contenido en la celda unitaria tanto de Si como de Mo, y de la composición nominal.

La relación que se utilizó fue la siguiente:

$$\rho_{rayosX} = \frac{(N_A)(W_A) + (N_B)(W_B)}{a^3 \times L}$$

Donde:

$N_A$  = No. átomos de Mo por celda unitaria.

$N_B$  = No. átomos de Si por celda unitaria.

$W_A$  = Peso atómico de Mo [g/mol]

$W_B$  = Peso atómico de Si [g/mol]

$a$  = Parámetro de red [cm]

$L$  = Numero de Avogadro =  $6.025 \times 10^{23}$  átomos/mol.

Estos valores, así como los valores obtenidos para la densidad por Picnometría por He, son incluidos en la siguiente relación descrita por J. Zhu [5] para obtener la concentración de vacancias:

$$C_v = \frac{(\rho_{rayosX} - \rho_B)}{\rho_B}$$

Donde:

$c_v$  = Concentración de vacancias.

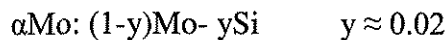
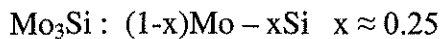
$\rho_{rayos X}$  = Densidad por rayos X

$\rho_B$  = Densidad por Picnometría de He.

## 2.6 Cálculo de la fracción volumen y predicción de monofase.

El proceso inicia teniendo una muestra perfectamente pulida y atacada, de tal forma que se pueda apreciar la estructura de la aleación. El siguiente paso es colocar el espécimen en un microscopio óptico Nikon EPIPHOT 300, el cual tiene adaptada una cámara digital Polaroid DMC1 que transfiere la imagen a una computadora, la cual utiliza el programa OMNIMET (Sistema de Análisis de Imagen) de BUEHLER. Una vez obtenida la imagen, ésta se procesa y se traduce en una imagen con diferentes colores para las fases presentes, los cuales la computadora traduce en fracción de área del total de la superficie analizada y arroja un dato en % de área para cada fase. Con este dato se procede a calcular el volumen de la fase que se requiere con el siguiente procedimiento:

Cálculo de los volúmenes de 1 mol de dos fases:



A y B son elementos presentes en la aleación .

A = Si

B = Mo

x = % atómico de elemento en la aleación

y = % atómico de elemento de referencia en el diagrama de fases.

Volúmenes de 1 mol de las 2 fases:

$$\text{Volumen de 1 mol de } \text{Mo}_3\text{Si} ; (1-x)\text{A}-x\text{B} : V_{\text{A-xB}}^{\text{mol}} = L \frac{a_{\text{Mo}_3\text{Si}}^3}{N_x}$$

$$\text{Volumen de 1 mol de } \alpha\text{Mo} ; (1-y)\text{A}-y\text{B} : V_{\text{A-yB}}^{\text{mol}} = L \frac{a_{\alpha-\text{Mo}}^3}{N_y}$$

Donde :

L = Número de Avogadro =  $6.025 \times 10^{23}$  átomos/mol

a = Parámetro de red [Å]

$N_x$  = Número de átomos por celda unitaria.

$N_y$  = Número de átomos por celda unitaria de Mo.

Para 1 mol de la superficie de la aleación de referencia la cual es constituida por las dos fases presentes: aleación referencia: 0.78Mo-0.22Si.

$$V_{aleac.ref.}^{mol.} = \alpha \cdot V_{A-yB}^{mol} + (1-\alpha)V_{A-xB}^{mol}$$

Donde :

$\alpha$ = fracción de área calculada para la primera fase (x) en %  
(1- $\alpha$ )=fracción de área calculada para la segunda fase (y) en %

y entonces:

Fracción Volumen:

$$f = \frac{\alpha \cdot V_{A-yB}^{mol}}{(1-\alpha) \cdot V_{A-xB}^{mol}}$$

Balance atómico para Si

$$(\alpha) * (y \text{ Si}) + (1-\alpha) K \text{ Si} = C$$

C = contenido nominal de la aleacion de referencia

K = nuevo contenido de Si.

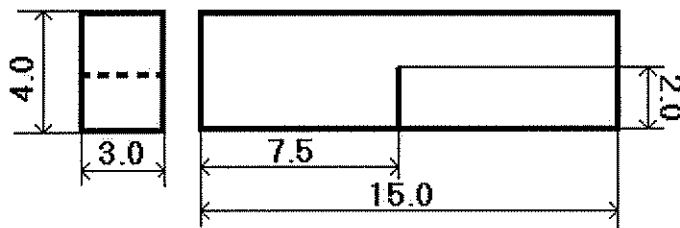
## 2.7 Microdureza

Los Valores de microdureza fueron determinados en las muestras después de ser pulidas y atacadas, utilizando un microdurometro Buehler 2001. Para realizar la verificación de la calibración del equipo, se realizaron 50 indentaciones con una sola carga sobre la superficie de una muestra de prueba con una sola fase hasta no obtener un valor significativo en la desviación estándar. El equipo es totalmente automatizado con control de computadora, en donde se hace uso del procesamiento de imágenes para realizar la obtención de los valores de la microdureza. Se utilizaron 200 g de carga y un tiempo de penetración de 15 segundos. Para nuestro caso, después de que la maquina realizó las indentaciones, éstas fueron verificadas manualmente por el método convencional.

Un total de 15 indentaciones fueron llevadas a cabo sobre la superficie de las muestras, promediando al final el valor obtenido; la desviación estándar típicamente presentó un promedio de  $\pm 28\text{HVN}$ .

## 2.8 Procedimiento para la prueba de Tenacidad a la Fractura.

Las probetas utilizadas en esta prueba, son especímenes con 22, 24 y 25 %at. Si recocidos, con una dimensión de 3x4x15 mm; las cuales fueron maquinadas en una maquina de electroerosión (EDM HansveltDS-2 Traveling Wire) para obtener una mayor precisión en las dimensiones, además de obtener paralelismo entre caras. Con la finalidad de inducir la fractura a estas probetas se les realizó una muesca de 2 mm de profundidad a la mitad de la probeta utilizando la misma maquina como se muestra en la figura 2.4; el radio de la punta en la muesca es de 0.25 mm.



acot. : mm

Figura 2.4.- Esquema de la probeta para realizar los ensayos de tenacidad a la fractura.

En el ensayo de tenacidad a la fractura, se utilizó una distancia de flexión de 10 mm. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y para aplicar la carga se utilizó una máquina INSTRON 4501 acoplada a una computadora, la cual maneja el programa "INSTRON SERIES IX Automated Materials Tester 7.23", usando el modo "Prueba de compresión por arriba del cabezal".

Al aplicar la carga, la grafica comienza a generarse y en el punto en que se fractura la muestra la máquina se detiene y la computadora arroja un dato que es la máxima carga aplicada y desplazamiento, el resultado esta dado en kN.

Utilizando la norma ASTM E24 para pruebas de fractura se calcula el valor de  $K_Q$

$$K_Q = (P_Q S / BW^{3/2}) * f(a/W)$$

Donde:

$$f(a/W) = \frac{3(a/W)^{1/2} [1.99 - (a/W) \cdot (1 - a/W) * (2.15 - 3.93a/W + 2.77a^2/W^2)]}{2(1 + 2a/W) \cdot (1 - a/W)^{3/2}}$$

Donde:

$P_Q$  = es la carga determinada experimentalmente en [kN]

$B$  = espesor del espécimen [mm]

$S$  = distancia de flexión entre puntos [mm]

$W$  = ancho del espécimen [mm]

$a$  = longitud de grieta [mm]

Para cada aleación se realizaron varias probetas, de tal modo, que para cada aleación se pudieran realizar por lo menos dos ensayos de la tenacidad a la fractura bajo las mismas condiciones y con las mismas dimensiones en las probetas y así obtener un mejor resultado para cada ensayo.



## 2.9 Prueba de compresión.

El ensayo de compresión se realizó en la misma máquina que en el experimento de tenacidad a la fractura (INSTRON 4501). Para esta prueba se utilizó la parte inferior, la cual tiene acoplado un horno marca Bloomfield N.J. de atmósfera controlada, que puede funcionar con argón o con vacío, enfriado con agua recirculada. En los experimentos se utilizó un flujo de Ar de 20 ml/min. La temperatura de operación fue de 1400°C, utilizando una dimensión en las probetas de 2x2x4mm pulidas a lija 4000. Se utilizaron placas de Carburo de Silicio entre caras de la probeta, seguida de una película de nitruro de boro para evitar reacción de los especímenes con las tabletas y para eliminar el deslizamiento; los ejes de compresión son de alúmina. Para controlar más eficientemente la oxidación, se colocaron en el interior del horno, dos crisoles de alúmina con viruta de Ti, el cual a alta temperatura reacciona con el oxígeno que pueda existir remanente en el interior del horno. Este horno acoplado a la máquina, funciona con resistencias internas de MoSi<sub>2</sub> y es controlado por un controlador de temperatura Barber-Colman 570.

Esta máquina funciona con el mismo programa de INSTRON SERIES IX Automated Materials Tester 7.23, solo que para este ensayo se aplica la modalidad “Prueba de compresión por debajo del cabezal”.

La velocidad inicial de compresión para el experimento se determinó de la siguiente manera:

$$\epsilon = 10^{-3} \text{s}^{-1} = v/L$$

$$v = (L) \times (\epsilon)$$

$$v = (4\text{mm}) \times (10^{-3}) \text{s}^{-1} = 0.24 \text{ mm/min}$$

$$v = (4\text{mm}) \times (10^{-4}) \text{s}^{-1} = 0.024 \text{ mm/min}$$

donde:

$\epsilon$  = vel. de deformación

$v$  = vel. del cabezal.

$L$  = longitud del espécimen

Del resultado del experimento, la computadora da el valor máximo de resistencia a la compresión (UCS) en kN; además, la computadora graba en un archivo la curva generada del ensayo, la cual es procesada en un graficador para poder evaluar el 0.2 % de la deformación en la curva y así obtener el valor del esfuerzo a la cedencia. Después del ensayo, las probetas se analizaron en el microscopio óptico para observar las posibles marcas de agrietamiento en la superficie.

## 2.10 Crecimiento de Monocristales

### Preparación del material.

- Fundición de monofase del silisuro de molibdeno ( $\text{Mo}_3\text{Si}$ ) por el método de fundición por arco eléctrico partiendo de la aleación 76Mo-24Si %at.
- Tratamiento térmico de la aleación a  $1600^\circ\text{C}$  por 24 hrs en vacío.
- Corte del espécimen en cilindros de 6.7mm usando EDM (Maquina de electro-erosión), la longitud de las barras fue de 7 cm. aproximadamente.

### Operación del Equipo y crecimiento del Monocristal.

El proceso inicia con la limpieza del tubo de cuarzo que encapsula las barras del material a fundir y la colocación de las barras redondas a fundir en los soportes giratorios como se muestra en la figura 2.5, usando alambre de molibdeno para sujetarlos.

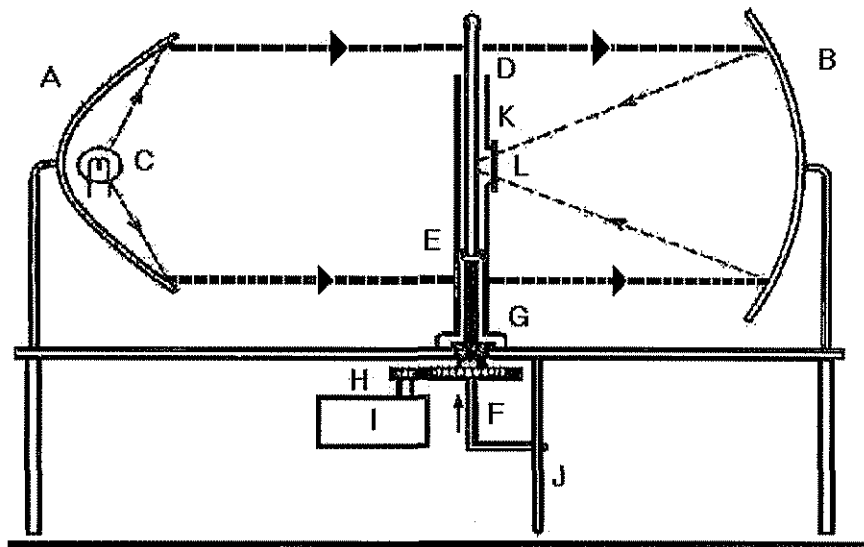


Figura 2.5.- Esquema del horno de fundición de zona flotante.  
en donde:

- A y B.-Paredes de la cámara recubierta de película de Au.
- C.-Lámpara de Xenón
- D.-Barra superior a fundir.
- E.-Barra inferior a fundir.
- F, G, H, I, J.-Mecanismo de sujeción y giratorio de equipo.
- K.- Tubo de cuarzo.
- L . -Zona de incidencia del haz.

Una vez que se ha instalado el dispositivo se procede a verificar la alineación de las barras, así como la rotación concéntrica entre ellas.

Se inicia evacuando la cámara a una presión de  $10^{-7}$  Torr por 24 horas haciendo uso de una bomba mecánica inicialmente y luego una bomba turbo molecular. Una vez realizado esto, se introduce Ar con un flujo de 50 ml/min hacia el interior de la cámara y entonces se enciende la fuente de poder para producir el arco eléctrico entre los electrodos del bulbo los cuales están fabricados de Tungsteno con aleación de Torio. Cuando se realiza esto el Xenón comienza a desprenderse para evitar la oxidación de los electrodos entonces se inicia el programa en el controlador de la temperatura. Cuando se ha alcanzado la temperatura de fundición del material, se procede a hacer contacto entre las dos barras que en este punto, la parte superior se encuentra en estado líquido realizando la unión por alrededor de 10 minutos, cuando ha transcurrido este tiempo se procede a desplazar la barra por la zona de fundición iniciando con una velocidad igual en las dos barras e incrementando la velocidad de la barra superior para aumentar el diámetro del nuevo monocristal.

Los parámetros que se controlan son los siguientes:

- Rotación = 10 RPM
- Crecimiento del cristal = 5 mm/hr en el superior y 3mm/hr en el inferior.
- % de poder en la fuente = 80%
- Voltaje = 35 V
- Corriente = 125 Amp.

El propósito de girar las barras es para obtener básicamente una homogeneidad en la zona que se está fundiendo.

El proceso de crecimiento tarda un promedio de 8 horas hasta que se termina de crecer el cristal y se tiene que esperar por lo menos 2 horas para permitir que el equipo se enfríe totalmente y entonces tomar fuera el material producido.

El tiempo que se lleva desde fundir el material por arco eléctrico y obtener el monocristal (6 mm de diámetro y 10 cm de longitud), es de aproximadamente 5 días.

## 2.11 Determinación de la dirección de crecimiento de los monocristales:

Para obtener la orientación de los monocristales se utilizó la técnica de Laue de retrodifracción. El equipo utiliza una fuente de poder que emite un haz de electrones hacia la muestra provocando la generación de rayos X los cuales son registrados en una película fotográfica.

Los parámetros usados son: 25 kV y 15 mA. con un tiempo de exposición de 10 minutos y una distancia entre película y superficie del espécimen de 3 cm. Como se muestra en la figura 2.6. :

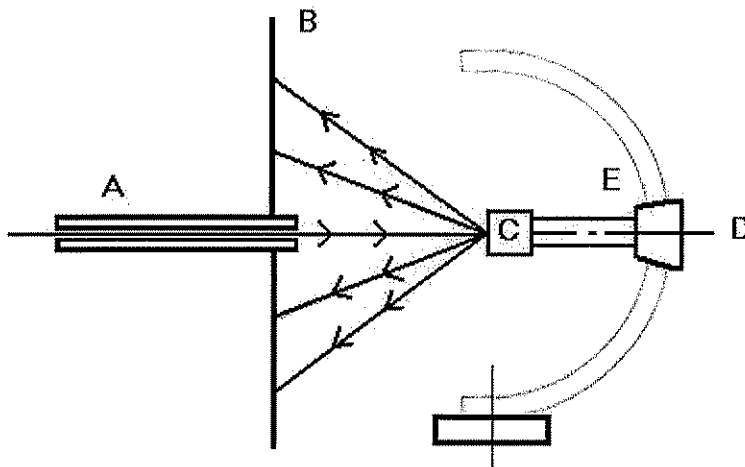


Figura 2.6.- Esquema del equipo de Laue de retro-difracción en monocristales.

Donde:

- A.- Emisión de rayos X.
- B.- Negativo de película.
- C.- Monocristal.
- D.- Eje de incidencia.
- E.- Sujeción/goniómetro del monocristal

Una vez que se obtuvo la imagen del patrón de difracción, se procede a realizar la identificación usando la carta de Greninger para la solución de patrones de Laue. Una vez obtenidos los ángulos entre los puntos principales (polos), se utiliza las tablas de ASTM E82, para determinar la orientación de crecimiento del cristal. Para conocer cualquier orientación deseada, se procede a utilizar la red de Wulff en proyección estereográfica para conocer los ángulos de rotación en el goniómetro y así girar el cristal tanto en el eje X que es paralelo al haz, y en el eje Z que es perpendicular al haz de incidencia.

El cristal se coloca en el goniómetro como se muestra en la figura 2.7:

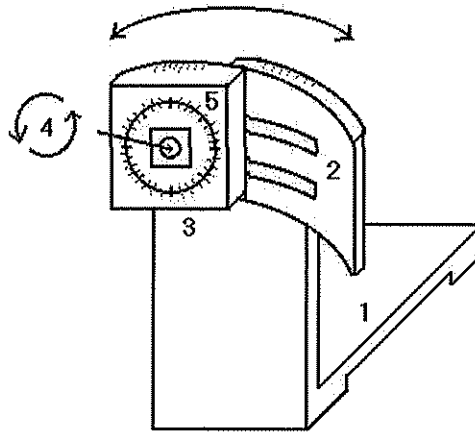


Figura 2.7.- Herramienta de sujeción del monocristal.

Donde:

- 1.- Base de la herramienta.
- 2.- Soporte del Goniómetro principal.
- 3.- Sujetador del monocristal.
- 4.- Monocristal.
- 5.-Goniómetro auxiliar.

Una vez obtenidas las orientaciones, se procedió a cortar los monocristales para obtener el cristal en la dirección correcta, usando la maquina por electroerosión (EDM). De esta forma se asegura primeramente que los especimenes obtenidos no tengan fracturas, ya que el cristal es muy frágil a temperatura ambiente y además que los cortes son muy precisos, utilizando una velocidad de corte muy lenta y baja densidad de corriente. Además de estos especimenes, se cortó una muestra en cada dirección para realizar los experimentos de nanoindentación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2.12 Compresión de los Monocristales

### Preparación de los especímenes.

Una vez cortados los monocristales con dimensiones aproximadas de 2.3 x 2.3 x 4.2 mm, se procedió a colocarlos en resina epóxica para pulir una de las caras del monocristal; cuando se terminó de pulir, ésta se giró 180 grados con el fin de pulir la cara opuesta paralelamente, hasta pulir las 4 caras del espécimen. El proceso de pulido es idéntico al descrito en el apartado de metalografía. Para disolver la resina epóxica de la superficie de la muestra y no dañar las superficies se utilizó cloruro de metileno para no dañar las esquinas de la muestra al retirar la resina epóxica. El proceso de montaje de los especímenes es idéntico al utilizado para las aleaciones policristalinas con la única diferencia que las barras de compresión son de grafito.

El ensayo de compresión se llevó a cabo en los monocristales orientados en las siguientes direcciones  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  a una velocidad inicial de compresión del cabezal de  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , usando una máquina servohidráulica MTS 810 (Materials Test System), con un horno de atmósfera controlada MTS 659 acoplado a la máquina. La temperatura de operación durante los ensayos fue de  $1325^\circ\text{C}$ ; el horno es controlado por medio de una unidad de control de temperatura marca Honeywell. El tiempo de calentamiento hasta alcanzar la temperatura de operación fue de 90 minutos. Dos termopares están insertados en la cámara de compresión para monitorear la temperatura de trabajo, el primero se conecta cercano a las resistencias del horno y el segundo se pone en contacto con el espécimen a comprimir. La máquina tiene un sistema de vacío que consta primeramente de una bomba mecánica la cual está conectada a una bomba de vacío turbo molecular. El vacío en la cámara antes de alcanzar la temperatura de operación fue de  $6.4 \times 10^{-8}$  Torrs, y cuando se realizó el ensayo el vacío fue de  $2.3 \times 10^{-6}$  Torr. El funcionamiento y operación de la máquina es monitoreado por computadora utilizando el programa Test Star II, el cual permite realizar el diseño de la secuencia de pasos que se requieren durante la prueba.

Una de las ventajas principales de esta máquina es que un circuito electrónico controla automáticamente la presión ejercida en los especímenes durante el calentamiento, evitando así los problemas derivados por expansión térmica de los componentes del sistema (especimen, barra de compresión). Esto es, a medida que el espécimen se expande, la máquina retrocede el pistón inferior, de tal forma que siempre está en contacto con la misma fuerza aplicada inicialmente.

El diagrama de operación se presenta en la figura 2.8.

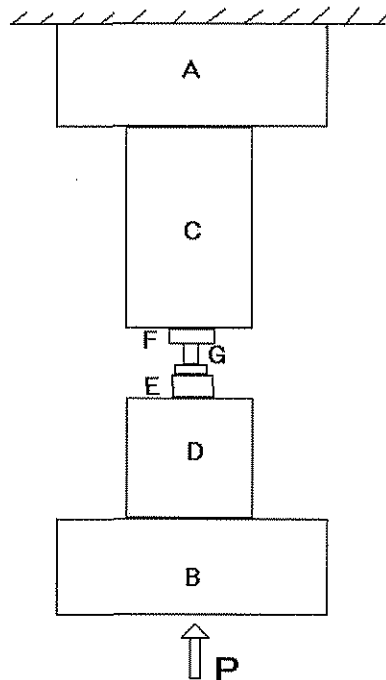


Figura 2.8.- Representación esquemática del equipo de compresión de los monocristales.

Donde:

A y B.- Base de compresión de acero.

C y D.- Barras de grafito.

E y F.- Placas de Carburo de Silicio.

G.- Monocristal.

Determinación de los planos de deslizamiento.

Los especímenes después de ser comprimidos se tomaron cuidadosamente de tal forma de no dañar la superficie en donde se revelaron las marcas de deslizamiento para así obtener las micrografías por microscopía óptica, los aumentos que se usaron fueron generalmente 40x.

El proceso que se siguió fue como se describe a continuación.

a.- Obtener en una micrografía la imagen de dos de las superficies adyacentes en la muestra en donde aparezcan las bandas de deslizamiento.

b.- Medir los ángulos formados por las bandas de deslizamiento en las superficies.

c.- Obtener el patrón de difracción por el método de Laue de una de las superficies y obtener la proyección estereográfica mediante la simulación del patrón de difracción de Laue.

d.- Aplicar el método para determinar la dirección del plano auxiliándose con la malla Estereográfica de Wulff sobre la proyección obtenida por difracción en el espectro.

Este método consiste en identificar los polos de la proyección estereográfica coincidiendo exactamente con la imagen de las bandas de deslizamiento obtenidas. Sobre la proyección estereográfica, se traza una línea que cruza totalmente el diagrama pasando por el centro del mismo, denotándola como N-S, y refiriendo N a la parte superior de la micrografía y S a la parte inferior, esta línea coincidirá con la esquina del espécimen que es la unión de las dos caras y a  $90^\circ$  se encuentra la línea que describe la superficie del espécimen. Esta será la línea de referencia en el trazado de los ángulos.

Después de esto se trazarán los ángulos en la proyección que fueron obtenidos de las huellas de deslizamiento sobre el espécimen.

El primer ángulo se encontrará en la periferia de la proyección estereográfica medida en dirección o en contra de las manecillas del reloj dependiendo de la dirección de las huellas de deslizamiento, con respecto de la superficie de la muestra que pasa por el centro del diagrama, hasta este punto se encontrará que muy cercanamente se proyecta un arco conteniendo varias reflexiones y este arco se une con el ángulo medido en contra de las manecillas del reloj.

El segundo ángulo se medirá con respecto del centro del diagrama que describe el primer ángulo y entonces se traza un arco uniendo el segundo ángulo medido con los puntos en la periferia del primer ángulo. Posteriormente se trazara a  $90^\circ$  una línea pasando sobre el centro de la proyección, la reflexión donde coincida la medición del segundo ángulo, ese será el polo que determina el plano de deslizamiento.

### 2.13 Preparación de muestras para Microscopia Electrónica de Transmisión.

Después de haber obtenido las imágenes de las bandas de deslizamiento sobre las superficies y haber determinado el plano de deslizamiento para las muestras en  $\langle 111 \rangle$  y en  $\langle 110 \rangle$ , se procedió a montar la muestra en el goniómetro mostrado en la figura 2.4, para dar el ángulo correspondiente al plano de deslizamiento, posteriormente se obtuvieron laminillas de 0.7 mm de espesor utilizando la maquina por electroerosión. Una vez obtenidas las laminillas, éstas fueron embebidas en resina sintética (para evitar que las muestras fueran fracturadas en el proceso por su alta fragilidad y la gran cantidad de microgrietas producidas en el proceso de compresión) y rebajadas a lija hasta un espesor de aproximadamente 0.1 mm ( $100 \mu\text{m}$ ); después de esto la muestra fue removida utilizando acetona para disolver la resina sintética.

Posteriormente las muestras fueron cortadas y montadas en un rejilla especial de media luna de 3mm de diámetro, con una dimensión de 2.3mm X 2mm, para ser adelgazadas por el método de FIB (Focused Ion Beam).



El equipo utilizado para preparar los especímenes por esta técnica fue un sistema de Hitachi FiB-2000A de haz enfocado de iones (FIB), con una fuente líquida de iones de Ga<sup>+</sup>. Después de adelgazar los especímenes, éstos pueden ser directamente introducidos al microscopio electrónico de transmisión. El microscopio es controlado por una computadora directamente. El sistema consiste básicamente de lentes electrostáticos y deflectores. El microscopio utiliza un sistema de lentes electrostáticos en dos etapas debido a que un simple sistema de lentes no es capaz de dirigir el haz de iones debido a la gran masa producida de iones. Los voltajes de aceleración varían entre 1 a 30 keV.

La ventaja de este sistema es la precisión de los cortes que puede realizar por medio del desprendimiento de material al “bombardear” la muestra con iones de Ga<sup>+</sup>, que pueden ser hasta de 0.1 μm.

El FIB-2000A fue construido en combinación con un microscopio de barrido de iones SIM (scanning ion microscope) con una resolución de 10 nm, de ahí que se puede observar el proceso de adelgazamiento de la muestra.

La figura 2.9 muestra la forma final de la muestra después de concluido el proceso de adelgazamiento.

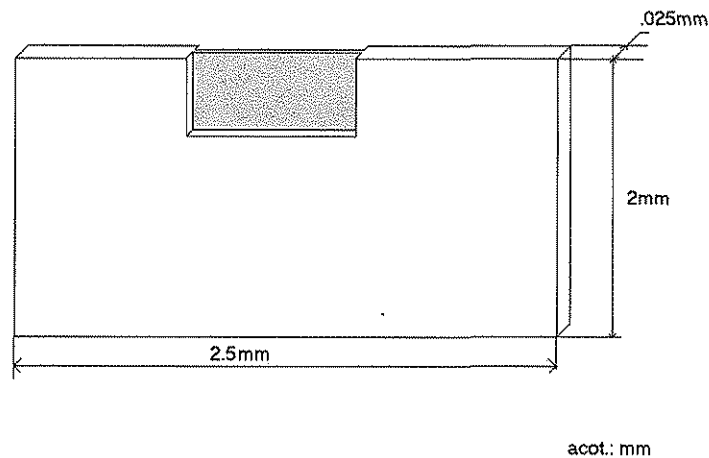


Figura 2.9.- Esquema de la muestra después de concluido el proceso de FIB.

## 2.14 Nanoidentación.

La caracterización de monocristal haciendo uso de la técnica por nanoidentación, se utilizó para conocer las propiedades mecánicas del monocristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ; especialmente el modulo elástico y la dureza en las tres diferentes orientaciones a temperatura ambiente. El equipo utilizado es un Nano Indenter II , fabricado por Nano Instruments Inc.

La preparación de las probetas inicia con el pulido de los cristales manualmente con el procedimiento convencional y terminando con silica coloidal para un acabado más fino, lo cual produce una superficie casi totalmente libre de rugosidad que pudiera afectar el resultado.

Para iniciar el experimento se ajustaron los parámetros de operación del cuarto en donde se encuentra el equipo, el cual cuenta con condiciones de operación bastante controladas como es la humedad (<10%) y la temperatura en el cuarto que es de  $23.3^\circ\text{C}$ , con las paredes con un recubrimiento para aislar el ruido y el piso del cuarto con cimiento especial para evitar al máximo las vibraciones.

La probeta se introduce en el cuarto 24 horas. antes de montarla en el equipo con el fin de obtener un balance entre la temperatura del cuarto y la temperatura de la probeta.

Los datos de identificación de la probeta, el numero de indentaciones y el arreglo de las mismas, son introducidas a una computadora la cual, mediante el uso de una estación acoplada al equipo transmite la señal.

El diagrama del nanoidentador se presenta en la figura 2.10. :

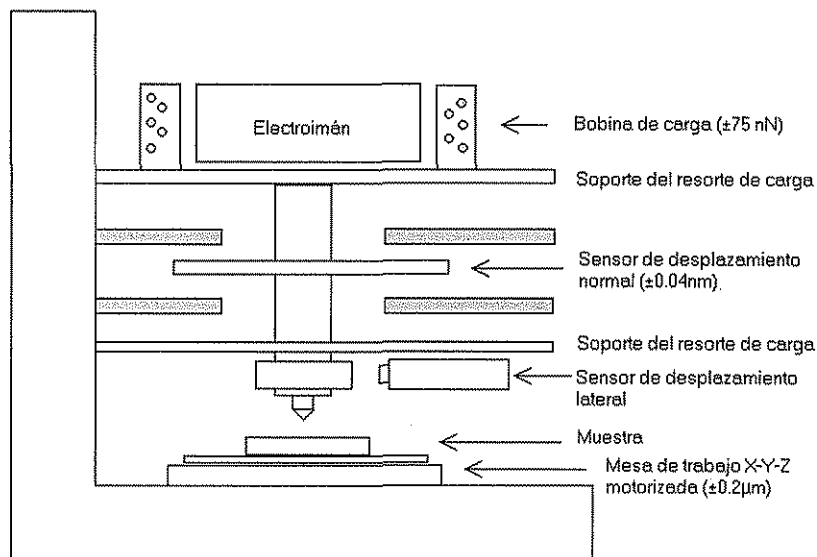


Figura 2.10.- Esquema de funcionamiento del nanoidentador.

Las cargas que se utilizaron fueron 5, 20 y 100 mN. El tiempo de penetración fue de 40 segundos para cada indentación. Cuando se inicia el procedimiento la computadora inicia con una indentación, manteniendo la carga constante y con el uso de un sensor determina hasta cuando el espécimen tiene la misma temperatura del cuarto, es decir, cuando no existe variación en la expansión térmica dentro del espécimen, hasta entonces la computadora inicia con el proceso, esto tarda entre 12 y 15 horas aproximadamente.

Los datos obtenidos para cada indentación son procesados usando un programa del equipo, el cual requiere de los parámetros utilizados en el ensayo, como son: carga, tiempo, módulo elástico del indentador, radio de la punta del indentador, para alimentar el programa así graficando carga contra desplazamiento. De estas curvas obtenidas se obtienen los valores de la dureza y el módulo elástico, utilizando la parte de la curva que es en donde el indentador es retirado de la superficie de la muestra después de que la penetración ha ocurrido, de tal forma que se comienzan a generar los resultados, graficando desplazamiento contra dureza y desplazamiento contra módulo para cada indentación. Después de que las curvas carga-desplazamiento han sido evaluadas cuidadosamente, se aplicó el método de Oliver-Pharr [6] para realizar el cálculo de la nanodureza.

La dureza  $H$  es determinada a partir del área proyectada actual  $A_L$ ,

$$H = \frac{F_{\max}}{A_L}$$

El módulo de elasticidad,  $E$ , es calculado a partir de el valor del límite elástico en las curvas  $S$ , usando la siguiente ecuación:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_L}}$$

con

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{ident.}^2}{E_{ident.}} + \frac{1 - \nu_{muestra}^2}{E_{muestra}}$$

donde  $\nu$  describe la relación de Poisson de los materiales

Normalmente se tomó un valor para el modulo de elasticidad del indentador de 1000 MPa y un valor de la relación de Poisson de 0.1, mientras que para el monocristal fue tomado en consideración un valor de la relación de Poisson de 0.3.

## 2.15 Microscopía de Fuerza Atómica

El microscopio de fuerza atómica utilizado es un equipo de Park Scientific Instruments, Auto Probe SPM (Scanning Probe Microscope).

Con la finalidad de evitar observar oxidación sobre las muestras, los ensayos se realizaron inmediatamente después que se concluyó de realizar las pruebas de nanodureza. Las puntas de barrido que se utilizaron fueron principalmente para realizar el modo de no-contacto, realizando el barrido de la superficie en un área generalmente de  $1.0 \mu\text{m}^2$ .

Para calcular el volumen de material desplazado en las indentaciones se tomaron los perfiles obtenidos por procesamiento de imágenes en el AFM (PSI ProScan Image Processing),

Dividiendo en partes la imagen y cada perfil obtenido es transportada a datos numéricos analizados en un programa en Excel diseñado para calcular el volumen tanto de la huella de la indentación como del material desplazado a los lados sobre de la superficie el cual se describe como sigue:

- 1.- Cada perfil derivado de la imagen completa es un conjunto de datos en X y en Y, los cuales son transportados en las columnas de la hoja de cálculo de Excel.
- 2.- Para obtener valores reales en la gráfica, se procede a determinar el valor del dato más alto en la gráfica, para entonces dividir todos los datos entre este valor.
- 3.- Se realiza la regresión lineal entre los puntos en donde inicia la indentación con el fin de trazar una línea de referencia entre el volumen desplazado y la huella del indentador.
- 4.- Se realiza el cálculo de las áreas correspondientes, restando el valor de la línea menos el valor de la línea obtenida por la regresión lineal, continuando con el siguiente valor de la línea en el perfil. Esto se realiza para todos los perfiles obtenidos. Cuando el valor es positivo significa que el material es desplazado y cuando es negativo significa que es el valor de la huella de la indentación.
- 5.- Finalmente se multiplica cada valor de cada perfil por la distancia de separación de cada perfil para obtener el valor del volumen, realizando al final una sumatoria de los volúmenes y así obtener el valor correspondiente buscado del material desplazado.

El esquema del proceso del cálculo de volúmenes de la indentación se presenta en la figura 2.11:

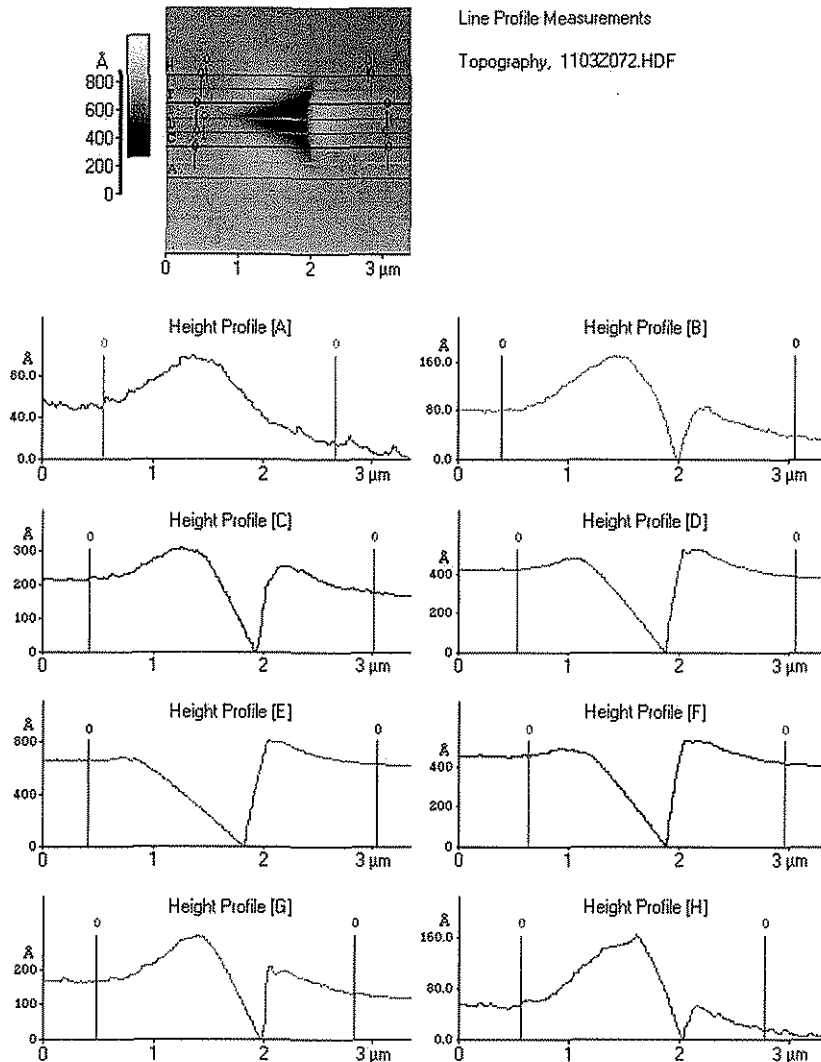


Figura 2.11 Perfiles de la indentación realizada en los monocristales, obtenida por la técnica de AFM.

Cada superficie de cada muestra analizada, antes de ser sometida a las pruebas de nanoindentación y AFM, fueron orientadas azimutalmente con respecto del eje principal obtenido del patrón de retrodifracción de Laue, para las tres diferentes orientaciones, esto es, en  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 100 \rangle$ .

## 2.16 Difusión

Los experimentos de difusión fueron llevados a cabo entre muestras de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  monofase y muestras con un contenido de 5-20 % atómico de Nb. De tal forma que se formaron dos parejas de muestras, la primer pareja con un contenido de 0 y 5 % at. Nb y la segunda con un contenido de 0 y 20 % at. Nb.

Se cortaron probetas con dimensiones de 4x4x5 mm utilizando la máquina de electroerosión, para posteriormente lijar las superficies de las muestras y pulirlas hasta un acabado espejo con pasta de diamante de  $0.2\mu\text{m}$ , para después de limpiarlas en el equipo de ultrasonido. Se prepararon parejas de muestras con los contenidos de Nb antes mencionados y se pusieron en contacto las superficies. Las probetas formadas se pusieron entre placas de carburo de silicio, después de esto, las muestras se colocaron dentro de la maquina MTS (Material Test System) descrita en el párrafo de compresión. Se utilizaron barras de grafito para realizar compresión entre ellas. Para evitar deslizamiento entre las superficies, las muestras se rodearon con una cinta de Ta.

La principal razón de utilizar esta máquina es que se alcanzan presiones de vacío bastante aceptables ( $10^{-7}$  Torr), y esto ayuda a tener interfases libres de oxígeno.

La temperatura de operación del horno fue de  $1400^\circ\text{C}$  elevando lentamente la temperatura en un lapso tiempo de 90 minutos, cuando se hubo alcanzado la temperatura, se inicio a ejercer presión sobre las muestra hasta un valor de 200 MPa manteniendo la maquina en el modo de carga constante por un periodo de 120 minutos. Concluido el tiempo de presión, se deja enfriar el horno lentamente hasta temperatura ambiente.

Las muestras obtenidas se introducen en el horno de atmósfera controlada utilizado para realizar los tratamientos térmicos a una temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ .

Los tiempos de permanencia dentro del horno utilizado en estos ensayos fueron de 24 y 94 horas para las dos distintas parejas realizadas.

Después de esto, las muestras son cortadas longitudinalmente con la máquina de electroerosión (con el fin de mostrar la interfase de unión) y posteriormente las muestras son montadas en resina epóxica y atacadas con el reactivo Murakami (ver la sección de metalografía) con el fin de identificar la interfase presente creada durante el tratamiento térmico.

Los perfiles de difusión fueron evaluados utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4100. Se realizaron análisis puntuales sobre una línea de  $15\mu\text{m}$ , cruzando a través de la interfase obtenida de las dos probetas. La distancia entre cada análisis puntual fué de  $1\mu\text{m}$ . Los espectros obtenidos fueron grabados en una hoja de cálculo y fueron procesadas las áreas de los picos de Nb obtenidas para posteriormente graficar la distancia de penetración contra la concentración de Nb a través de la interfase.

## Bibliografia.

- 1.-Binary Alloy Phase Diagrams, ed. T. Massalski, ASM International, Materials Park, Oh, 1990.
- 2.- P. Villars and L. D. Calvert. "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermetallic Phases." ASM 1985.
- 3.- S.V. Raj. Mater. Sci. Eng A201, 229 1995
- 4.- S. Mahajan, J.H. Wernick, G.Y. Chin, S. Nakahara, and T.H. Geballe, Appl. Phys. Lett., Vol 33, No 11, pp.972-975, 1978.
- 5.- J.H. Zhu, L.M. Pike, C.T. Liu and P.K. Liaw, Acta Mater. Vol 47, No. 7, pp.2003-2008, 1999.
- 6.- W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7, pp.1564, 1992

## Capítulo III

### Resultados y Discusión

El intento por ductilizar materiales frágiles como lo son los compuestos intermetálicos, ha sido por muchos años una tarea bastante complicada. Utilizando técnicas diversas como metalurgia de polvos, conformado mecánico, y conformando materiales compuestos, entre otras, se han logrado grandes avances para conseguir este fin. Sin embargo, algunos materiales intermetálicos para aplicación a alta temperatura presentan una dificultad al enfrentar el reto de obtener aleaciones con buenas propiedades mecánicas y al mismo tiempo una buena resistencia a la oxidación ante esa clase de ambientes.

Debido a que ha sido muy limitado el número de investigaciones y publicaciones realizadas sobre el compuesto intermetálico de silisuro de molibdeno, específicamente el  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , se presenta una dificultad al no tener una gran diversidad de información para comparar los resultados obtenidos en las pruebas realizadas, por otro lado, se observa una gran ventaja sobre esta dificultad por el hecho de que es un compuesto que ha sido reportado con anterioridad en muy pocas publicaciones. Por lo tanto, gran parte de la discusión se sustenta en relación sobre aleaciones intermetálicas que poseen la misma estructura cristalina A15. Debido a la fragilidad intrínseca del compuesto, se presentaron varias complicaciones para realizar el estudio, sin embargo, se obtuvieron resultados bastante aceptables con un buen nivel de información científica y tecnológica. La parte siguiente presenta los resultados tomando la secuencia del desarrollo del proyecto en orden cronológico.

#### 3.1. – Policristal del Binario Mo-Si, ( $\text{Mo}_3\text{Si}$ ).

##### 3.1.1 Caracterización Metalográfica

Las microestructuras de las superficies de las muestras después de atacadas con el reactivo de Murakami, con una concentración de 22, 24 y 25 % atómico de Si en estado de recocido ( $1400^\circ\text{C}/24\text{hr}/\text{Vacio}$ ) son mostradas en la figura 3.1a, 3.1c y 3.1e respectivamente.

Las micrografías fueron tomadas a diferente amplificación con la finalidad de observar en detalle la microestructura. Para confirmar cualitativamente el contenido de los elementos presentes en cada aleación, éstos fueron identificados por análisis químico EDAX (Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X)

La figura 3.1a muestra la superficie del espécimen con 22 % atómico de Si, adquirida por microscopía óptica, en donde la matriz esta compuesta homogéneamente de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Toda la segunda fase observada, esta constituida de  $\alpha\text{-Mo}$  (pequeñas partículas) como se esperaba a partir del diagrama de fases, mostrando una tendencia a crecer en forma de pequeños precipitados de un tamaño de alrededor de  $2.0\text{-}3.0\mu\text{m}$ .

El análisis químico mostrado en la figura 3.1b respalda la observación microestructural, en donde el análisis de los precipitados están constituidos básicamente de  $\alpha\text{-Mo}$ .



Resultados obtenidos a partir del procesamiento de imágenes indican para esta muestra una fracción de volumen de precipitados de  $\alpha$ -Mo de alrededor del 8.0 %vol.

La matriz se conforma de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , tales observaciones son discutidas posteriormente en el párrafo de rayos X.

Estos precipitados segregaron principalmente hacia los límites de grano, y gran parte de ellos se encontró en los triples puntos de unión de los granos, como ya se explicó anteriormente, la fase  $\alpha$ -Mo se forma seguida posteriormente del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  de la fase líquida, y al solidificar, las partículas de  $\alpha$ -Mo existentes se detienen en los límites de grano. El tamaño de grano en esta composición es de aproximadamente  $30\mu\text{m}$ . Este tamaño de grano es pequeño debido a que en el proceso de solidificación la fase  $\alpha$ -Mo precipita antes de que se forme la fase  $\text{Mo}_3\text{Si}$  como se puede observar en el diagrama de fases. Esta serie de observaciones sugieren que estos precipitados los cuales existían después de la solidificación, son los responsables de controlar el crecimiento de grano durante el tratamiento térmico.



Figura 3.1a Microestructura del espécimen Mo-22Si %at. (1400°C/24hr/Vacío)

La presencia de una fase dúctil como es la fase  $\alpha$ -Mo, en una matriz frágil puede ser considerada como una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación. En su estudio de aleaciones Mo-Si-B, Nunes [1] concluye que el desarrollo de precipitados de Mo dentro de las fases en su aleación ( $\text{Mo}_{ss}+\text{T2}$ ) +  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , ofrece una excelente opción para incrementar la resistencia y tenacidad en aleaciones.

Schneibel y colaboradores en aleaciones intermetálicas que contienen fases de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  (T1) y  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$  (T2), encontraron una limitada deformación plástica cuando observaron inclusiones de  $\alpha$ -Mo en la superficie de las fracturas [2].

El microanálisis realizado en el microscopio electrónico de barrido (MEB) correspondiente a esta concentración de 22 % at. de Si se presenta en la figura 3.1b, los picos observados en el espectro correspondiente a la matriz presenta una relación ligeramente menor de 3:1 entre el pico de Mo y Si, esto probablemente a la evaporación de Si en el proceso de fundición. Por otro lado, el pico de Mo en el espectro 2 tiene una relación 1:1 con el pico del espectro 2.

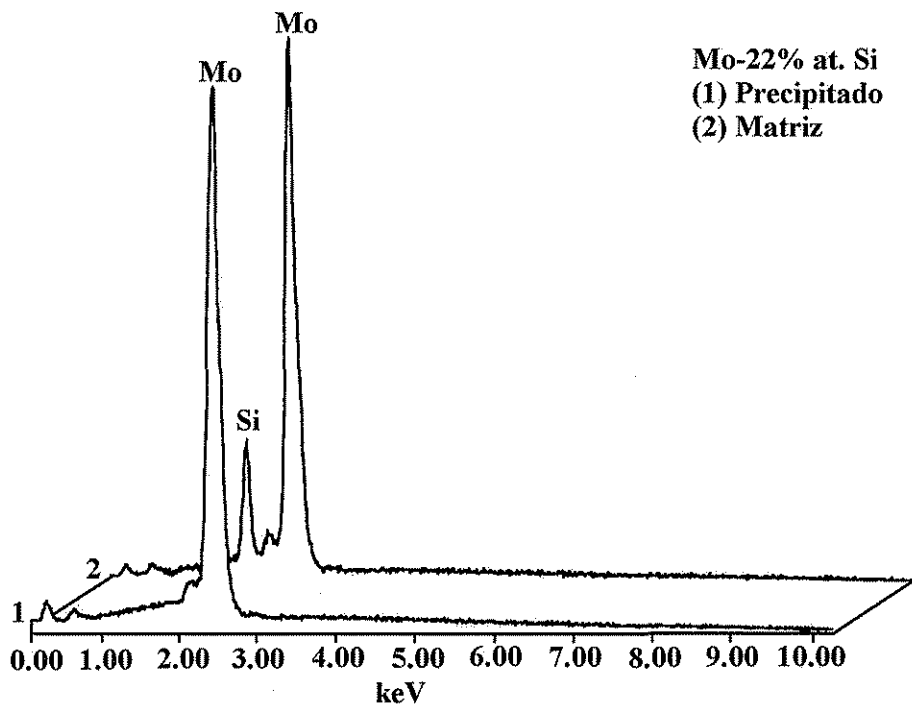


Figura 3.1b Microanálisis del espécimen Mo-22Si %at obtenido en el MEB.

La microestructura de la muestra con 25 % atómico de Si es mostrada en la figura 3.1c, conteniendo precipitados los cuales se observan como pequeñas partículas, sobre una matriz constituida homogéneamente. Esta pequeños precipitados se distribuyen en forma azarosa sobre la matriz. El tamaño de estos precipitados es del orden de 3-8  $\mu\text{m}$ . A partir del estudio de la microestructura en la superficie de la muestra se encontró que la fracción de volumen de los precipitados de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  es de aproximadamente 12%.

El eutéctico  $\text{Mo}_3\text{Si}-\text{Mo}_5\text{Si}_3$  es reportado a partir del diagrama de fases, formándose a  $2020^\circ\text{C}$ , en una composición de 26.4 %at. Si. El tamaño de grano para este contenido de Si es aproximadamente de  $140\mu\text{m}$  o sea mucho más grande que para la aleación con 22 % atómico de Si. La razón por la cual en este caso el tamaño de grano es más grande en comparación con la muestra con 22 %at. Si se encuentra en el diagrama de fases, en

donde se observa que el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  y el  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  se forman al mismo tiempo a medida que solidifican, por tal motivo es que los precipitados no juegan ningún papel en el crecimiento de grano.

En la superficie de la muestra se puede apreciar la presencia de algunas microgrietas (parte superior izquierda de la figura 3.1c), las cuales no se observaron en los especímenes después de colada y que se desarrollaron durante del tratamiento térmico de recocido, al liberar los esfuerzos residuales internos de la muestra al solidificar.

A una composición de 25%at. Si, se esperaba obtener una microestructura monofásica, sin embargo, esta composición estequiométrica, resultó en la aparición de precipitados de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , contrario a lo publicado del diagrama de fases.

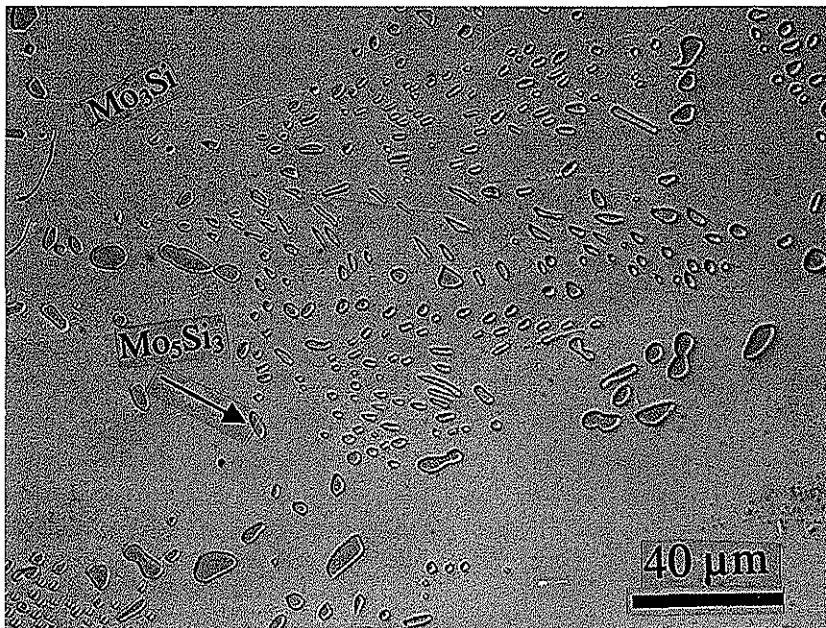


Figura 3.1c Microestructura del espécimen Mo-25Si %at. (1400°C/24hr/Vacío)

La figura 3.1d presenta el microanálisis obtenido de la muestra con 25 %at. Si después del tratamiento de recocido. Análisis puntuales se realizaron tanto, en la matriz en donde se detectó la presencia de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , así como también, en los precipitados en la superficie de la muestra, resultando ser  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , complementando la observación metalográfica. Estos resultados se confirman posteriormente con el análisis por difracción de rayos X.

De la observación metalográfica sobre la superficie del espécimen y del microanálisis obtenido tanto en la matriz, así como en los precipitados observados, se concluye que este

espécimen, contrario a lo publicado en el diagrama de fases, no corresponde a la composición estequiométrica.

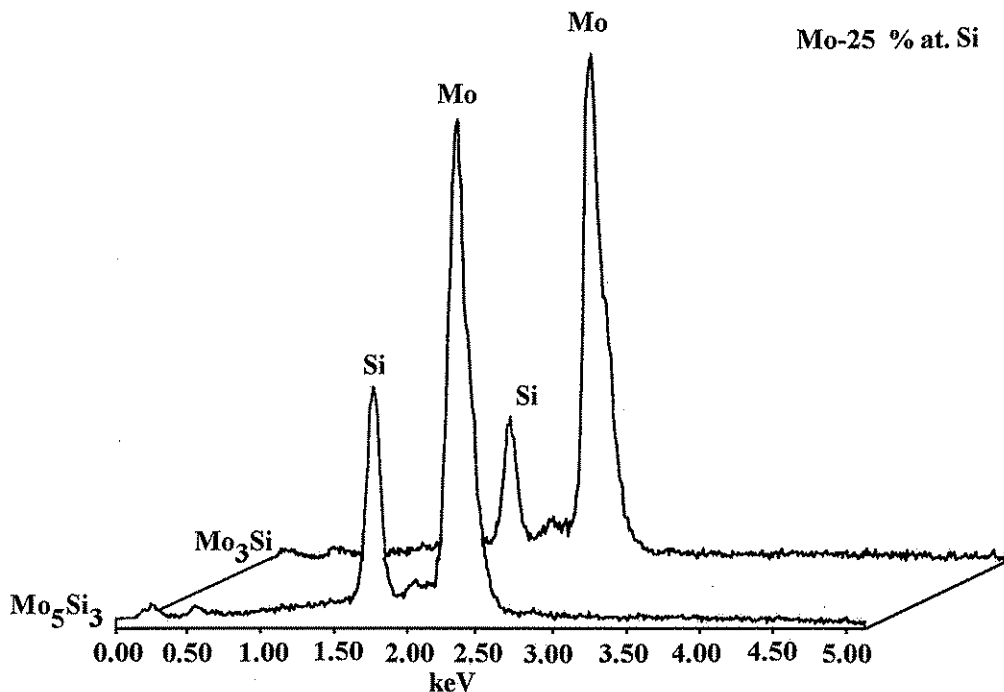


Figura 3.1d Microanálisis del espécimen Mo-25Si %at. obtenido en el MEB.

El espécimen con 24 % atómico de Si se presenta en la figura 3.1e, mostrando también la presencia de granos con tamaños de aproximadamente  $120\mu m$ , este incremento en el tamaño de grano se debe principalmente a que no existe ninguna segunda fase que detenga el crecimiento de los granos. No se registró la presencia de agrietamiento en la superficie de la muestra después del tratamiento de recocido. Consistente totalmente con el microanálisis presentado en la figura 3.1f y la micrografía mostrada en la figura 3.1e esta aleación es monofásica.

Cálculos sobre la composición de monofase de  $Mo_3Si$  fueron realizados basados en la medición de la fracción de volumen de los precipitados en las aleaciones con 22 y 25 % at. Si, (descrito en el procedimiento experimental), en ambos casos una composición cercana a 24 % at. Si fue obtenida del total de las composiciones y la medición de la fracción de volumen de  $\alpha$ -Mo ó  $Mo_5Si_3$ , respectivamente. En desacuerdo con el diagrama de fases publicado Mo-Si, los resultados indican que la composición de monofase del

Mo<sub>3</sub>Si después del enfriamiento desde 1600°C no se encuentra realmente en una composición de Mo-25% atómico Si, sino cercano a 24 % atómico Si.

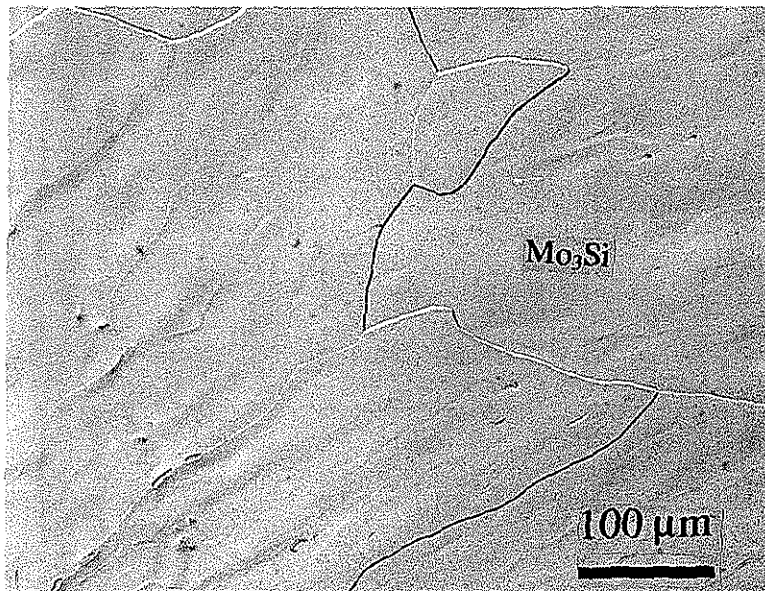


Figura 3.1e Microestructura del espécimen Mo-24Si %at. (1400°C/24hr/Vacio)

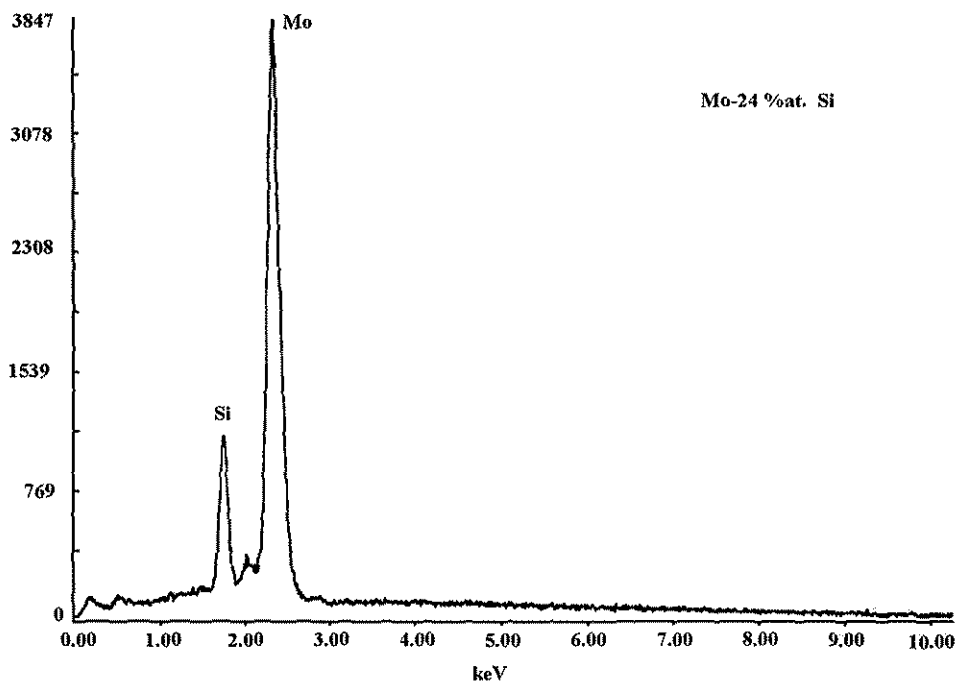


Figura 3.1f Microanálisis del espécimen Mo-24Si %at obtenido en el MEB.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.1.2 Difracción de Rayos X.

En todos los espectros obtenidos, se observan los picos de Si, los cuales fueron utilizados como referencia (estándares) para calcular los parámetros de red en todas las aleaciones estudiadas.

La figura 3.2a y 3.2b, presentan los resultados obtenidos del estudio realizado en las muestras después de recocido a 1600°C/24hrs/horno y de las muestras templadas a 1200°C /2hr/aceite respectivamente.

De la figura 3.2a se observa que la fase  $\alpha$ -Mo se encuentra presente hasta un contenido de 23.5 %at de Si en donde su mayor intensidad en  $2\theta = 40.6^\circ$  (110) ha desaparecido totalmente, al llegar a la composición de 24%at. en donde aparecen únicamente los picos de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  y de Si. En todos los espectros, el pico con mayor intensidad de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , tiene la misma altura. En 24.5 %at. (espectro 6), el pico de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  comienza a crecer ( $2\theta = 42.6^\circ$ ), hasta llegar al 25 %at. Si en donde se ha desarrollado plenamente, y continua hasta 28 %at.Si. La figura 3.2a, en el espectro 4, en donde solamente aparecen los picos correspondientes al  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , confirma totalmente los resultados obtenidos en la caracterización metalográfica.

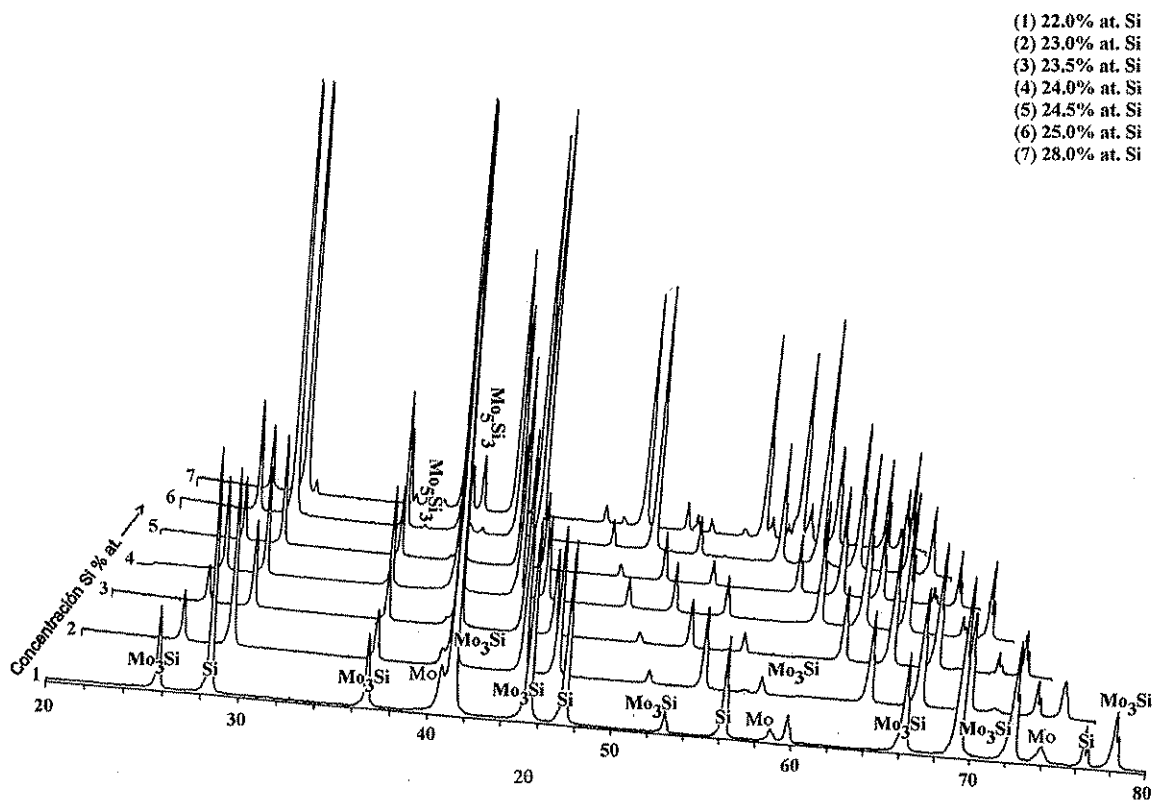


Figura 3.2a. Patrones de difracción de rayos X de las muestras después de recocido.

Por otra parte la figura 3.2b presenta los espectros de las muestras después de temple.

La superficie de los especímenes fue removida a base de lijado, por lo que se considera que la capa de  $\alpha$ -Mo que quedó remanente en la superficie después de la evaporación de Si ha sido removida. En estas muestras se observa que para el contenido de 22 % at. Si, la fase  $\alpha$ -Mo se encuentra ausente o muy pequeña en el espectro 1 y manteniendo constante la monofase en el 24%at. Si con una disminución en el pico principal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  en el espectro 2, debido a la evaporación de Si [3], y a la reacción de Mo con el oxígeno. La aleación que no mostró cambio substancial fue la muestra con 25 % at.Si.

(1) 25% at. Si  
 (2) 24% at. Si  
 (3) 25% at. Si

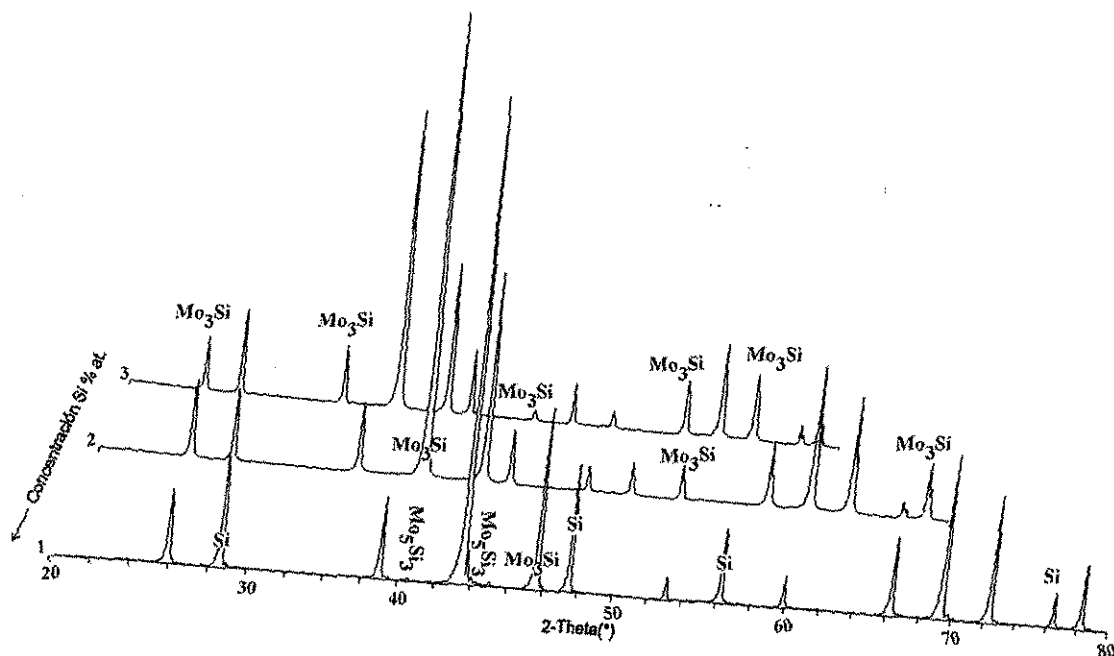


Figura 3.2b. Patrones de difracción de rayos X de las muestras después de temple

La razón por la cual se produjo esta disminución de Mo en los espectros, es por que durante el tratamiento térmico, el oxígeno presente en la atmósfera, no fue removido totalmente por el flujo de argón introducido, formando un óxido de Mo volátil..

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

### 3.1.3 Parámetro de red Mo-Si binario.

La figura 3.3 muestra el parámetro de red obtenido a temperatura ambiente como una función de la concentración de Si a partir de la evaluación de los espectros de rayos X, utilizando el programa de JADE 3.1. En caso de que realmente  $\text{Mo}_3\text{Si}$  fuese un compuesto lineal, se esperaría que el parámetro de red no cambiara a lo largo de la concentración de Si para composiciones de monofase. La figura 3.3 muestra, sin embargo, un cambio en el parámetro de red (señalado por flechas) entre 23.5 y 24.0 % atómico de Si.

Esto indica un limitado rango en composición de la monofase, en el orden de 0.5 % atómico de Si ó menos. La figura 3.3 es, por lo tanto, consistente con la observación metalográfica de que la composición de la monofase se encuentra cercana a 24 % atómico de Si.

Entre 23.5 y 24.0 % atómico de Si, el parámetro de red mostrado en la figura 3.3, decrece con una pendiente de  $-0.007 \text{ \AA}/\% \text{ atómico Si}$ . Debido a que el radio atómico de Si es más pequeño que el del átomo de Mo, tal decremento se esperaba en este caso.

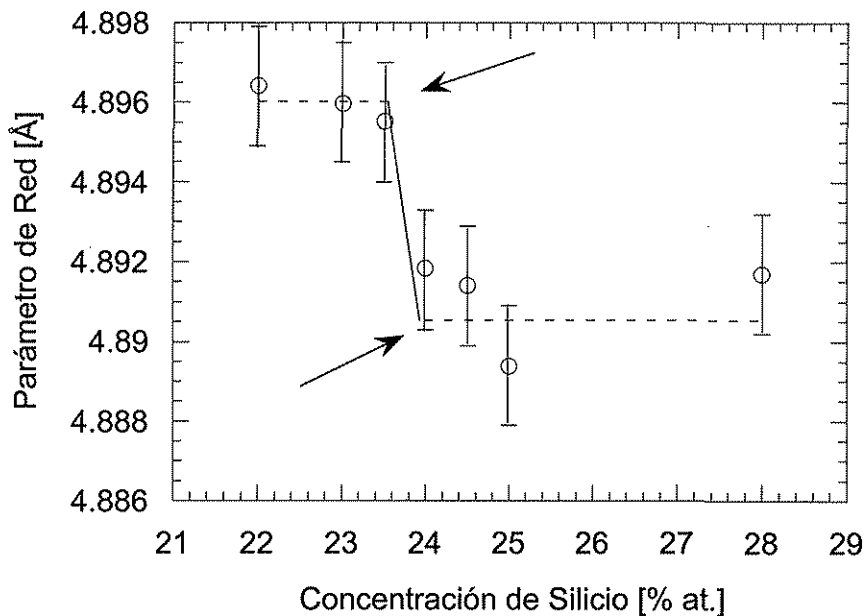


Figura 3.3 Parámetros de red de las aleaciones después de recocidas (24h/1600°C), en función de la concentración de Si.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Un modelo de esferas rígidas fue usado para estimar el cambio en el parámetro de red con el cambio en la concentración de Si, el radio atómico de Goldschmidt para Si y Mo utilizado fue de 1.34 y 1.40 Å respectivamente.

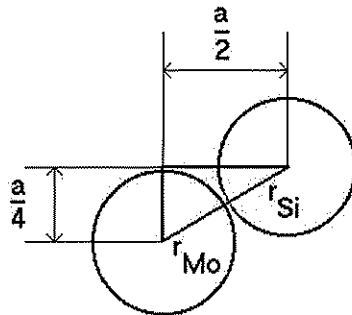


Figura 3.4. Representación esquemática del modelo de esferas rígidas utilizado para calcular el parámetro de red a partir del radio de Goldschmidt

De los cálculos realizados a partir de la figura 3.4, la sustitución de átomos de Mo por átomos de Si resultan en un incremento en el parámetro de red en aproximadamente 0.1 Å.

De la tabla 3.1, después de graficar, a este grupo de valores, les corresponde valor una pendiente de  $-0.004 \text{ \AA}/\% \text{ at. Si}$ . El parámetro de red reportado para el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  es de 4.89 Å con un contenido de 25% atómico Si, sin embargo, experimentalmente se encuentra en 24 % atómico. La similitud entre las pendientes calculada y experimental, revelan que la pendiente en la figura 3.3 es físicamente razonable.

Tomando los datos de la tabla 3.1, y aplicando la relación por Zhu et al. [4] descrita en el procedimiento experimental, la concentración de vacancias fue determinada por densidades obtenidas por difracción de rayos X y por picnometría de He. Los resultados obtenidos se presentan en la misma tabla 3.1 resultando en un valor de aproximadamente 0.1% en defectos térmicos. Este valor se encuentra dentro del error experimental. Esto significa que para el tratamiento de recocido utilizado para estos ensayos, el compuesto  $\text{Mo}_3\text{Si}$  contiene menos de 0.1 % atómico en vacancias térmicas.

Tabla 3.1 Propiedades físicas de las aleaciones Mo-Si, en función de la concentración de Si.

Concentración Nominal de Si [% at.]	Parámetro de Red por rayos X [Å]	Parámetro de Red [Å] tomando el radio de Goldschmidt	Densidad por rayos X [Mg/m <sup>3</sup> ]	Densidad por Picnometría [Mg/m <sup>3</sup> ]	c <sub>v</sub> [% at.]
22	4.89429	4.9032	9.1752	9.1695	0.06
23	4.89501	4.8988	9.0943	9.0917	0.02
23.5	4.89443	4.8966	9.0591	9.0512	0.08
24	4.89019	4.8944	9.0442	9.0404	0.04
24.5	4.89063	4.8922	9.0032	8.9958	0.08
25	4.88938	4.8900	8.9753	8.9687	0.07

#### 3.1.4 Densidad Mo-Si binario.

La densidad en las aleaciones obtenidas entre 22-25 % at. Si, se presenta en la tabla 3.1, inicialmente se calcularon las densidades de cada aleación tomando en cuenta el peso atómico individual de cada átomo en la aleación de acuerdo a su composición, observando claramente la disminución en la densidad de acuerdo a como aumenta el contenido de Si, por ambos métodos, esto es, por difracción de rayos X, tomando en cuenta el parámetro de red derivado, y por picnometría de He, de éste último método, y en orden de visualizar mejor los resultados obtenidos, éstos se graficaron en la figura 3.5 la cual muestra la variación de la densidad en función de la concentración de Si, en la curva obtenida se observa que existe una gradual disminución en la densidad, manteniendo la pendiente un valor constante hasta llegar a 23.5 % at Si, hasta este contenido de Si se puede explicar con el hecho de la aparición de la fase  $\alpha$ -Mo en la estructura, ya que se han sustituido parcialmente átomos de Mo por átomos de Si, considerando que la densidad del átomo de Mo= 10.22 gcm<sup>-3</sup>, en comparación con la densidad del átomo de Si que es de 2.33 gcm<sup>-3</sup>, esto es, una relación de 4:1 aproximadamente, lo cual afecta substancialmente el valor de la pendiente, en el rango entre 23.5 y 24 % atómico se observa que los valores obtenidos no cambian significativamente, lo cual indica la presencia de la monofase del Mo<sub>3</sub>Si en este rango. Después de 24 % at. Si, el valor de la densidad decrece uniformemente, considerando este efecto a la presencia de precipitados de Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> el cual tiene una densidad de 8.19 gcm<sup>-3</sup> [5].

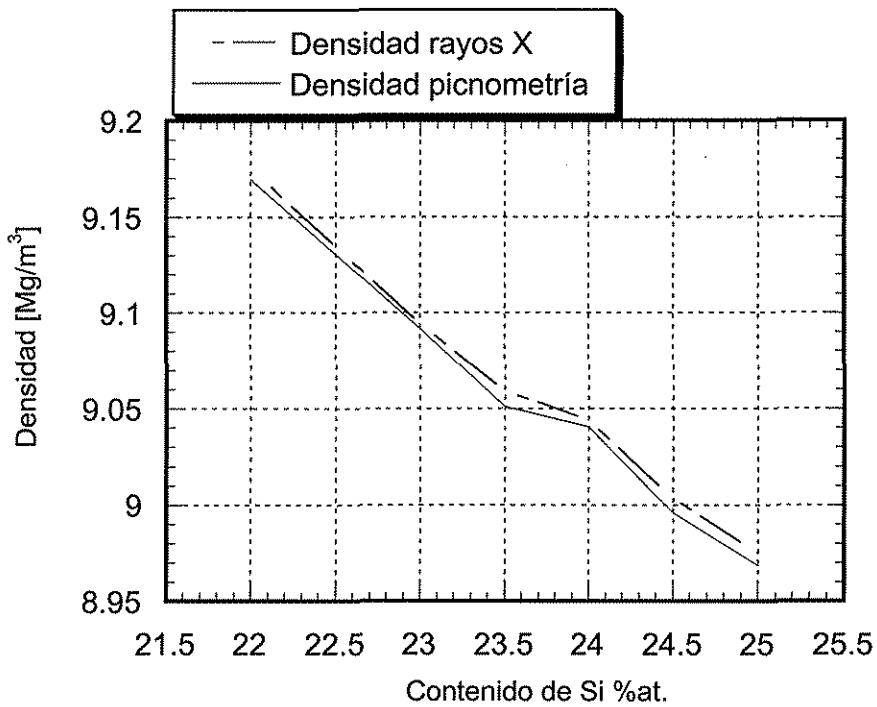


Figura 3.5 Densidad vs. concentración de Si.

De la grafica obtenida se observa que la densidad para la aleación con un contenido de 25 % atómico de Si es cercana con la reportada de  $8.9 \text{ g.cm}^{-3}$  por Misra [6]. Utilizando los métodos para calcular la densidad por rayos X y por picnometría, se obtuvo que la composición monofásica, Mo-24% at. Si, resultó en un valor ligeramente alto en su densidad cercano a  $9.00 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### 3.1.5 Microdureza.

La tabla 3.2 muestra las durezas obtenidas en los ensayos de microdureza los cuales fueron llevados a cabo en los especímenes después de recocidos a 1600°C y enfriados en el horno, así como los especímenes templados a 1200° y enfriados en aceite. Las indentaciones fueron realizadas solamente en la matriz de Mo<sub>3</sub>Si. En todos los casos, se observó la presencia de microgrietas, las cuales son originadas en las esquinas de cada indentación. La forma geométrica del indentador es un factor importante en los resultados obtenidos. En base a la consideración del tamaño de grano (relación de Hall-Petch), se esperaría que los especímenes con Mo-22%at. Si mostraran una dureza más alta en comparación con el resto de las composiciones, debido a tener, en relación con las otras composiciones, un menor tamaño de grano (30µm), sin embargo, este fenómeno de menor dureza, puede ser explicado debido a la presencia de la fase α-Mo, la cual es una fase relativamente blanda (400HV [9]), segregada hacia la frontera de grano, especialmente formándose en, “ puntos triples”, inhibiendo así, la plena cohesión de los granos.

Para la muestra con 25 %at. de Si, la cual contiene precipitados de Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> se observa que no existe variación en los valores obtenidos, en comparación con la aleación monofásica, la razón de que esto ocurra es debido a que la fase Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> tiene una dureza a temperatura ambiente de 1200HV [5] aproximadamente, la cual es cercana al valor de dureza del Mo<sub>3</sub>Si, otorgando así la característica de conservar la dureza de la matriz, eso se considera por que también los precipitados pueden estar por debajo de la superficie de la muestra, influenciando así el valor de dureza obtenido.

Comparando estos resultados con otros compuestos binarios con la misma estructura A15, los cuales se discutirán posteriormente en la parte de aleación ternaria, se nota una diferencia por ejemplo, de nuestros experimentos obtenidos en la parte de aleación ternaria, se tiene que para V<sub>3</sub>Si el cual posee una dureza de 1180HV, mientras que para Cr<sub>3</sub>Si la dureza es muy similar al Mo<sub>3</sub>Si de aproximadamente 1300HV.

Tabla 3.2 Valores de microdureza para los especímenes con diferente concentración de Si, y diferente tratamiento térmico.

Concentración de Si % atómico	Microdureza HVN (0.5)*	Microdureza HVN (0.5)^
22	1280±39	1295±43
24	1318±26	1322±22
25	1304±41	1322±35

\*Recocido 24hr/1600°/Horno

^ Temple 2hr/1200°/Aceite

Sin tomar en cuenta la desviación estándar de los resultados en las mediciones para las diferentes aleaciones, se observa que no existe una diferencia considerable en la dureza en función de la concentración de Si en las aleaciones recocidas. Sin embargo, sin tomar en cuenta el error experimental para cada composición, se nota un ligero efecto sobre las

aleaciones dependiendo del tratamiento térmico, incrementando para la aleaciones templadas.

### 3.1.6 Tenacidad a la fractura

La tabla 3.3 muestra la tenacidad a la fractura de las aleaciones con 22, 24 y 25 % atómico de Si. Debido a que el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  es demasiado frágil, para cada aleación se realizaron dos mediciones con la finalidad de obtener mayor precisión en los resultados, al evitar un posible error por algún agrietamiento interno. Con el conocimiento previo de que  $\text{Mo}_3\text{Si}$  es demasiado frágil, al tener partículas de  $\alpha\text{-Mo}$ , no se esperaba en esta aleación presentara algún indicio de ductilidad. La variación en las mediciones fue demasiado grande como para poder apreciar algún efecto. Como puede ser notado en la figura 3.1a (22 %at.Si), la fracción de volumen de  $\alpha\text{-Mo}$  es muy pequeño para influir en alguna forma. Por metalografía cuantitativa mostró tener un valor de tan solo 8.0 Vol.%, de aquí que no se podría esperar suficiente mejoría en la tenacidad. La figura 3.6 muestra la superficie de la muestra Mo-Si 22. % at después del ensayo de tenacidad, en donde se observan las partículas de  $\alpha\text{-Mo}$  de manera intergranular. La fractura en la zona del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  es totalmente del tipo frágil.

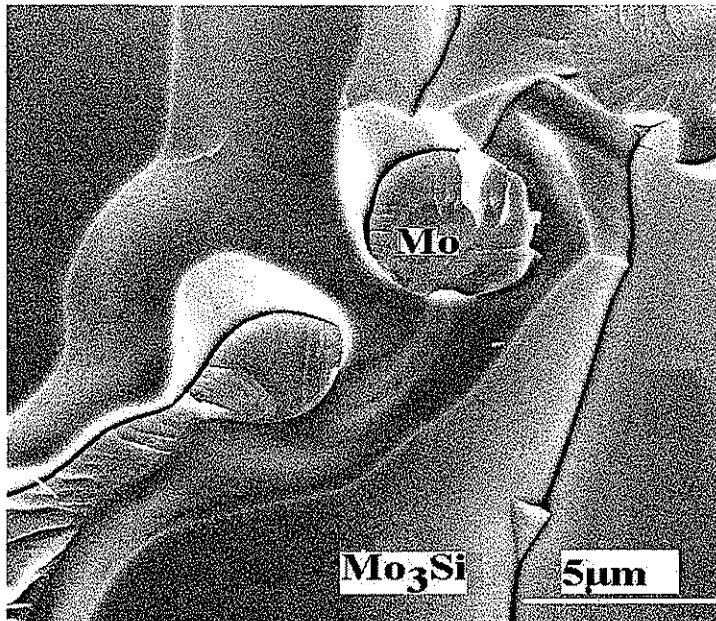


Figura 3.6. Fractografía de la muestra Mo-22%at. Si

Los datos en la tabla 3.3, indican un un valor promedio del orden de  $3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . El valor mínimo en la muestra con 24%at. probablemente indica la presencia de alguna grieta por debajo de la superficie de la muesca.

Los resultados obtenidos están en acuerdo con los resultados obtenidos por Raj [7] para  $\text{Cr}_3\text{Si}$  en donde reporta un valor para la tenacidad a la fractura de este compuesto A15 entre 2 y 3  $\text{MPa m}^{1/2}$ , pero difiriendo con el valor reportado por Muruges [8] para  $\text{Nb}_3\text{Al}$  (A15) el cual tiene un valor de 1.0  $\text{MPa.m}^{1/2}$ .

Tabla 3.3 Tenacidad a la fractura de las aleaciones Mo-Si a temperatura ambiente.

Concentración de Si [% at.]	22	24	25
$K_{Ic}$ , [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]	3.05	3.73	3.49
	3.39	2.09	2.9

Aunque el valor de la tenacidad a la fractura  $K_{Ic}$ , para estas aleaciones, obtenida en los diferentes ensayos, es insuficiente para aplicaciones prácticas, el cual típicamente se espera obtener en un orden de  $K_{Ic} = 15 \text{ MPa m}^{1/2}$  [7], es interesante notar que las grietas que se generan, tienen una gran probabilidad de ser detenidas al encontrar alguna partícula de segunda fase especialmente con un menor valor de dureza.

### 3.1.7 Compresión Mo-Si binario.

Las figuras 3.7a, 3.7b y 3.7c muestra las curvas esfuerzo-deformación ingenieril. Estas curvas fueron obtenidas a partir de los ensayos de compresión, para Mo-22 % at. Si, Mo-24 % at Si y Mo-25 % at Si deformados a  $1400^\circ\text{C}$  con velocidades iniciales de deformación de  $10^{-3}$ ,  $1.8 \times 10^{-4}$  y  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  respectivamente.

Los esfuerzos fueron evaluados tomando en cuenta la carga y el área inicial de la sección transversal de los especímenes.

A una velocidad de deformación de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , los esfuerzos siempre alcanzaron un máximo, seguido de una caída en la carga, hasta la falla total en el caso del espécimen con 24% at. Si, como puede ser observado en la figura 3.7a. Por otra parte el espécimen con 22%at. Si, muestra una tendencia a ser deformado plásticamente del orden del  $\epsilon = 25\%$  hasta encontrar un escalonamiento en la curva indicativo de un agrietamiento.

La curva del espécimen con una concentración de 25 % at. Si, es la que se presenta con un menor valor en el esfuerzo, en comparación con las otras dos composiciones, la explicación a esta limitada resistencia al esfuerzo aplicado, puede radicar en el hecho de que estos especímenes con este gran tamaño de grano, al generarse la producción de dislocaciones móviles, los precipitados de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y los límites de grano no son capaces de detener el movimiento de las dislocaciones, facilitando así la deformación en el material.

Por otro lado el microagrietamiento de los precipitados de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , pueden ser un factor importante en esta reducción del esfuerzo obtenido, por lo que la relación de Hall-Petch no es un factor a considerar en este caso.

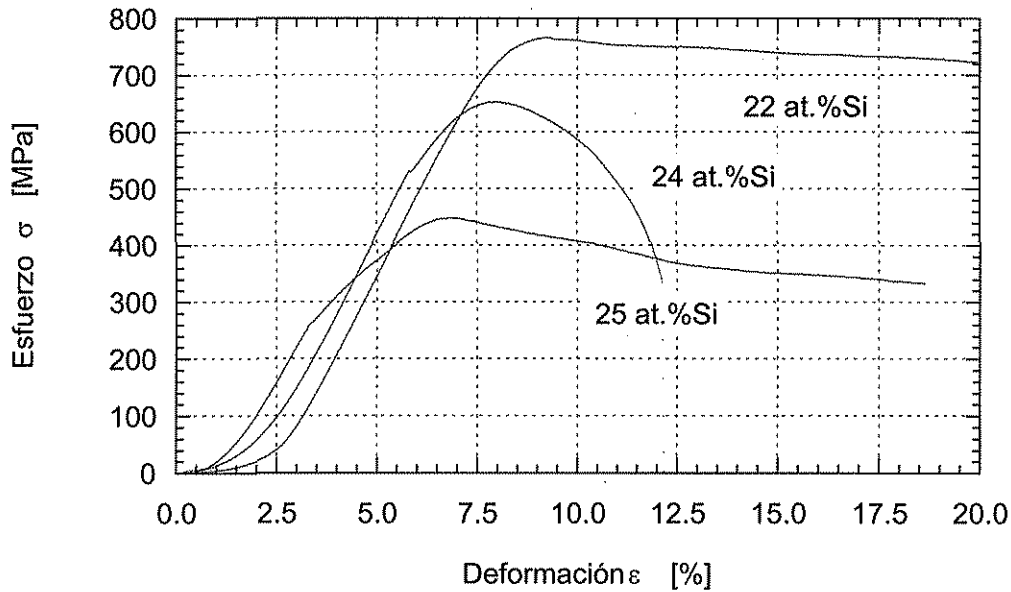


Figura 3.7a. Curvas esfuerzo-deformación para los especímenes comprimidos a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Una examinación visual de los especímenes después de ser comprimidos mostró clara evidencia de macroagrietamiento. Probablemente, la caída de la carga fue causado por el microagrietamiento interno en el espécimen. Para  $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , después del límite de cedencia fue precedido por una zona estable en la curva. Los datos obtenidos de las zonas de estabilidad en las curvas obtenidas a  $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , reflejan un balance entre el incremento del esfuerzo ingenieril debido al incremento en la sección transversal del espécimen y algún agrietamiento interno.

En aleaciones de  $\text{Nb}_3\text{Al}$  (estructura A15), Murayama [12], realizó el proceso de obtención de las aleaciones por medio de extrusión después de metalurgia de polvos, obteniendo aleaciones cercanas a la monofase con tamaños de grano de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$ . A partir de los experimentos de deformación a alta temperatura ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ), encontrando valores cercanos a  $500 \text{ MPa}$  utilizando una velocidad de compresión del cabezal de  $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , estos valores son comparables a los valores de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

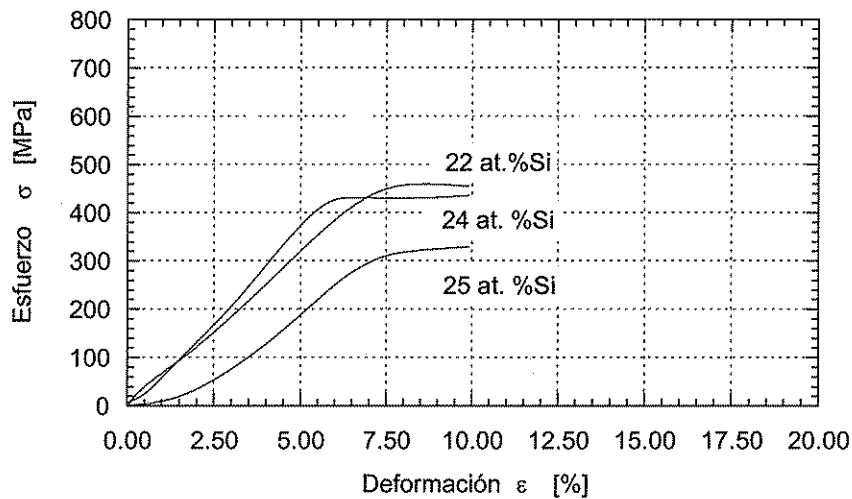


Figura 3.7b. Curvas esfuerzo-deformación para los especímenes comprimidos a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

A  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la curva mostró un ligero incremento en el esfuerzo ingenieril después de haber sobrepasado el límite de cedencia. Esto es cualitativamente esperado en una prueba de compresión, ya que el área de la sección transversal del espécimen incrementa durante la prueba. Sin embargo, la tendencia que presentan las curvas, manifiestan una clara reducción en el esfuerzo obtenido para las tres diferentes concentraciones en comparación con las curvas para los especímenes comprimidos a  $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

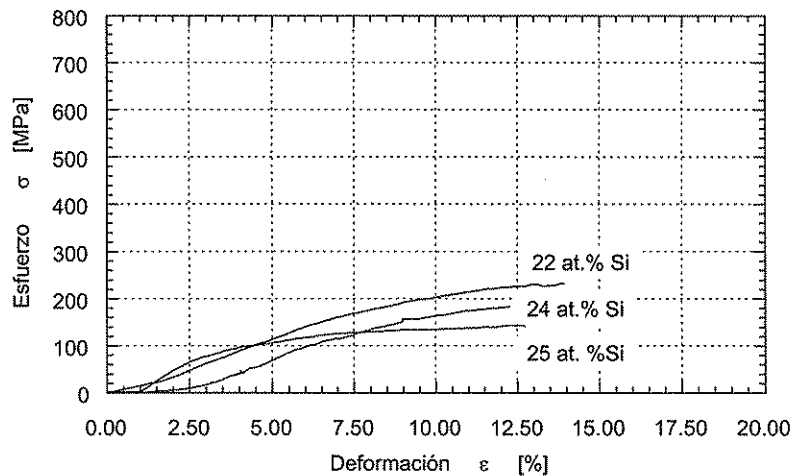


Figura 3.7c. Curvas esfuerzo-deformación para los especímenes comprimidos a  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .



Los resultados en la figura 3.7a son similares a los obtenidos para otros compuestos intermetálicos con estructura A15 para alta temperatura, específicamente para el  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Chang y Pope [8], encontraron una caída en la carga en un compuesto policristalino de  $\text{Cr}_3\text{Si}$ , comprimido a  $1350^\circ\text{C}$  a  $8.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ . La caída de la carga en sus experimentos fue interpretada en base a una fractura intergranular en triples puntos. De acuerdo con su bajo punto de fusión ( $1770^\circ\text{C}$ ),  $\text{Cr}_3\text{Si}$  presenta un valor inferior en el esfuerzo a la cedencia en comparación con  $\text{Mo}_3\text{Si}$  de aproximadamente 190MPa. Los compuestos  $(\text{Cr},\text{Mo})_3\text{Si}$  investigados por Raj [7], parecen ser menos resistentes que el mismo  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . El esfuerzo a alta temperatura (creep) de  $\text{Cr-31.5 Mo-27.6 Si}$  a  $1400^\circ\text{C}$  y  $10^{-5} \text{s}^{-1}$ , se encuentra en el orden de 100MPa, el cual es mas bajo que los esfuerzos obtenidos en la figura 3.7c. La figura 3.8, muestra los esfuerzos de cedencia al 0.2% de desviación, determinados a partir de las figuras 3.7a, 3.7b y 3.7c. Como se esperaba, el esfuerzo a la cedencia disminuye a medida que decrece la velocidad de compresión. Por otra parte se observa que la resistencia a la compresión a esta temperatura depende directamente de la concentración de Si.

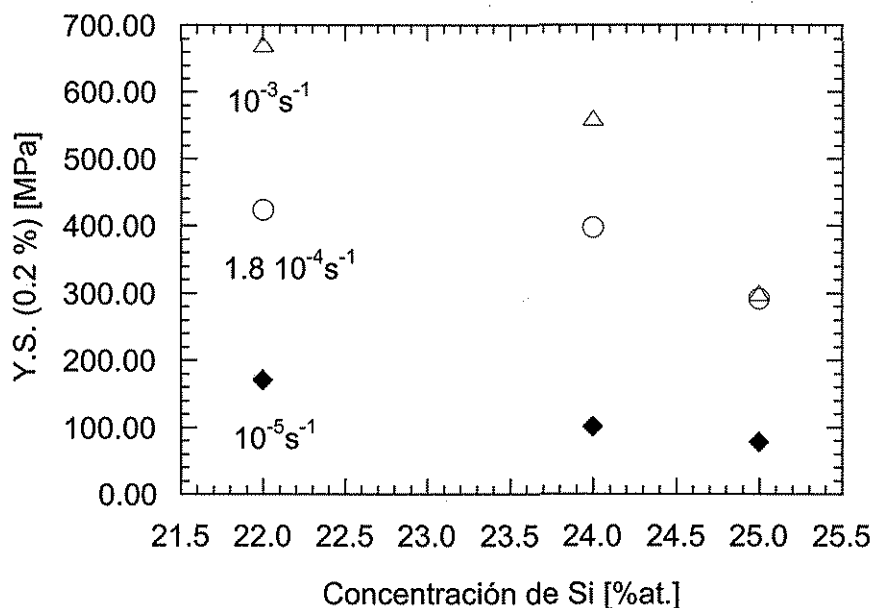


Figura 3.8.- Grafica del esfuerzo a la cedencia vs. Concentración de Si a  $1400^\circ\text{C}$

Para todas las curvas de los especímenes con  $\text{Mo-22}\% \text{at. Si}$ , conteniendo precipitados de  $\alpha\text{-Mo}$ , su esfuerzo a la cedencia es más alto que los especímenes con  $\text{Mo-24}\% \text{at. Si}$ . Esto es de alguna forma inesperado, ya que  $\alpha\text{-Mo}$  a  $1400^\circ\text{C}$  tiene un límite a la cedencia de 83 MPa [9], el cual es mucho menor que el de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  (ver figura 3.7.1a). Una posible explicación para este fenómeno, es que las partículas de  $\alpha\text{-Mo}$  pueden reducir el agrietamiento interno durante la compresión. Raj [10] en aleaciones de  $\text{Cr}_3\text{Si}$ , establece que la resistencia a la compresión a alta temperatura en este intermetálico, está

directamente atribuido a la adición de Mo. Para las muestras con una concentración de 25%at Si, el bajo esfuerzo obtenido se puede atribuir a la presencia de precipitados de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , éstos, debido a su alta anisotropía en su expansión térmica [14] pueden favorecer el agrietamiento interno. Por otro lado, la concentración de defectos en  $\text{Mo}_3\text{Si}$  pueden ser de diferente magnitud, dependiendo de que tanto es la cantidad de Si, lo cual puede generar la evolución de diferentes esfuerzos internos durante los ensayos de compresión.

Para explicar el fenómeno observado en las curvas de esfuerzo deformación obtenidas, se realizó, después de cada prueba realizada, un análisis metalográfico de la sección longitudinal de los especímenes probados a  $10^{-4}\text{s}^{-1}$ . La figura 3.9.1a, muestra la imagen de la superficie de la muestra con 22%at. Si, en donde se observa como las grietas son parcialmente detenidas cuando encuentran algún precipitado de -Mo,

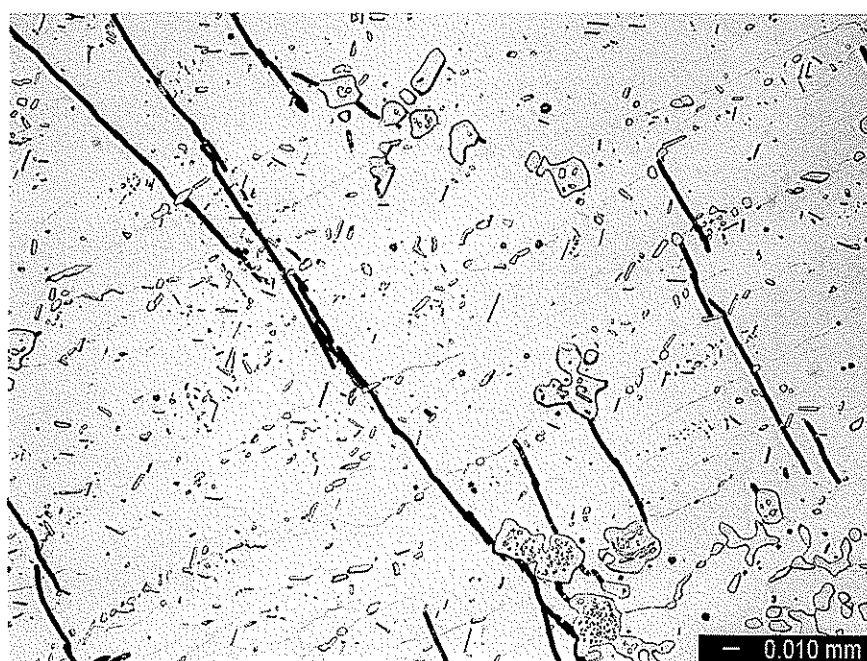


Figura 3.7.1a, Microestructura de la muestra 22%at. Si, después de la prueba de compresión.

y en algunas ocasiones continuando hasta encontrar una subsecuente grieta. Es claramente visible en la figura 3.9.1 a, como en los límites de grano, las grietas son absorbidas, impidiendo su crecimiento. De la morfología de las grietas generadas en el proceso, se aprecia que existe en esta muestra, algún indicio de ductilidad, esto es, el ancho de las grietas es indicativo de que la muestra puede ser deformada plásticamente hasta un cierto límite, como se observa en la figura 3.9.1a.

Choe [11] reporta en estudios de tenacidad a la fractura en aleaciones de silisuros de molibdeno con adiciones de boro a  $1300^{\circ}\text{C}$ , que la fase -Mo, es la responsable de incrementar la resistencia de la aleación, al impedir el crecimiento de las grietas, permaneciendo éstas sin ser destruidas por el paso de la grieta, esto es, la fase -Mo

“atrapa” a la grieta frenando su evolución. Por otra parte atribuye el efecto de la generación de microgrietas a la fase  $\beta$ -Mo, impidiendo de esta forma que la aleación falle en forma catastrófica.

Recientemente Raj [10], reportó su trabajo desarrollado en  $\text{Cr}_3\text{Si}$  aleado con Mo, en aleaciones producidas por metalurgia de polvos, en donde realiza pruebas de compresión con las mismas características a las que se emplearon en esta parte de nuestra investigación, encontrando que la fase  $\beta$ -Mo, mejora las propiedades a la compresión a alta temperatura, probablemente debido al incremento en la fracción de volumen de la fase  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ .

La figura 3.9.1b presenta la microestructura de la muestra con 24% at. Si después del ensayo de compresión, se observan las grietas generadas, corriendo en forma paralela a los límites de grano, es notorio el tamaño de las grietas en esta aleación, las cuales se juntan unas con otras abriendo paso hasta encontrar algún obstáculo que las detenga, en este caso la única forma de detener el paso de las grietas es cuando se encuentran con algún límite de grano.

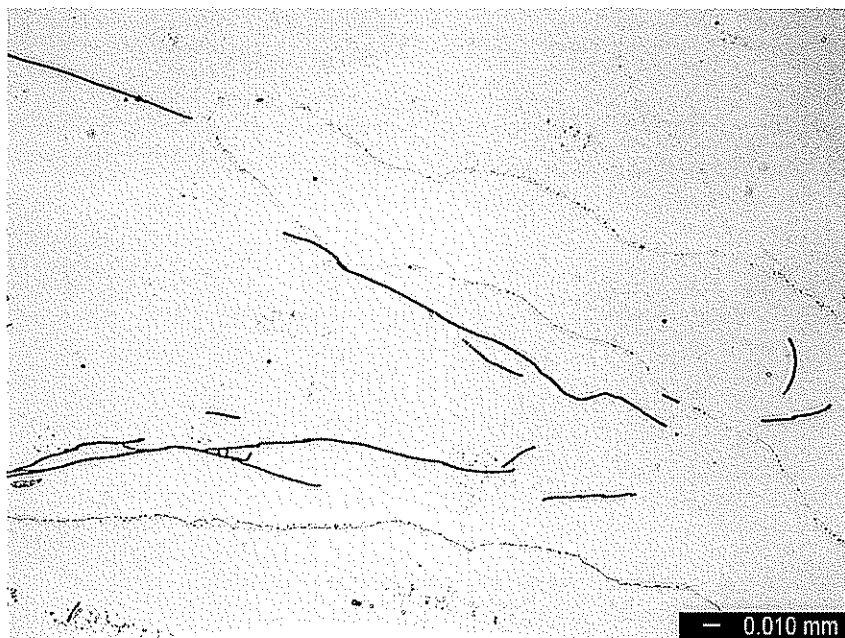


Figura 3.9.1b Microestructura de la muestra 24%at. Si, después de la prueba de compresión.

Para este caso la presencia de una sola fase define claramente el comportamiento del material, lo cual es el propósito buscado. No se ha reportado extensivamente en la literatura con anterioridad algún material con las mismas condiciones en las cuales se desarrollaron los ensayos para el compuesto monofásico  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , sin embargo, el experimento que se ha desarrollado con las condiciones más cercanas a las nuestras, fue realizado por Chang y Pope en aleaciones de  $\text{Cr}_3\text{Si}$  [8], encontrando que en este material

las grietas generadas corren por los límites de grano (modo intergranular) a diferencia del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  en donde las grietas corren a través de los límites de grano (modo transgranular).

La figura 3.9.1c presenta la micrografía de la muestra con 25% at. Si, comprimida a  $1400^\circ\text{C}$ , la cual presenta una gran cantidad de grietas sobre la superficie corriendo en forma longitudinal con respecto del sentido del eje de compresión. La gran densidad de partículas en la muestra obviamente no producen ningún efecto sobre la generación y propagación de las grietas durante el proceso de compresión.

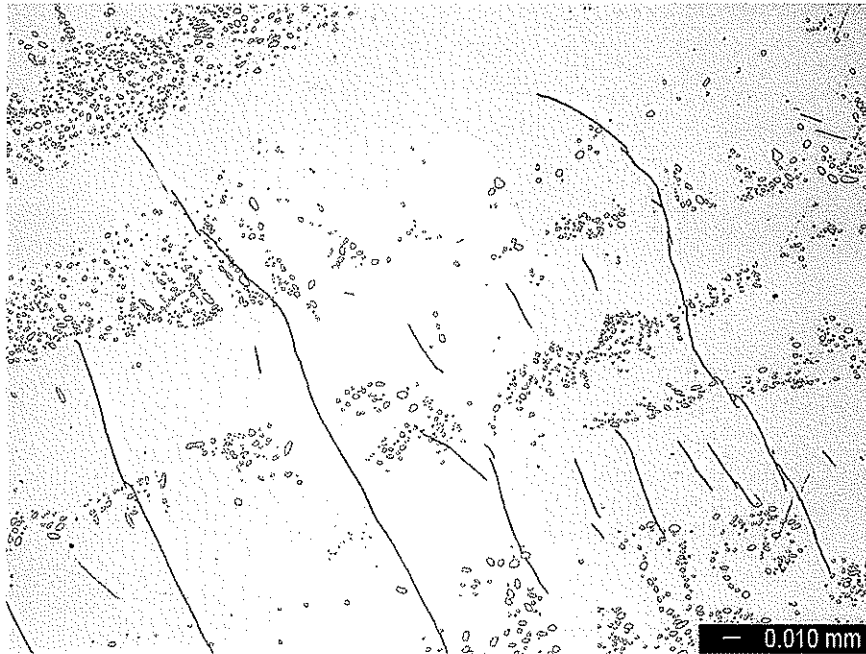


Figura 3.9.1c, Microestructura de la muestra 25%at. Si, después de la prueba de compresión

Para todos los casos, como ya se mencionó anteriormente, estos especímenes con 25 % at. Si, son los menos resistentes en todos los ensayos de compresión.

Meyer [13] investigó el comportamiento a la deformación a alta temperatura en aleaciones de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  con adiciones de Boro, formando compuestos con tres diferentes fases presentes, esto es,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}$  y  $\text{Mo}_5(\text{Si},\text{B})_3$ , el bajo esfuerzo alcanzado en sus aleaciones (180 MPa) lo atribuyó a la generación de grietas en la fase  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ .

## Referencias.-

- 1.-C.A. Nunez, R. Sakidja, and J.H. Perepezco, Structural Intermetallics, The Minerals, Metals & Materials Society. p.p.831-839,1997.
- 2.- J.H. Schneibel, C.T. Liu, D.S. Easton, C.A. Carmichael, Mater. Sci. Eng. A261, pp78-83, 1999
- 3.- J. H. Schneibel, M. J. Kramer, and D. S. Easton, accepted for publication in Scr. Mater., 2001b
- 4.- J.H. Zhu, L.M. Pike, C.T. Liu and P.K. Liaw, Acta Mater. Vol 47, No. 7, pp.2003-2008, 1999.
- 5.- F. Chu, D.J. Thoma, K.J. McClellan, P. Peralta, Materials Sci. and Eng. A261, pp. 44-52, 1999
- 6.- A.Misra, J.J. Petrovic and T.E. Mitchell, Scripta Materialia, Vol. 40, No. 2, 191-196, 1999.
- 7.- S.V. Raj, Mat. Sci. and Eng. A201 , pp. 229-241, 1995.
- 8.- C.S. Chang and D.P. Pope. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 213, 745-750, 1991. Lett. Vol 33, No.11, 972-975, 1978.
- 9.- Metals Handbook, ASM, Vol. 2, pp.1142,1990.
- 10.-S.V. Raj, J.D. Whittenberger, B. Zeumer, G.Sauthoff, Intermetallics 7, pp. 743-755, 1999.
- 11.- H. Choe, D.Chen, J.H. Schneibel, R.O. Ritchie, Intermetallics 9,pp.319-329. 2001.
- 12.- Y. Murayama, T. Kumagai and S. Hanada, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 288, pp.95-106, 1993.
- 13.- M. K. Meyer, Matthew J. Kramer & Mufit Akinca, Intermetallics 4, pp. 273-281, 1996.
- 14.- C.L. Fu, W. Xindong, YY Ye, Ho KM, Intermetallics 7, pp179,1999.

### 3.2.1- Aleación Ternaria con Mo<sub>3</sub>Si

Después de haber concluido el estudio de las aleaciones binarias en el sistema Mo-Si, de donde se obtuvo información que no había sido publicada con anterioridad, y con la inquietud de estudiar el intermetálico Mo<sub>3</sub>Si, pero ahora, tratando de adicionar un elemento ternario, el cual pueda ser incluido en la estructura cristalina, esto es, reemplazar átomos de Mo por nuevos átomos de este elemento distinto (Mo,M)<sub>3</sub>Si en donde M puede ser W, Cr, V, Ta, Ti, etc. con la limitante de conservar una estructura monofásica, se plantea determinar si átomos con diferente radio atómico ejercen una variación en las propiedades mecánicas y físicas en el Mo<sub>3</sub>Si.

Varios elementos fueron tomados en consideración para realizar esta serie de experimentos entre los que se encuentran Zr, Ta, Hf, Y, y otros, sin embargo la solubilidad de estos elementos en la matriz de Mo<sub>3</sub>Si es demasiado pequeña como para ser tomada en consideración, al formar segunda fase.

El primer paso en este estudio de adición de elementos ternarios al Mo<sub>3</sub>Si, fue el realizar el estudio metalográfico de los diferentes elementos antes mencionados, después del tratamiento térmico de recocido a 1600°C por 24 horas en vacío, solamente las aleaciones con contenidos de Cr, fueron recocidas a menor temperatura para evitar excesiva evaporación de Cr, por tal razón se utilizó una temperatura de 1400°C.

La tabla 3.2.1 presenta algunas de las aleaciones que forman silisuros con la relación similar a la del Mo<sub>3</sub>Si de 3:1 [1]. El radio atómico de cada elemento es presentado en esta tabla con la finalidad de compararlo con el radio atómico del Mo de 1.37 Å.

Tabla 3.2.1 Propiedades físicas de compuestos de silisuros con relación 3:1 [1].

Compuesto	Parámetro de Red [Å]	Tipo de Estructura	Radio atómico del metal [Å]	Temperatura de Formación [°C]
Mo <sub>3</sub> Si	4.89	Cr <sub>3</sub> Si	1.37	2025
Cr <sub>3</sub> Si	4.555	Cr <sub>3</sub> Si	1.25	1770
V <sub>3</sub> Si	4.7249	Cr <sub>3</sub> Si	1.33	1870
Zr <sub>3</sub> Si	11.01, 5.45	PTi <sub>3</sub>	1.57	-----
Nb <sub>3</sub> Si	5.155	Cr <sub>3</sub> Si	1.44	1980-1770
Ta <sub>3</sub> Si	10.193, 5.175	PTi <sub>3</sub>	1.43	2260
W <sub>3</sub> Si	4.910	Cr <sub>3</sub> Si	1.38	-----
Ti <sub>3</sub> Si	10.196, 5.097	PTi <sub>3</sub>	1.42	1170

A partir de la tabla anterior se seleccionaron para este estudio el V<sub>3</sub>Si y el Cr<sub>3</sub>Si, para evaluar su respuesta al formar el pseudo binario (Mo,V)<sub>3</sub>Si y el (Mo,Cr)<sub>3</sub>Si respectivamente, estos compuestos se presentan ambos en forma lineal en sus diagramas de fases ternario [7].

El otro elemento que se presenta con muy buenas perspectivas de estudio fue el Nb, el cual hasta una composición lineal hasta 20 % at. mantiene solubilidad en la estructura del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  de acuerdo al diagrama de fases ternario [7].

Un resumen de las propiedades mecánicas de algunas de las aleaciones fabricadas con diferentes elementos se presenta en la tabla 3.2.2.

Tabla 3.2.2 Resultados de las propiedades mecánicas y físicas de aleaciones ternarias.

Aleacion [at. %]	Solubilidad [%at.]	Microdureza [GPa]	Tenacidad a la fractura [ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ]	Esfuerzo a la Cedencia [MPa]	Densidad [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
Mo65W10 Si25	2.0	14.78±0.41	4.12	-----	-----
Mo50Ti25 Si25	5.0	13.08±0.23	5.72	462.00	7.5610
Mo62Ti13 Si25	5.0	13.79±0.23	3.44	500.00	8.2579
Mo65Ti10 Si25	5.0	13.38±0.38	1.90	517.00	8.4324
Mo73Al16 Si11	3.0	12.90±0.26	4.53	420.00	8.8703
Mo75Al12 Si13	3.0	12.07±0.24	3.39	401.00	8.9882
Mo75Al18 Si17	3.0	13.33±0.20	4.00	384.00	8.9695
Mo65Ta10 Si25	3.0	14.23±31	4.7488	-----	-----
Mo67Hf23 Si10	2.0	8.21±19	-----	-----	-----
Mo66Zr25 Si9	2.0	8.20±15	-----	-----	-----

Las aleaciones mostradas en la tabla 3.2.2, son el resultado del análisis sobre el diagrama de fases ternario de Mo-Si-M para cada una de ellas. Por arriba del límite de solubilidad todas ellas mostraron la aparición de una segunda fase por tal razón no se consideró conveniente la presentación de las micrografías. La adición de W en 10 % at. resultó en un incremento considerable en la dureza en comparación con el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  monofásico, por lo que se realizó la fabricación de otra aleación con 5 %at. para observar una modificación en la estructura y el valor de dureza, obteniéndose una estructura cercana a la monofase, sin cambio relativamente marcado en la dureza de aproximadamente 14.71 GPa.

Por otra parte, la adición de Al resultó por el contrario, en una disminución de la dureza con respecto del  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . La adición de Ti fue la que presentó un valor en dureza semejante en relación con el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  aun cuando el radio atómico del Ti es 0.5 Å mayor. Por otro lado es remarcable el observar el efecto en el incremento en la tenacidad a la fractura al incrementar el contenido de Ti probablemente por la presencia de los precipitados reforzando la matriz, sin embargo, no se tiene explicación a este fenómeno. Aunque este resultado bastante prometedor, sin embargo, no pudo ser considerado para este estudio por que presento una clara formación de segunda fase, por lo que no se puede atribuir el efecto del incremento en la tenacidad a la fractura a la adición de Ti directamente si no al efecto de la presencia de otra fase que refuerza la aleación  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

Por otra parte se realizaron adiciones de otros elementos a la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , (solución sólida) manteniendo el contenido de Si en 24 % at., y presentando una solubilidad fue menor al 5 % at.

Por ejemplo en una aleación con Zr5-Si24-Mo71.% at. la microdureza obtenida fue de 14.1 GPa presentando una estructura bifásica, al realizar una aleación con una reducción en el contenido de Zr a 2.0 %at, resultó en una microestructura bastante cercana a la monofásica. Otra aleación fue Y2-Si24-Mo74 % at. en la cual se obtuvo un valor de dureza de aproximadamente 13.57 GPa y esta aleación presentó una microestructura muy cercana a la monofásica. La aleación con Hf5-Si24-Mo71 % at presentó una estructura de dos fases, con una dureza en la matriz de 13.58 MPa, al igual que la aleación con Zr, en este caso también se redujo el contenido de Hf a 2.0 %at., resultando en la generación de una estructura monofásica.

Una información importante a partir del estudio de la adición de estos elementos en la estructura cristalina del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  es que a partir de las microestructuras obtenidas se concluyó que la solubilidad de Zr, Y, y Hf en  $\text{Mo}_3\text{Si}$  resultó ser menor a 2%at.

Analizando el comportamiento microestructural y mecánico de las aleaciones anteriormente descritas, se observa que no existe un remarcable efecto en sus propiedades en comparación al  $\text{Mo}_3\text{Si}$  en monofase, por lo cual se decidió que el estudio de reforzamiento del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  al incorporar un elemento ternario en la estructura cristalina, sería solamente considerando el Cr, V y Nb, como elementos de adición ternaria.

### 3.2.2 Estudio de aleaciones con adiciones de Cr.

La figura 3.2.1 presenta el diagrama de fases ternario Mo-Si-Cr a  $1300^\circ\text{C}$ , del cual se seleccionaron las aleaciones producidas.

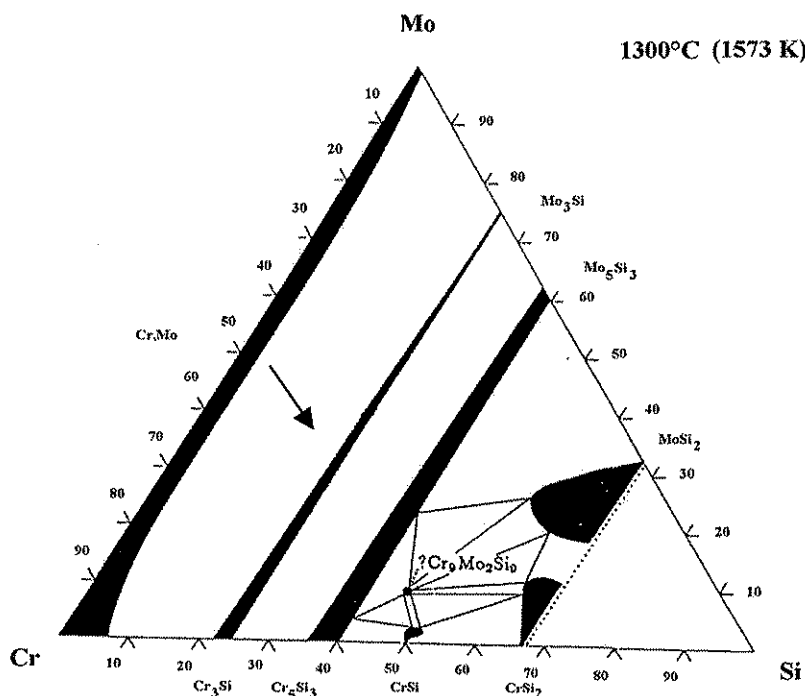


Figura 3.2.1 Diagrama de fases ternario Mo-Si-Cr [7].



La zona de interés en el diagrama de fases ternario se encuentra a lo largo de la región que une el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  con  $\text{Cr}_3\text{Si}$ . Una franja composicional de 4-5 %at. se establece, partiendo del  $\text{Cr}_3\text{Si}$  y reduciéndose hasta una diferencia de aproximadamente 1% at, al llegar a la zona del  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

Las aleaciones que se fabricaron tienen contenidos de 17, 36, 60 y 76 % at. Cr, en estado de recocido, las microestructuras de estas composiciones son presentadas en las figuras 3.2.2a, 3.2.2b, 3.2.2c, 3.2.2d respectivamente.

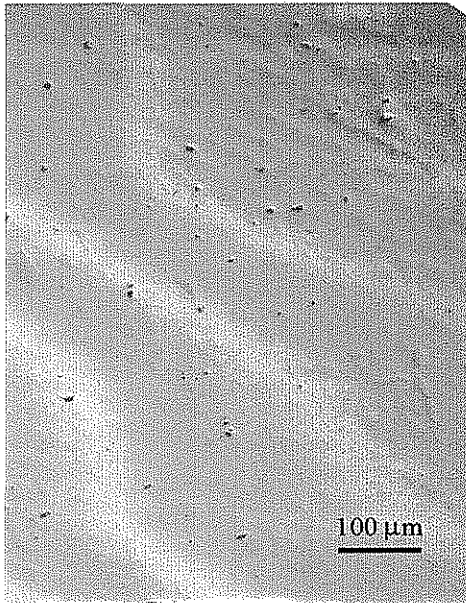


Figura 3.2.2a Espécimen con 17 % at Cr.

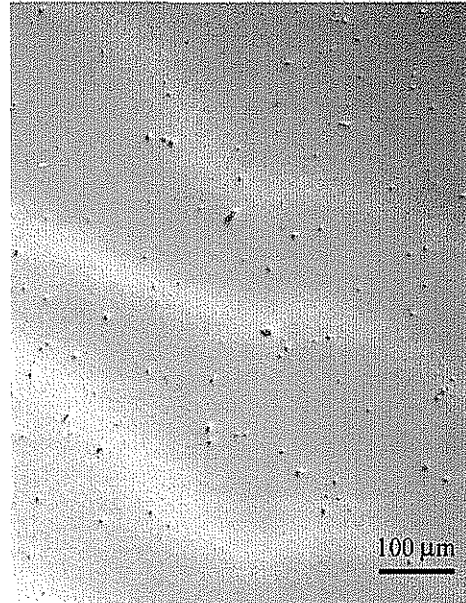


Figura 3.2.2b Espécimen con 36 % at Cr.

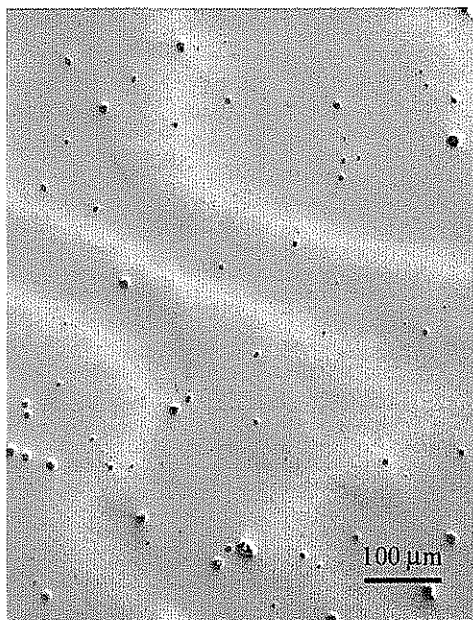


Figura 3.2.2c Espécimen con 60 % at Cr.

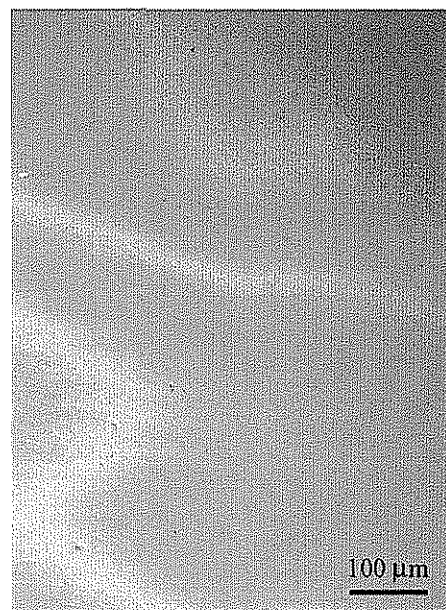


Figura 3.2.2d Espécimen con 76 % at Cr.

En las figuras anteriores se observa que básicamente no se presentó una precipitación de segunda fase sobre la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Solamente un pequeña cantidad de precipitados de otra fase con Mo, es observada en las muestras con 36 y 60 % at. Si. la cual fue identificada por análisis químico en MEB y confirmada por difracción de rayos X. Algo importante de observar es que los dos compuestos  $\text{Mo}_3\text{Si}$  y  $\text{Cr}_3\text{Si}$  poseen la misma estructura cristalina A15. La figura 3.2.3 presenta los resultados del estudio de rayos X realizados sobre las aleaciones con Cr antes mencionadas. Las aleaciones fueron recocidas a  $1400^\circ\text{C}/1\text{día}/\text{vacío}$  y entonces pulverizadas para realizar este estudio.

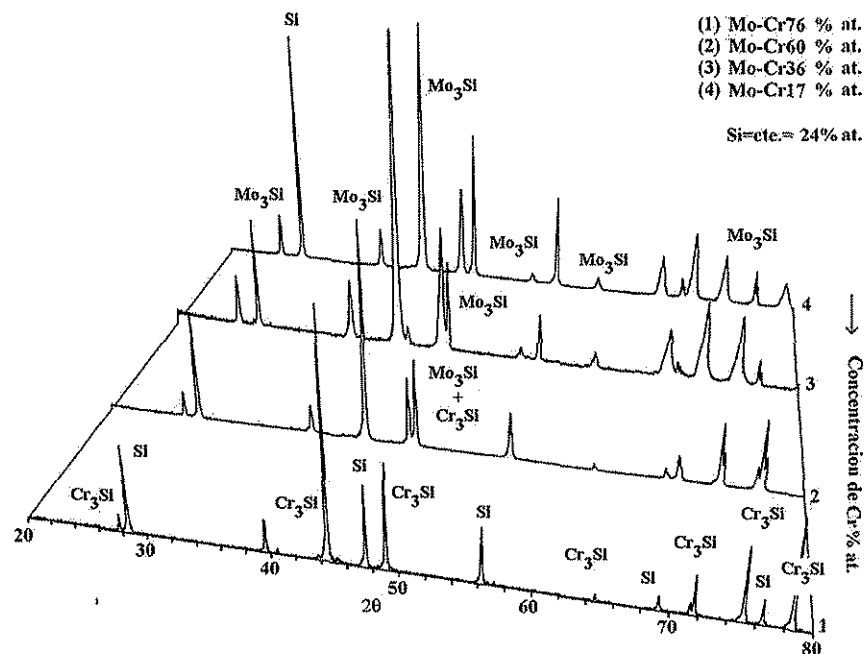


Figura 3.2.3 Análisis de rayos X para las diferentes concentraciones de Cr en la aleación ternaria Mo-Si-Cr.

A partir de la figura 3.2.3 se observa una variación en los picos de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  a medida que el contenido de Cr se incrementa, esto es se aprecia un movimiento hacia la derecha de los picos de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  con respecto de los picos de referencia de Si, indicando que la celda unitaria se esta reduciendo en tamaño.

Utilizando los picos de referencia de Si obtenidos en los espectros de rayos X de la figura 3.2.3, se procedió a realizar la evaluación de la variación del parámetro de red del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  al variar la concentración de Cr. La figura 3.2.4 presenta la grafica de los parámetros de red de las aleaciones con adiciones de Cr.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

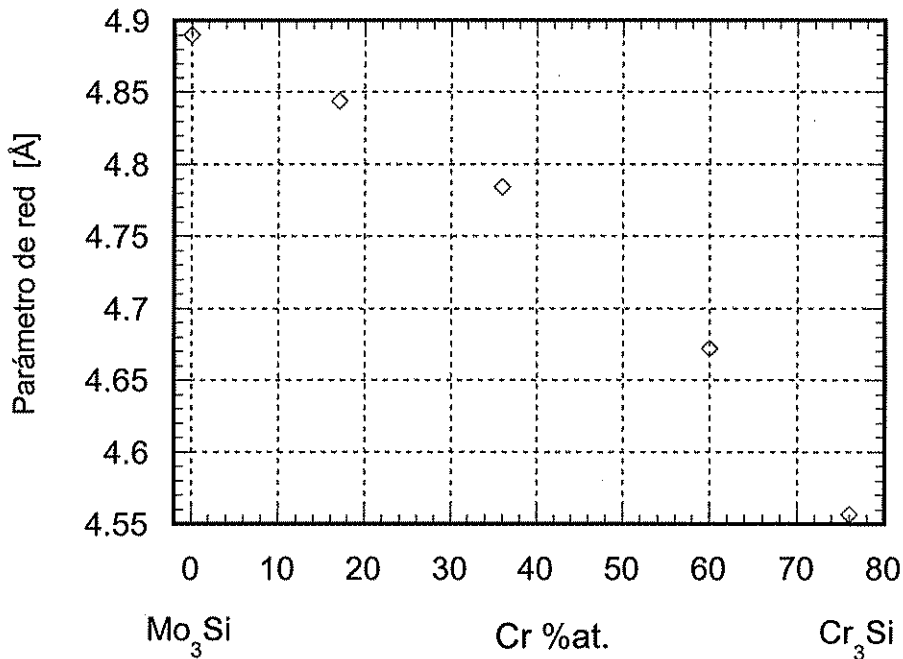


Figura 3.2.4 Parámetro de red vs. concentración de Cr.

La figura 3.2.4 presenta los valores obtenidos a partir de las evaluaciones de los espectros de rayos X efectuados en las aleaciones del sistema Mo-Si-Cr. Se observa la disminución claramente en el parámetro de red, a medida que se aumenta el contenido de Cr, esto de alguna forma se esperaba desde el momento de realizar el estudio de rayos X, y con estos valores se confirma la observación realizada. Esta disminución en el parámetro de red radica en el hecho de que al sustituir átomos de Mo el cual posee un radio atómico de 1.37 Å, por átomos de Cr el cual tiene un radio atómico de 1.25 Å, y por lo tanto, la celda unitaria se ve reducida por esta sustitución de átomos con menor radio atómico.

La variación entre la celda unitaria del Cr<sub>3</sub>Si y del Mo<sub>3</sub>Si es de aproximadamente 0.34 Å. Realizando cálculos del cambio relativo en el parámetro de red este resultó ser del 7.0%, este valor es bastante cercano al realizar el análisis con respecto del cambio del radio atómico entre Cr y Mo, el cual resultó de ser de 8.8 %, estos resultados describen una buena relación entre los resultados experimentales al realizar la sustitución en solución sólida de Mo por Cr.

Después de la observación del efecto que ejerce el Cr sobre la celda unitaria del Mo<sub>3</sub>Si, se observa prometedor el realizar un estudio sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones.

Los especímenes obtenidos a partir de esta serie de aleaciones fueron procesados metalográficamente y entonces sometidos a ensayos de dureza, con la finalidad de observar si la adición de Cr en la matriz de Mo<sub>3</sub>Si, ejerce algún efecto en el reforzamiento del compuesto.

La figura 3.2.5, presenta la grafica de los resultados de los ensayos de microdureza sobre las aleaciones con diferentes concentraciones de Cr.

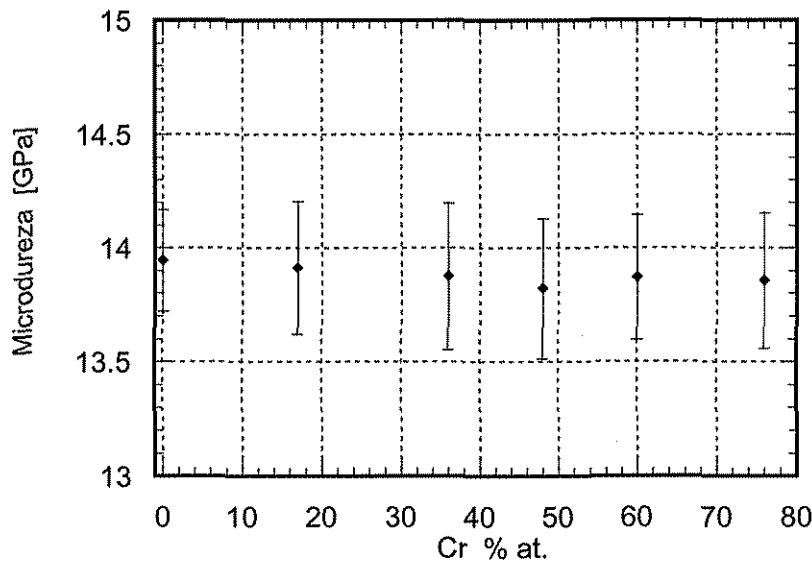


Figura 3.2.5 Grafica de los valores de dureza con desviación estándar en la microdureza de las aleaciones con diferente contenido de Cr.

En la figura 3.2.5 se observa que no existe variación sobre los valores de dureza de las aleaciones con Cr, probablemente la dureza se vió afectada en las aleaciones con 36 % at. Cr, por tal motivo se tuvo la necesidad de realizar una aleación adicional con 48 % at. Cr para observar mejor la tendencia, sin embargo, no se observó ningún cambio en la dureza.

La máxima variación observada al substituir totalmente el Mo dentro de la aleación al obtener  $Cr_3Si$  en monofase, fue de aproximadamente 0.2 GPa.

Cruse[4], estudió las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de un compuesto con 42.75Cr-32.25Mo-25Si %at. conformado por metalurgia de polvos, encontrando valores de dureza de aproximadamente 7.43 GPa, el cual es mucho más bajo que los resultados obtenidos en nuestras aleaciones, por otro lado, Shah [2] realizó una evaluación de compuestos intermetálicos con estructura A15 para aplicaciones estructurales a elevada temperatura, en donde estudio una aleación con Cr-23Si-38.5Mo % at. mediante fundición por arco-eléctrico obteniendo la misma estructura monofásica con un 5% de porosidad, en nuestros experimentos la máxima porosidad también fue del 3-4 % mediante un estudio del análisis de la superficie por procesamiento de imagen. No se ha encontrado más información relacionada con propiedades mecánicas a temperatura ambiente de este tipo de aleaciones.



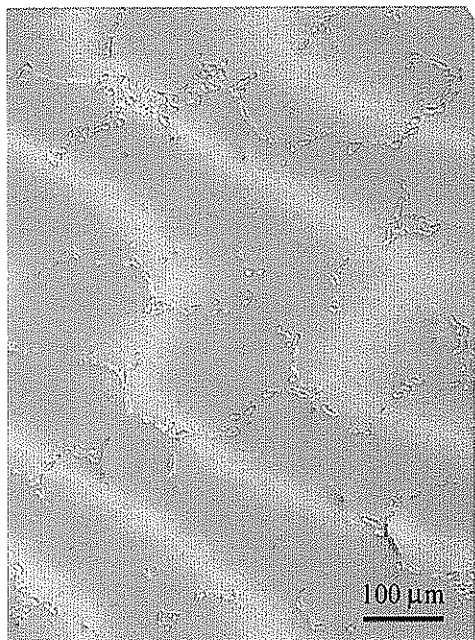


Figura 3.2.7a. Espécimen con 17 % at. V

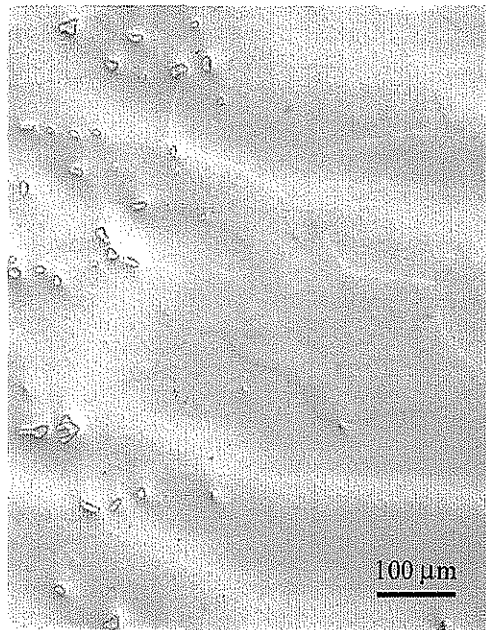


Figura 3.2.7b. Espécimen con 36 % at. V

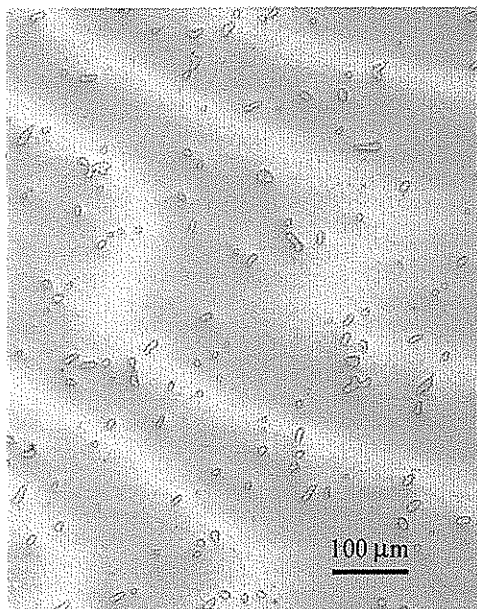


Figura 3.2.7c. Espécimen con 53 % at. V

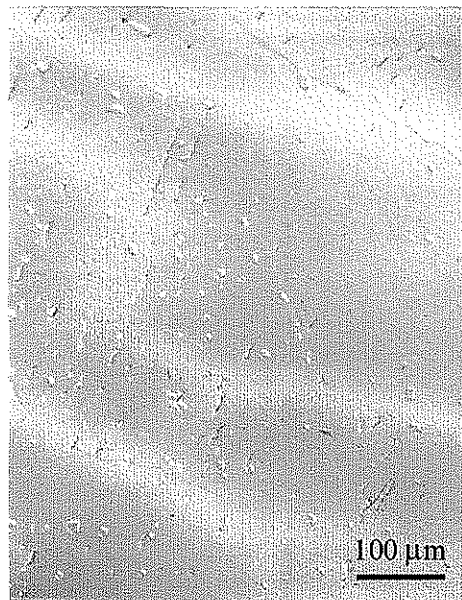


Figura 3.2.7d. Espécimen con 60 % at. V

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

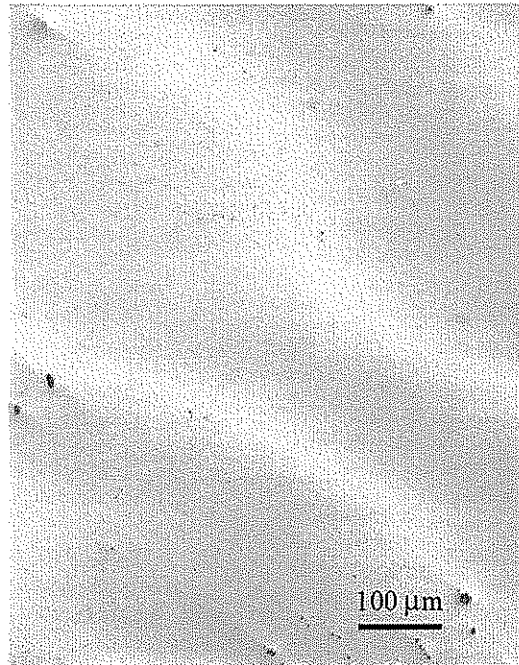


Figura 3.2.7e, Espécimen con 76 % at. V

En la figura 3.2.7a se observa la presencia de algunos precipitados, segregados hacia los límites de grano, la fracción de volumen de estas partículas resultó ser menor al 4% sobre la superficie de la muestra, distribuidos en forma homogénea, atribuyendo su formación a la evaporación de Si. A partir de los análisis de rayos X se detectó la presencia de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  en estos precipitados, el resto de la matriz es  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Al aumentar el contenido de V, en la figura 3.2.7b se observa que estos precipitados se han disuelto casi en su mayoría en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , y se presenta en forma azarosa la presencia de estos precipitados sobre la superficie de la muestra.

En la figura 3.2.7c se presenta la microestructura de la muestra con 53 % at. V, otra vez se observa la aparición de precipitados sobre la superficie de la muestra, pero en esta ocasión, éstos precipitados, están distribuidos sobre la superficie uniformemente, sin mostrar segregación hacia los límites de grano, del análisis químico obtenido en el MEB, se detecto una disminución de Si sobre la muestra, lo que indica probablemente que estos precipitados están formados de  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  y algún contenido de  $\text{V}_5\text{Si}_3$ , lo cual fue posteriormente verificado por difracción de rayos X. La muestra con 60 %at.V, es presentada en la figura 3.2.7d, en esta figura se observa básicamente que los precipitados vistos en la figura anterior, han sido casi totalmente disueltos en la matriz del material, la cual aparentemente se observa como  $\text{V}_3\text{Si}$  a partir de los análisis químicos realizados en el MEB. La figura 3.2.7e , presenta la microestructura de la aleación con 74 % at. V, la microestructura se muestra totalmente en monofase, aunque ya se esperaba esta monofase debido al amplio rango de composición en el diagrama de fases.

La figura 3.2.8 presenta los resultados obtenidos de los análisis por difracción de rayos X para las composiciones de 17 %at V, 36%at. V y 53 % at. V, que son las muestras que mostraron un pequeño nivel de precipitación sobre la superficie.

- (1) 17 % at. V.
- (2) 36 % at. V.
- (3) 53 % at. V.

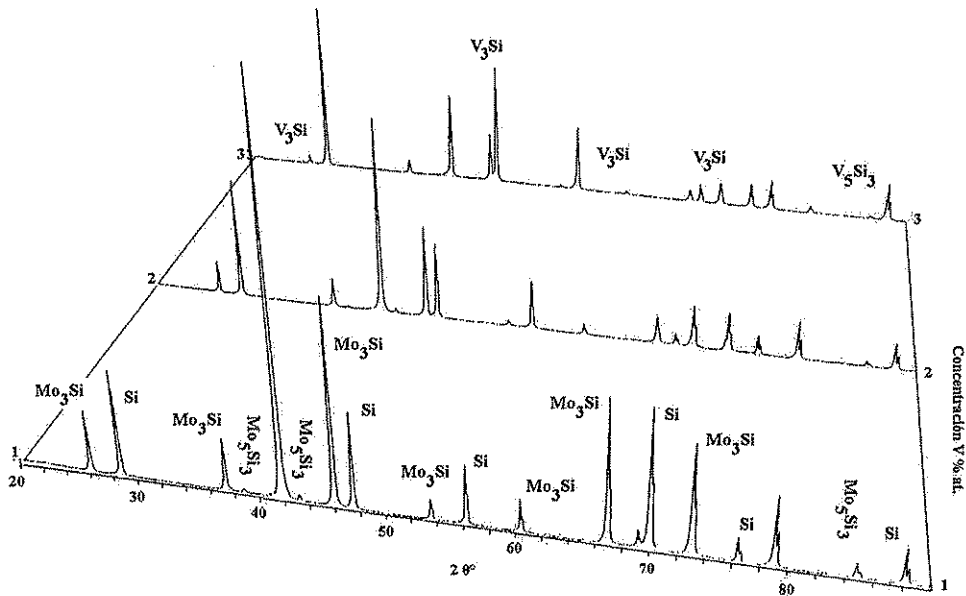


Figura 3.2.8 Difracción de rayos X de las muestras con diferentes contenidos de V con estándar de Si.

La figura 3.2.8 describe la evolución de la adición de V en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  mostrándose la precipitación de la fase  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , surgida durante el proceso de solidificación y tratamiento térmico.

A partir de los análisis obtenidos de la difracción de rayos X, se procedió a realizar el estudio de la variación del parámetro de red en la celda unitaria del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  al sustituir átomos de Mo por átomos de V. La figura 3.2.9 presenta la grafica obtenida de esta evaluación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



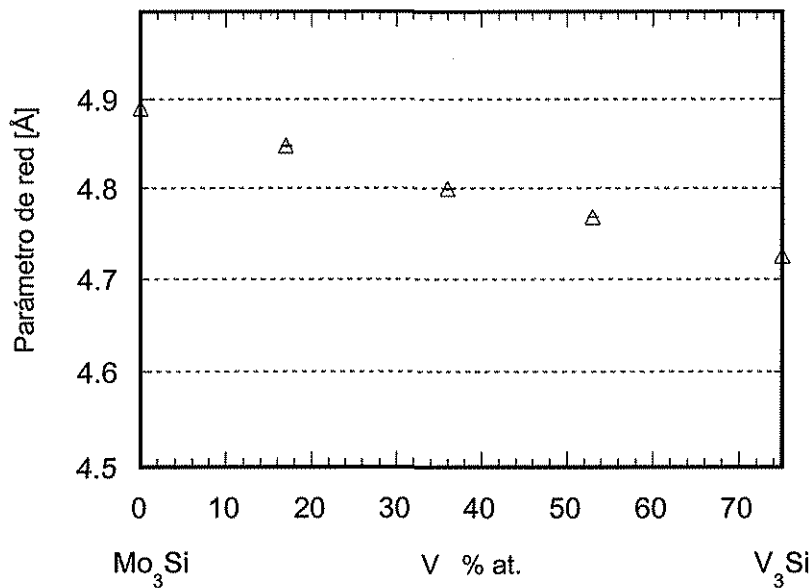


Figura 3.2.9 Parámetro de red vs. concentración de V.

En la figura 3.2.9 se observa como a medida que aumenta la concentración de V, el parámetro de red comienza a disminuir, casi en forma lineal, aunque en esta ocasión a diferencia de la sustitución con átomos de Cr, la pendiente observada en la curva es menor, considerando que el radio atómico de V es de  $1.33\text{Å}$  y el radio atómico de Mo es de  $1.37\text{Å}$ , entonces la diferencia es de solamente  $0.04\text{Å}$

Realizando la evaluación de la relación entre el cambio del parámetro de red obtenido en cada uno de los experimentos, se obtiene que el cambio relativo en el parámetro de red original de Mo<sub>3</sub>Si al intercambiar átomos de Mo, se ve afectado en un 3.3 %, el cual es bastante cercano al valor obtenido al evaluar el cambio relativo por la diferencia en el radio atómico del Mo y del Nb de 2.9 %.

## Microdureza .

Del análisis de los resultados obtenidos en el parámetro de red y de la microestructura observada, en donde se obtuvo que a medida que se incrementa el contenido de V en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  el parámetro de red decrece, y con el conocimiento anterior de que la adición de Cr en la misma matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  no resulta en una notable variación en la dureza al tener un radio atómico muy pequeño, se realizaron de igual manera, ensayos de microdureza sobre las aleaciones obtenidas con diferente concentración de V. La figura 3.2.10 presenta la grafica de los valores de microdureza.

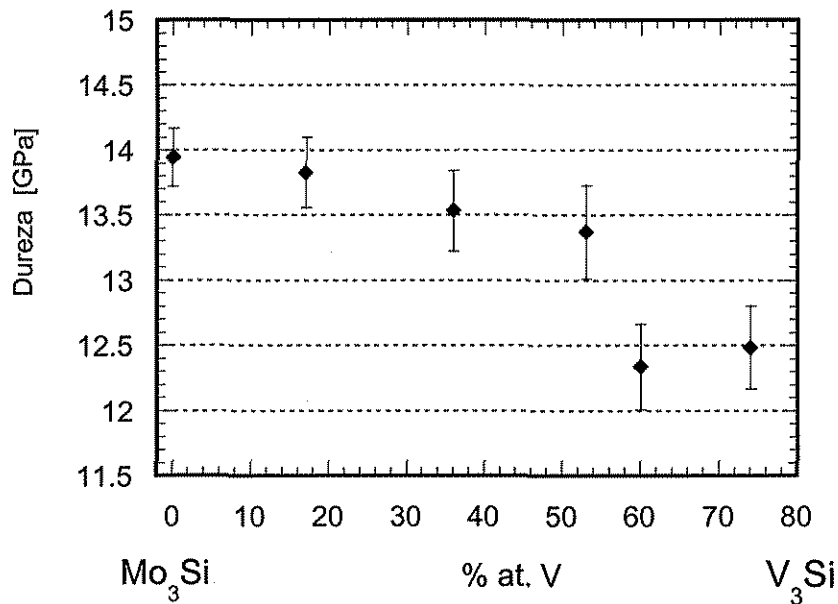


Figura 3.2.10 Microdureza vs. concentración de V.

En la figura 3.2.10 se observa la disminución de la dureza a medida que se incrementa el contenido de V. En un principio los valores decrecen uniformemente hasta un valor aproximado de 53 % at V que es donde se presenta una caída en los valores de dureza de aproximadamente 12.3 GPa. El dato que se obtuvo de la concentración de 60 % at.V, probablemente es causado por la generación de grietas en/o por debajo de la superficie de la muestra.

### 3.2.4 Estudio de Aleaciones con adición de Nb.

Dentro de la búsqueda de elementos con mayor potencial para mejorar las propiedades mecánicas del  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , se seleccionó el adicionar en base al diagrama de fases ternario el cual es mostrado en la figura 3.2.11, cantidades de Nb hasta un límite de 20% at., con la finalidad de mantener la solubilidad con el  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , esto es, substituyendo átomos de Mo por átomos de Nb,  $(\text{Mo,Nb})_3\text{Si}$ .

Las aleaciones fueron producidas por el método de fundición por arco, y entonces recocidas a  $1600^\circ\text{C}/24\text{horas}/\text{vacío}$ . Las composiciones seleccionadas con adiciones de Nb se describieron en el párrafo del procedimiento experimental.

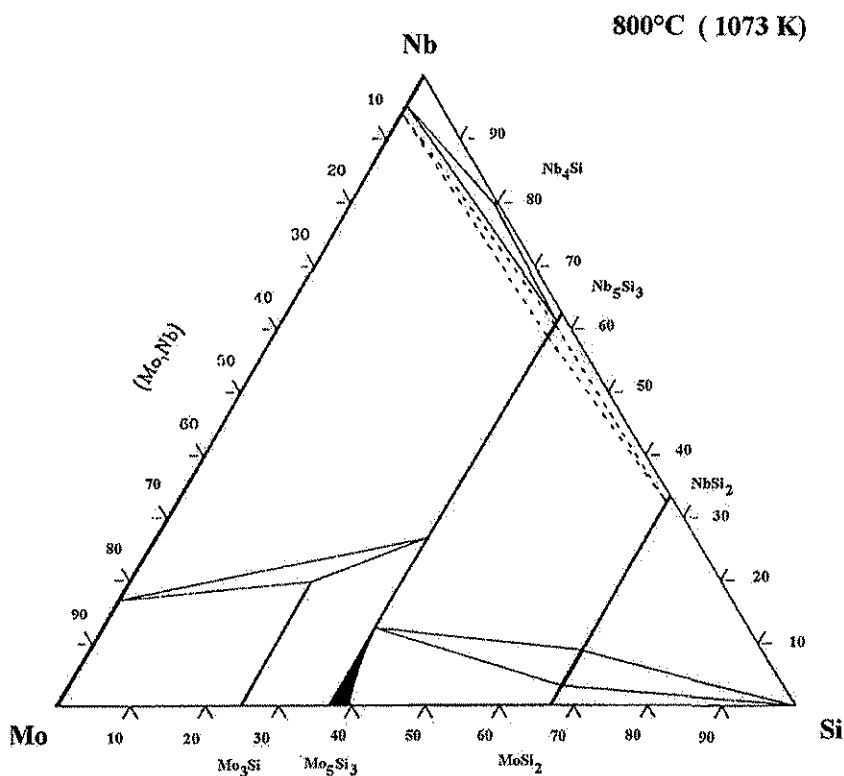


Figura 3.2.11 Diagrama de fases ternario Mo-Si-Nb [7].

La figura 3.2.11 presenta el diagrama de fases ternario Mo-Si-Nb, en donde se observa que el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  también se encuentra en una composición lineal, admitiendo un límite de 20% at. de Nb en su estructura, sin cambiar su estado monofásico.

Por otra parte el compuesto binario  $\text{Nb}_3\text{Si}$ , no está claramente definido en la literatura, es decir, su estructura cristalina no ha sido definida entre A15 ó L12 pues su temperatura de formación se encuentra entre  $1783$  y  $1953^\circ\text{C}$  [1], por lo que a temperatura ambiente este compuesto no se puede formar.

La caracterización metalográfica de estas aleaciones mostró que la microestructura obtenida para las diferentes concentraciones de Nb en el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  es bastante cercana a la monofase. Las aleaciones fueron recocidas a  $1600^\circ\text{C}/24\text{horas}/\text{vacío}$ .

La figura 3.2.12a, 3.2.12 b, 3.2.12c y 3.2.12d presentan las microestructuras de las aleaciones con 5, 10, 15 y 20 % at. Nb respectivamente.

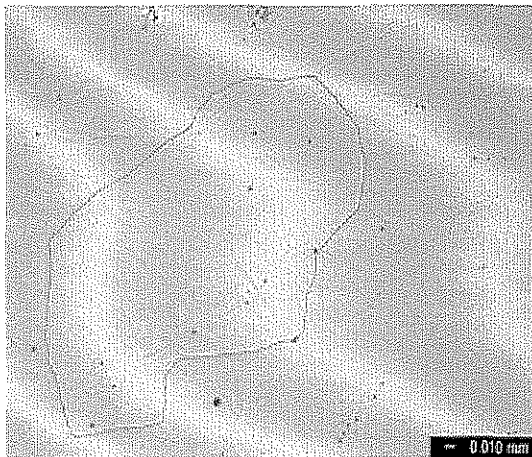


Figura 3.2.12a Aleación con 5 % at.Nb

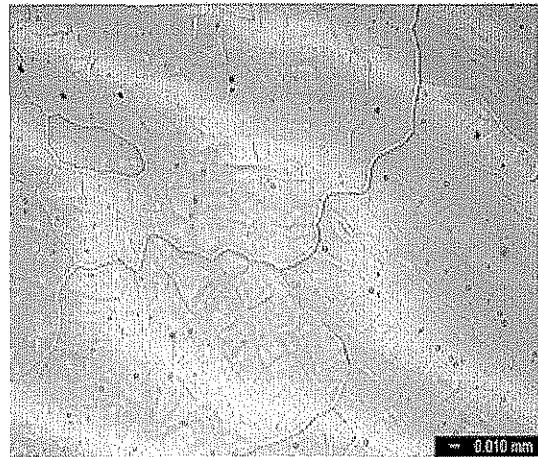


Figura 3.2.12b. Aleación con 10 % at. Nb

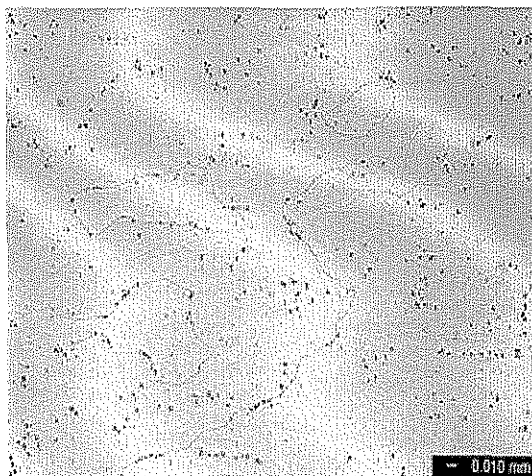


Figura 3.2.12c Aleación con 15 % at.Nb

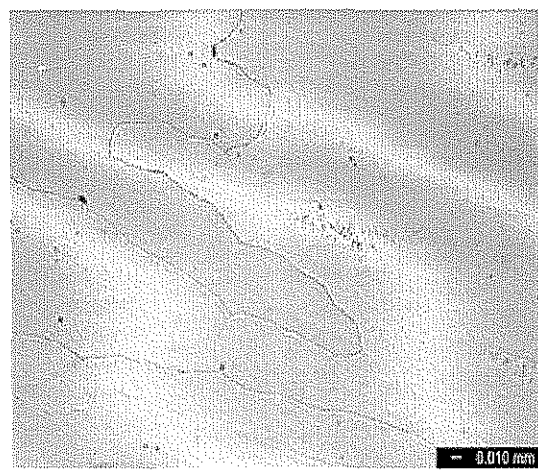


Figura 3.2.12d. Aleación con 20 % at. Nb

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Las microestructuras presentadas en las figuras 3.2.12a - 3.2.12d, muestran que efectivamente el Nb disuelve en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  sin producir una segunda fase sobre la estructura, solamente es notorio en la figura 3.2.12c, que esta aleación, presentó una generación de porosidad en la superficie la cual es menor al 2% en volumen.

Una vez obtenidas las aleaciones con diferentes concentraciones de Nb, se realizó un análisis por difracción de rayos X para identificar las posibles fases presentes en la aleación.

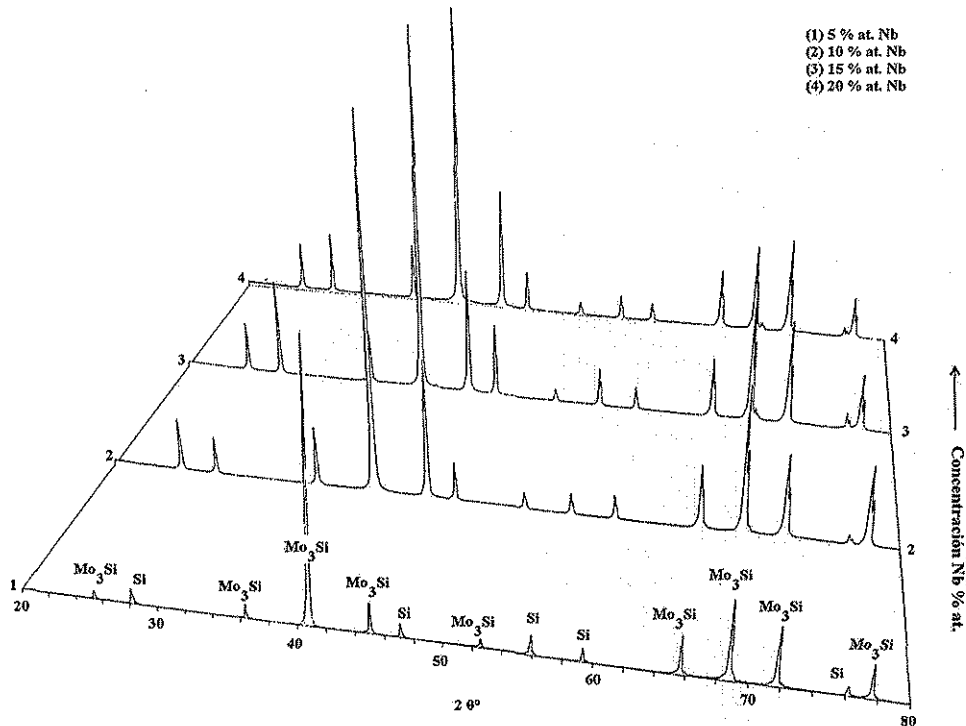


Figura 3.2.13. Patrones de difracción por rayos X de las muestras recocidas con diferentes contenido de Nb.

La figura 3.2.13 presenta los resultados de los ensayos por difracción de rayos X, los cuales respaldan la observación metalográfica realizadas a partir de las microestructuras obtenidas en las aleaciones con adiciones de Nb en donde no se aprecia la existencia de una segunda fase. Obviamente no se excluye la posibilidad de que alguna segunda fase exista, sin embargo, en caso de que existiera sería muy pequeña la cantidad formada.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Usando los resultados obtenidos del estudio de rayos X, se tomaron estos patrones de difracción para realizar la evaluación del efecto de la dicción de Nb sobre la estructura cristalina A15 hasta un contenido de 20 %at. La figura 3.2.14 presenta la grafica del parámetro de red en función de la concentración de Nb.

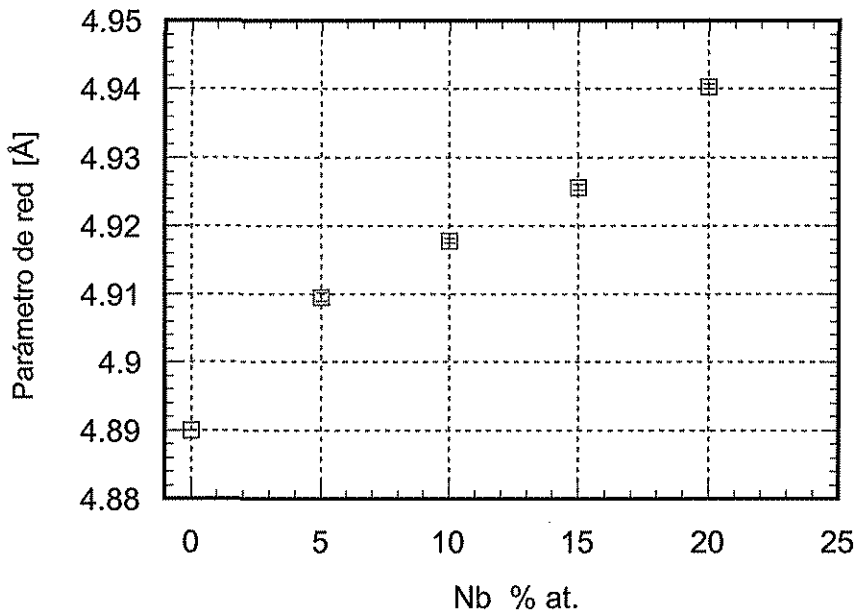


Figura 3.2.14 Parámetro de red  $\text{Mo}_3\text{Si}$  vs. concentración de Nb

Analizando la grafica presentada en la figura 3.2.14 se observa un incremento bastante considerable de aproximadamente  $0.05 \text{ \AA}$  sobre la celda unitaria del  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , considerando que el radio atómico del Nb es de  $1.44 \text{ \AA}$  y que el Mo es de  $1.37 \text{ \AA}$ , tal incremento era esperado en este caso, al substituir átomos de Mo por átomos de Nb, el cual es introducido en la aleación en solución sólida.

Una vez concluido el estudio del efecto del Nb sobre el parámetro de red en la celda unitaria de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , se consideró necesario el realizar una evaluación más detallada de las propiedades mecánicas de la aleación en ensayos de microdureza a temperatura ambiente para observar el efecto en el reforzamiento de la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , además se consideró como una buena opción el realizar la evaluación de las aleaciones en alta temperatura en pruebas de compresión, y en pruebas de difusión. Estos experimentos se proponen a partir de la observación del efecto bastante significativo del Nb en  $\text{Mo}_3\text{Si}$  anteriormente observada.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.2.4.1 Microdureza

Después de haber recocido las aleaciones se procedió a tomar una parte de la muestra para ser evaluada metalográficamente, Las muestras se sometieron a ensayo de microdureza con una carga de 200 g, con 15 segundos de penetración.

La figura 3.2.15 presenta los resultados de las pruebas realizadas de microdureza.

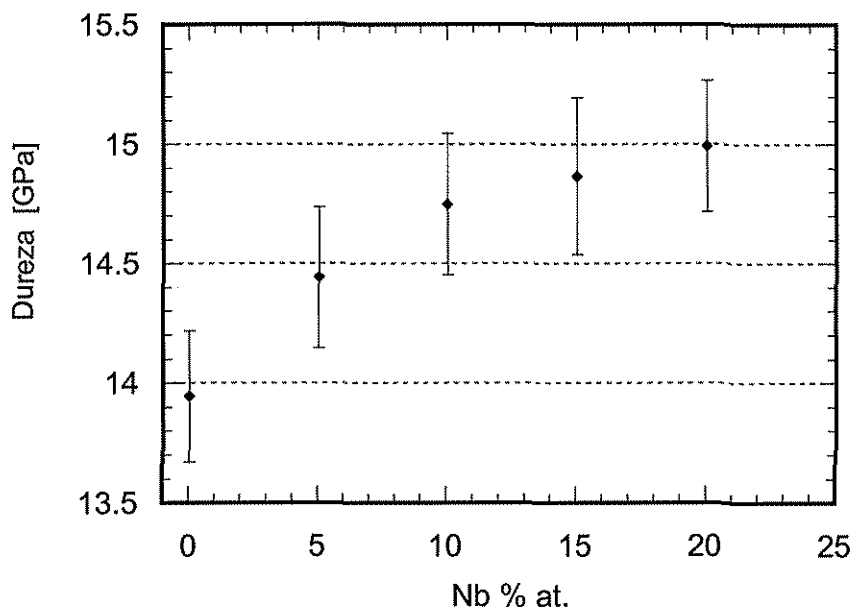


Figura 3.2.15. Grafica de Microdureza vs. concentración de Nb

En la figura 3.2.15 se observa como la dureza aumenta a medida que el contenido de Nb es incrementado. Sin tomar en cuenta el error experimental para todos los ensayos de dureza de la aleaciones que es de aproximadamente 0.2 GPa, el valor de dureza en el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  se ve aumentado en 1.2 GPa, es decir, el Nb dentro de la red cristalina del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  refuerza la estructura considerablemente, probablemente debido a que el Nb frena la evolución de sistemas de dislocaciones en la matriz..

La adición de este elemento fue bastante benéfica en cuanto al reforzamiento de la estructura cristalina del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  a temperatura ambiente. Hasta este punto la hipótesis que se planteó, específicamente para este elemento es confirmada. Una vez concluido el estudio del efecto del Nb en solución sólida en la estructura A15 a temperatura ambiente, el siguiente paso fue evaluar el efecto del Nb al realizar pruebas mecánicas sobre el material a alta temperatura.

### 3.2.4.2 Pruebas de Compresión

Los ensayos de compresión fueron llevados a cabo sobre las cuatro diferentes concentraciones de Nb, la máquina que se utilizó fue una Instron series 4501 en este caso no fue necesario ningún tipo especial de acabado sobre la superficie, las probetas se colocaron entre placas de Carburo de Si (SiC) y se aplicó una película de Nitruro de Boro como lubricante. La temperatura de operación fue de 1400°C y 1300°C, con flujo constante de argón, la velocidad de compresión del cabezal fue de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  s $^{-1}$ .

La figura 3.2.16 presenta las curva esfuerzo-deformación ingenieriles de los especímenes comprimidos a una velocidad de deformación inicial de  $10^{-5}$  s $^{-1}$ .

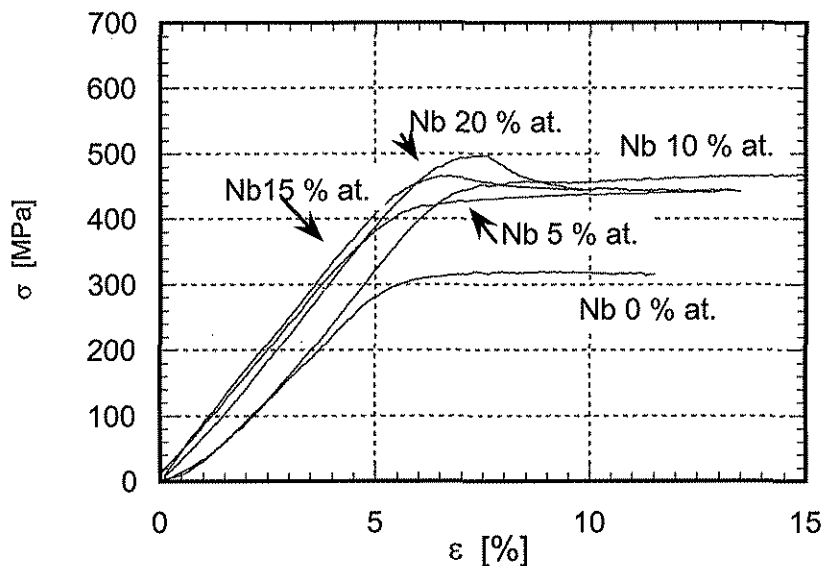


Figura 3.2.16 Gráfica Esfuerzo-Deformación ingenieril a 1400°C, a  $10^{-5}$  s $^{-1}$ .

En la figura 3.2.16 se observa el incremento en la resistencia de los especímenes con las cuatro diferentes concentraciones de Nb, en comparación con la muestra sin ninguna adición de Nb. Aunque la zona del esfuerzo constante es similar en valor para las cuatro diferentes concentraciones, es importante centrar la atención en la zona de la variación en el esfuerzo a la cedencia de las aleaciones. Básicamente las curvas presentan una tendencia normal a la deformación al aplicar el esfuerzo, esto es, no existe ninguna deformación provocada por algún macroagrietamiento generado en el proceso de compresión, ya que la velocidad de deformación fue muy lenta (aproximadamente 4hr/ensayo). Uno de los mecanismos operantes en la prueba es el de generación de dislocaciones hasta el límite de cedencia y la subsecuente aniquilación y formación de nuevas dislocaciones a un esfuerzo constante.



Del análisis de las curvas obtenidas en la grafica anterior se observa un incremento de 260 MPa aproximadamente entre la aleación con 20 %at. Nb y la muestra monofásica de Mo<sub>3</sub>Si. Las curvas mostraron una deformación en promedio de más de 15 %.

A partir de la grafica en la figura 3.2.16, se calculó el esfuerzo a la cedencia a partir del 0.2% de la deformación, para cada curva, los resultados son graficados en la figura 3.2.17

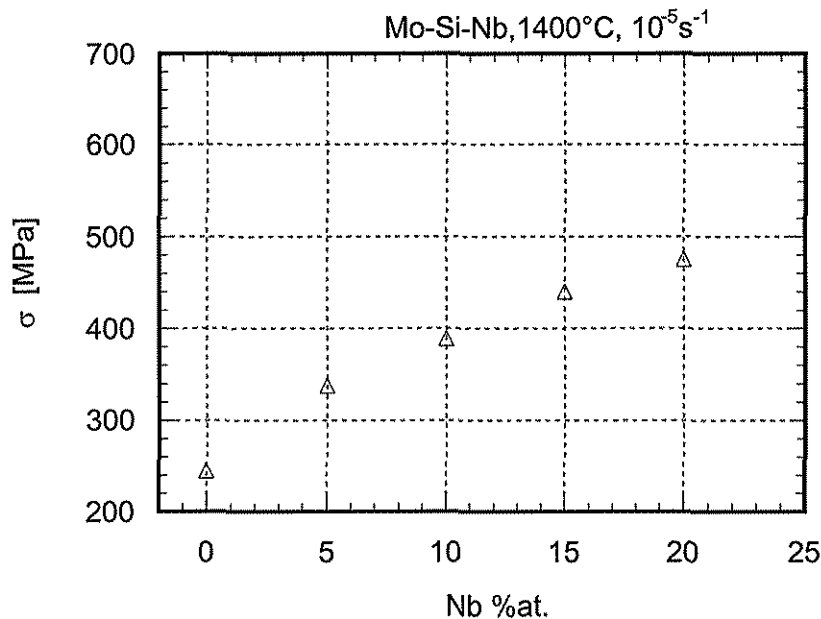


Figura 3.2.17 Gráfica de esfuerzo(0.2% deformación) vs. concentración de Nb.

En la figura 3.2.17 observa con mayor claridad el efecto de la adición de Nb a la celda unitaria del Mo<sub>3</sub>Si a elevada temperatura. La diferencia entre el espécimen con 0 % at.Nb y 5 % at. de Nb es de aproximadamente 100 MPa, sin embargo un incremento casi constante de aproximadamente 40 MPa es producido para las aleaciones con 5, 10, 15, y 20 % at. Nb adicionado en la aleación.

A mayor concentración de Nb, mayor cantidad de átomos de Mo son reemplazados, y se genera un reforzamiento en la matriz de Mo<sub>3</sub>Si, una posible explicación es que la adición de átomos de Nb a la celda unitaria del Mo<sub>3</sub>Si, debido a que es un átomo mucho más grande que el Mo, inhibe el movimiento de dislocaciones en la red cristalina, lo que produce un mayor numero de apilamiento de dislocaciones, resultando en un incremento en el esfuerzo necesario para romper esta energía generada y permitir el flujo de estas dislocaciones.

De la figura 3.2.17 se concluye que la adición de Nb resultó bastante favorable en pruebas de compresión a elevada temperatura a una velocidad de compresión lenta, al no disminuir considerablemente su resistencia en comparación con el Mo<sub>3</sub>Si monofásico.

Después de concluir el estudio de compresión con la velocidad inicial de compresión de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a  $1400^\circ\text{C}$ , se realizaron las mismas pruebas variando la temperatura a  $1300^\circ\text{C}$  y manteniendo constante la velocidad inicial de compresión.

Las gráficas de las curvas esfuerzo-deformación ingenieriles obtenidas a partir de estos ensayos, se presentan en la figura 3.2.18.

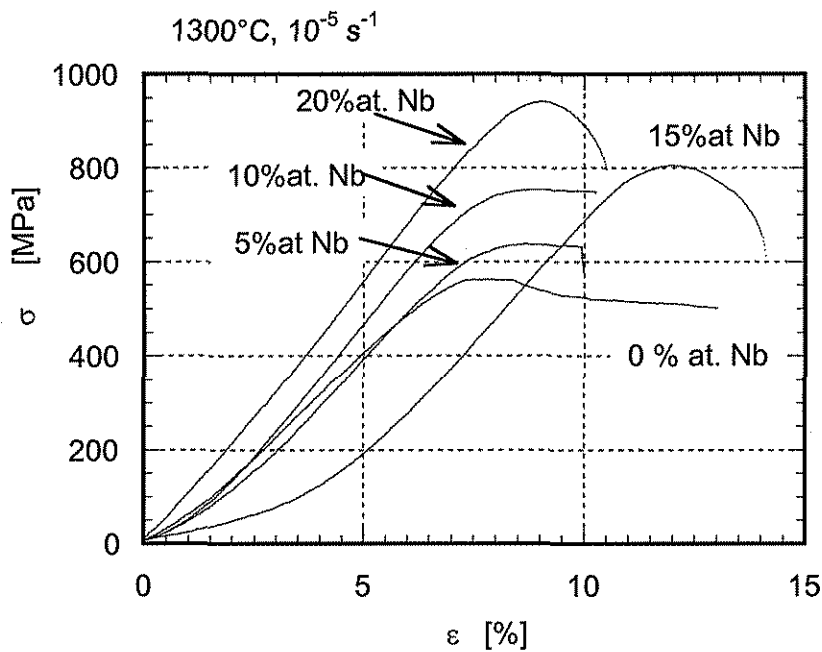


Figura 3.2.18 Gráfica de esfuerzo-deformación ingenieril a  $1300^\circ\text{C}$  para las diferentes concentraciones de Nb.

Las gráficas de las curvas del ensayo de compresión a  $1300^\circ\text{C}$ , presentan un incremento en el valor del esfuerzo mucho más notorio en comparación con las gráficas comprimidas a  $1400^\circ\text{C}$ . Sin embargo, entre cada una de ellas se observa una clara diferencia, especialmente para las concentraciones de Nb a 15 % at y 20 % at. en donde las curvas alcanzan un máximo en el esfuerzo, para después mostrar una caída en la carga aplicada sin recuperación alguna, esto es, los especímenes fallaron catastróficamente.

Después de una observación realizada sobre la superficie de fractura de los especímenes, se detectó un modo de fractura frágil. Los especímenes con 5 y 10 % at. Nb, presentaron un incremento constante en la deformación, aunque también cercano al 10 % de la deformación, estos especímenes se fracturaron.

La susceptibilidad de estas aleaciones a la variación de la temperatura se ve reflejada en estas gráficas, al compararlas con las aleaciones comprimidas a  $1400^\circ\text{C}$ , principalmente presentando un incremento en el esfuerzo obtenido a  $1300^\circ\text{C}$ .

A partir de las gráficas de la figura 3.2.18 se calcularon la resistencia a la cedencia al 0.2 % de la deformación. La figura 3.2.19 presenta los valores obtenidos en función de la concentración de Nb.

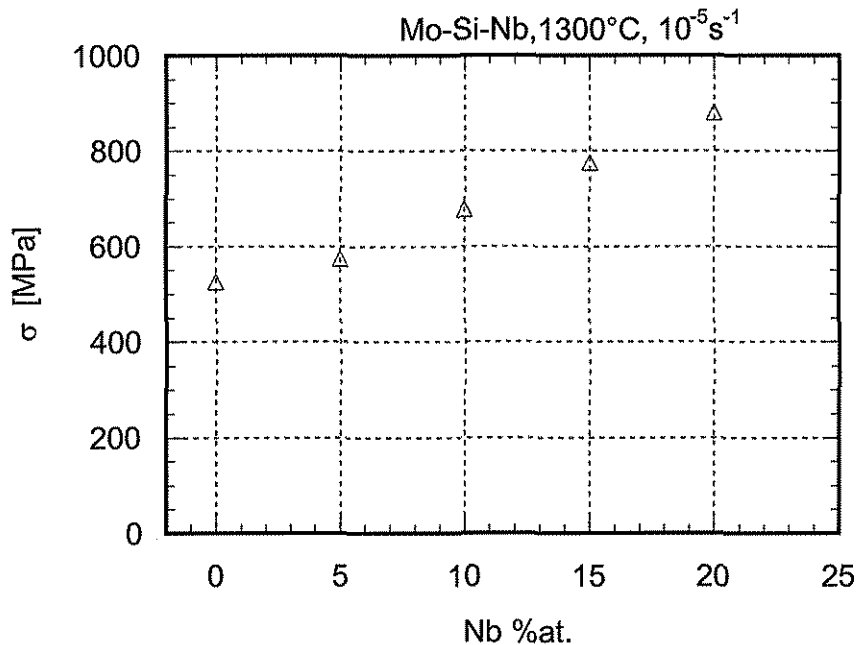


Figura 3.2.19 Gráfica del esfuerzo a la cedencia vs. concentración de Nb.

En la figura 3.2.19 se observa que el esfuerzo a la cedencia se ve incrementado sustancialmente por la adición de Nb, al ser comprimidos estos especímenes a esta temperatura de 1300°C, sin embargo, se puede observar que el incremento en la resistencia a la cedencia en las aleaciones al adicionar 5% at. Nb, en este caso no es muy grande la diferencia. En cambio entre las aleaciones con adiciones de 5, 10, 15, 20 %at Nb adicionado, la resistencia de la aleación aumenta aproximadamente en 90 MPa, y 60 MPa con respecto de la muestra con 0% at. Nb, lo que es un aumento bastante significativo, ya que de los resultados al utilizar 1400°C en pruebas de compresión, el aumento fue de solamente 40 MPa.

El incremento en la resistencia de las aleaciones en estos experimentos, se atribuye al igual que en los experimentos a 1400°C, a la escasa producción de dislocaciones móviles, solo que en este caso es mucho menor la posibilidad de producir esta movilidad de dislocaciones debido a la reducción en la temperatura, esto es, las dislocaciones no adquieren la suficiente energía para romper el estado de apilamiento en que se encuentran fácilmente, por eso es que se requiere de mayor esfuerzo aplicado para proporcionar esta movilidad en las dislocaciones.

Con la finalidad de calcular el exponente del esfuerzo operante para esta serie de experimentos se realizaron pruebas variando la velocidad de compresión en el espécimen durante la prueba y así obtener una variación en el esfuerzo manteniendo constante la temperatura a partir de la siguiente relación:

$$\dot{\epsilon} = A^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n$$

$$\dot{\epsilon}_1 = B\sigma_1^n$$

$$\dot{\epsilon}_2 = B\sigma_2^n$$

$$\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^n$$

$$\log \frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} = n \log \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)$$

$$n = \frac{\log \left(\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2}\right)}{\log \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)} \quad (a)$$

donde :

n = exponente del esfuerzo

$\sigma_1$  y  $\sigma_2$  = esfuerzo al 0.2% de la deformación de la primer y segunda velocidad de compresión respectivamente.

$\dot{\epsilon}_1$  y  $\dot{\epsilon}_2$  = velocidades de compresión del cabezal.

La figura 3.2.20 presenta la gráfica esfuerzo-deformación para la aleación con 5% at. Nb comprimida a 1400°C utilizando una velocidad inicial de compresión de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , seguido de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

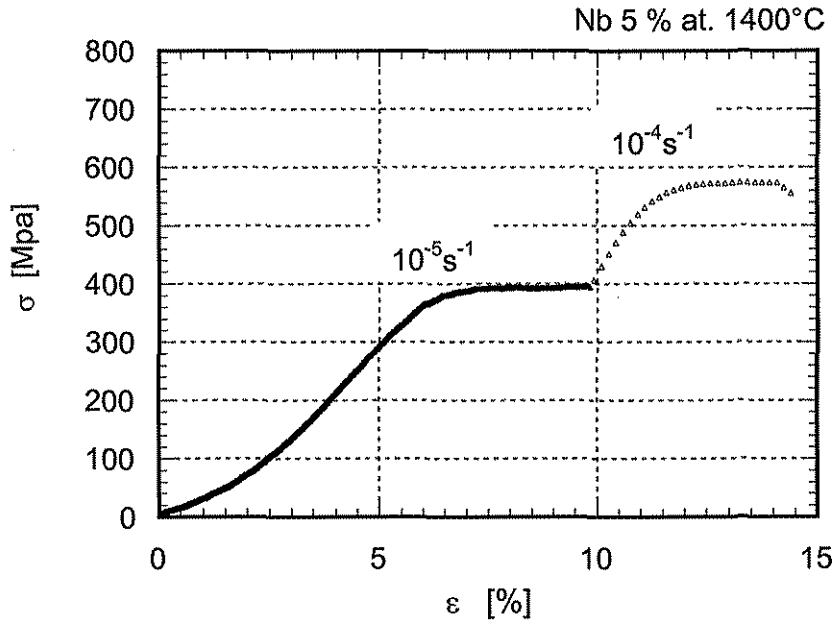


Figura 3.2.20 Gráfica del flujo del esfuerzo para la aleación con 5 % at. Nb a 1400°C.

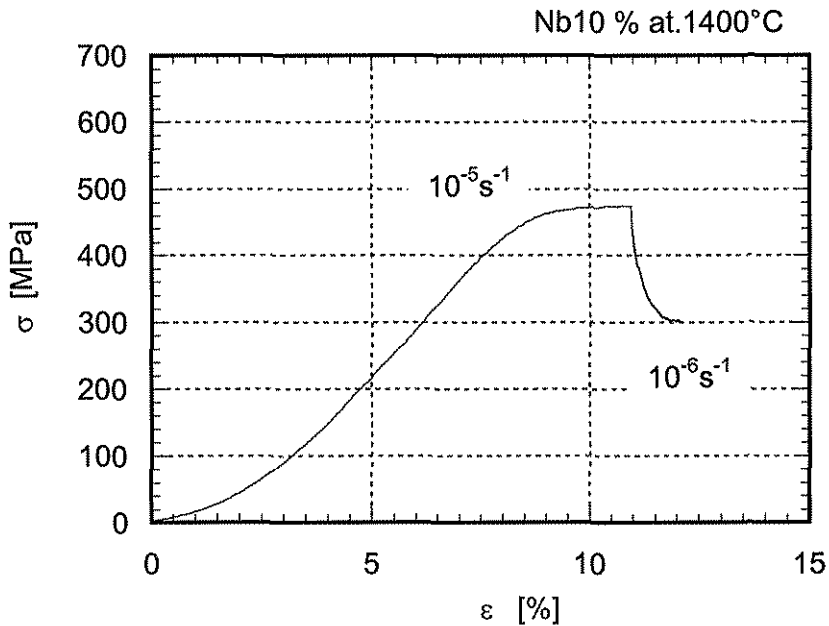


Figura 3.2.21 Gráfica del flujo del esfuerzo para la aleación con 10 % at. Nb a 1400°C.

A partir de la gráfica de la figura 3.2.20, se obtuvo que el esfuerzo  $\sigma_1=394$  MPa y el esfuerzo  $\sigma_2= 576$  MPa para  $10^{-5}\text{s}^{-1}$  y  $10^{-4}\text{s}^{-1}$  respectivamente, aplicando la ecuación (a), se determinó el exponente del esfuerzo, para este caso fue  $n = 6.06$ .

Para el caso de la figura 3.2.22, en donde se presenta el flujo del esfuerzo en la curva esfuerzo-deformación ingenieril para la aleación con un contenido de 10 %at. Nb comprimida a  $1400^\circ\text{C}$ , se obtuvo que el esfuerzo  $\sigma_1 = 478$  MPa y el esfuerzo  $\sigma_2 = 576$  MPa para  $10^{-5}\text{s}^{-1}$  y  $10^{-6}\text{s}^{-1}$  respectivamente, aplicando la ecuación (a), se determinó el exponente del esfuerzo, para este caso fue  $n = 4.94$ .

Se realizaron los cambios de velocidad inicial de compresión en los ensayos de compresión en un rango de  $10^{-4}\text{s}^{-1}$ ,  $10^{-5}\text{s}^{-1}$  y  $10^{-6}\text{s}^{-1}$ , sin embargo se trató de utilizar una velocidad de compresión mayor en el rango de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ , pero desafortunadamente la celda de carga esta calibrada para un rango de 5 kN.

Dado que el exponente del esfuerzo define la sensibilidad de la variación del esfuerzo en el proceso de compresión a una determinada temperatura por un periodo de tiempo prolongado en nuestros experimentos, el valor obtenido de  $n= 5$  y  $n= 6$  aproximadamente, se explica mediante el modelo de Weertman [5], en donde dice que las dislocaciones son producidas por fuentes en planos paralelos, separados entre ellos una distancia  $d$ , y sus bordes son mutuamente atrapados, formando multipolos. Cuando las dislocaciones al frente se eliminan moviéndose hacia delante una distancia de medio plano  $d/2$ , los conjuntos de dislocaciones pueden entonces moverse sobre una distancia a la próxima dislocación, emitiéndose así otro ciclo de dislocaciones. Generalmente cuando esto sucede, el valor de  $n$  se encuentra alrededor de 4.5, sin embargo, se pueden obtener valores tan altos como  $n = 6$  cuando se forman apilamiento de dislocaciones contra los subgranos que es precisamente el caso que se suscitó en estas aleaciones con adiciones de Nb.

### 3.2.4.3 Difusión

Los ensayos de difusión fueron descritos previamente en el párrafo del procedimiento experimental. El objetivo de estos experimentos es determinar si el incremento obtenido en los ensayos de compresión realizados al adicionar diferentes concentraciones de Nb, es debido a algún fenómeno difusivo en la aleación. Por tal motivo se procedió a realizar los cálculos del coeficiente de difusión para encontrar el mecanismo operante en el refuerzo de la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

En experimentos reales el valor del coeficiente de difusión  $D$  puede y debe variar, para una composición dada en un tiempo determinado, debido a cambios en temperatura. Este puede cambiar también con la composición, y como existe un gradiente en la concentración, esto significa que  $D$  cambia respecto de una posición a lo largo de la muestra. En este último caso,  $D = D(x)$  y entonces la segunda ley de Fick puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{a})$$

La ecuación utilizada para calcular el coeficiente de difusión es la ecuación obtenida a partir del análisis de Boltzmann-Matano [6], el cual proporciona la solución al coeficiente de difusión  $D(c)$  a partir de una grafica experimental  $c(x)$ , iniciando con la transformación de la ecuación de la segunda ley de Fick, el desarrollo para la realización del calculo del coeficiente de difusión se encuentra en la literatura [6], sin embargo, con fines de seguimiento de visualización experimental, el proceso se desarrolla a continuación. Tomando las condiciones iniciales en términos de una variable  $u=x/t$ , en donde  $c$  es una función solamente de  $u$  y entonces la ecuación de la segunda ley de Fick puede ser transformada en una ecuación diferencial ordinara.

Usando al definición de  $u$ , se tiene:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dc}{du} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{x}{t^{3/2}} \frac{dc}{du}$$

y

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{du} \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{t^{3/2}} \frac{dc}{du}$$

substituyendo en la ecuación se obtiene:

$$\frac{-u}{2} \frac{dc}{du} = \frac{d}{du} \left( D \frac{dc}{du} \right) \quad (1)$$

Considerando una pareja con difusión infinita el cual puede ser descrita con las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} c &= c_0 \text{ para } x < 0, \text{ en } t = 0 \\ c &= 0 \text{ para } x > 0, \text{ en } t = 0 \end{aligned}$$

Cuando  $x = 0$  es excluida a  $t = 0$  y la concentración original no es una función de la distancia tomada de la discontinuidad a  $x = 0$ , entonces las condiciones iniciales pueden ser expresadas en términos de  $u$  solamente como:

$$\begin{aligned} c &= c_0 \text{ para } u < 0, \text{ en } t = -\infty \\ c &= 0 \text{ para } u > 0, \text{ en } t = \infty \end{aligned}$$

Debido a que la ecuación (1) contiene solamente diferenciales totales, se puede cancelar  $1/du$  de cada lado e integrar entre  $c = 0$  y  $c = c'$ , donde  $c'$  es cualquier concentración  $0 < c' < c_0$ .

$$\frac{-1}{2} \int_{c=0}^{c=c'} u dc = \left[ D \frac{dc}{du} \right]_{c=0}^{c=c'} \quad (2)$$

el dato de  $c(x)$  es siempre en algún tiempo fijo, entonces substituyendo por  $u$  se tiene:

$$\frac{-1}{2} \int_0^{c'} x dc = Dt \left[ \frac{dc}{dx} \right]_{c=0}^{c=c'} = Dt \left( \frac{dc}{dx} \right)_{c=c'} \quad (3)$$

La ultima equivalencia en la ecuación (2) proviene del hecho de que en este sistema infinito  $dc/dx = 0$  en  $c = 0$ . Del hecho adicional que  $dc/dx = 0$  a  $c = c_0$ , se tiene la condición:

$$\int_0^{c_0} x dc = 0$$



Entonces la ecuación (3) define el plano en el cual  $x = 0$ . Con esta definición de  $x$ ,  $D(c')$  puede ser obtenida mediante la integración y diferenciación gráfica de  $c(x)$  usando la ecuación siguiente:

$$D(c') = \frac{-1}{2t} \left( \frac{dx}{dc} \right)_{c'} \int_0^{c'} x dc \quad (4)$$

en donde:

- t = tiempo de permanencia dentro del horno.
- c = concentración
- c' = concentración requerida en la gráfica de difusión.
- x = ancho de la zona de difusión.

Después de haber realizado las evaluaciones de los perfiles de difusión de las parejas de especímenes utilizados para estos ensayos de difusión evaluando las concentraciones de Nb en la zona de interdifusión, estos resultados se graficaron tomando la concentración de Nb en función de la profundidad.

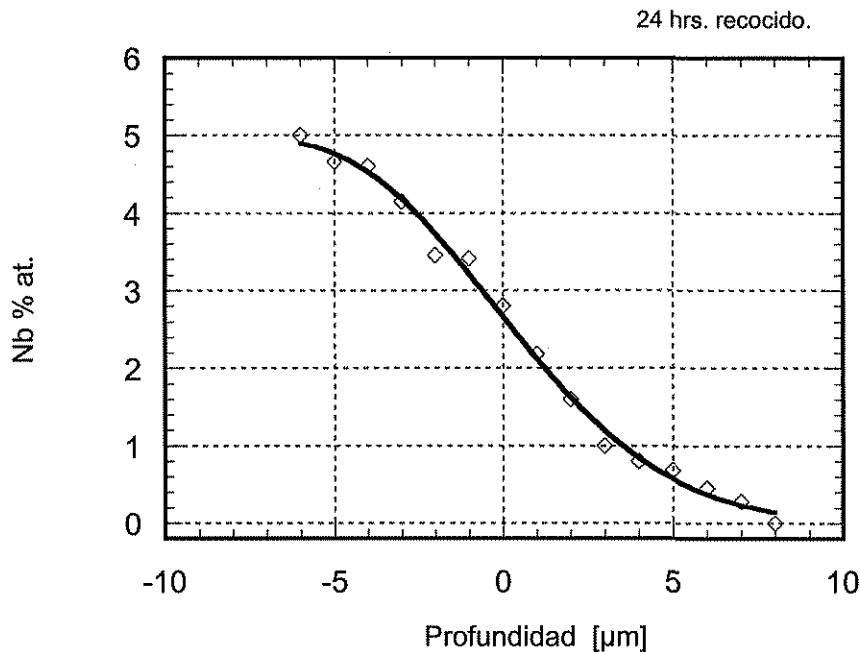


Figura 3.2.22 Perfil de difusión de Nb, con 24 horas de recocido para el espécimen con 5 % at. Nb.

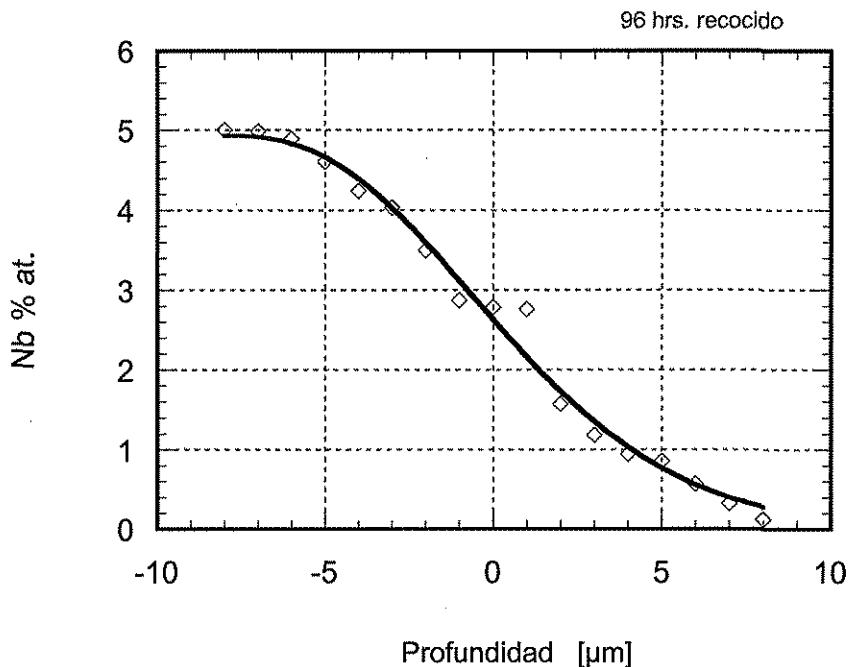


Figura 3.2.23 Perfil de difusión de Nb, con 96 horas de recocido para el espécimen con 5 % at. Nb.

Las figuras 3.2.22 y 3.2.23 presentan el perfil de difusión para los especímenes con 5 % at de Nb, y 20 % at. Nb, recocido por 24 y 96 horas respectivamente.

La gráfica obtenida a partir del ensayo de difusión con 5 %at. Nb tratado térmicamente por 24 horas, presenta que el rango de penetración de Nb se encuentra aproximadamente en un límite de 7 μm, en donde la concentración de Nb va disminuyendo a medida que se aproxima a la interfase de unión de los especímenes, por otro lado, el espécimen con la misma concentración de Nb, tratado térmicamente a 96 horas, presenta una difusión de Nb en Mo<sub>3</sub>Si de aproximadamente 8-9 μm. de profundidad, la pendiente de esta curva se observa menos inclinada en comparación con el espécimen tratado térmicamente por 24 horas. Para asignar una curva que describa el comportamiento de la gráfica, para tener una línea de referencia para realizar los cálculos del coeficiente de difusión, esta línea se describe mediante la siguiente ecuación :

$$m1 * \exp(-m2 * (\log(m0 + \text{profundidad})^{m3})); m1 = \text{concentración Nb}; m2 = 1; m3 = 1$$

en donde los valores de m, corresponden a las pendientes para cada uno de los puntos.

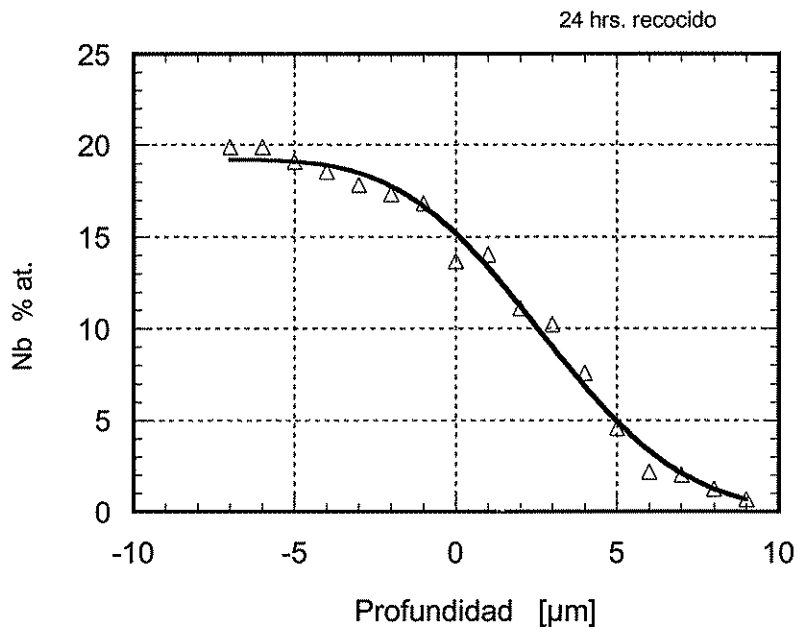


Figura 3.2.24 Perfil de difusión de Nb, con 24 horas de recocido para el espécimen con 20 % at. Nb.

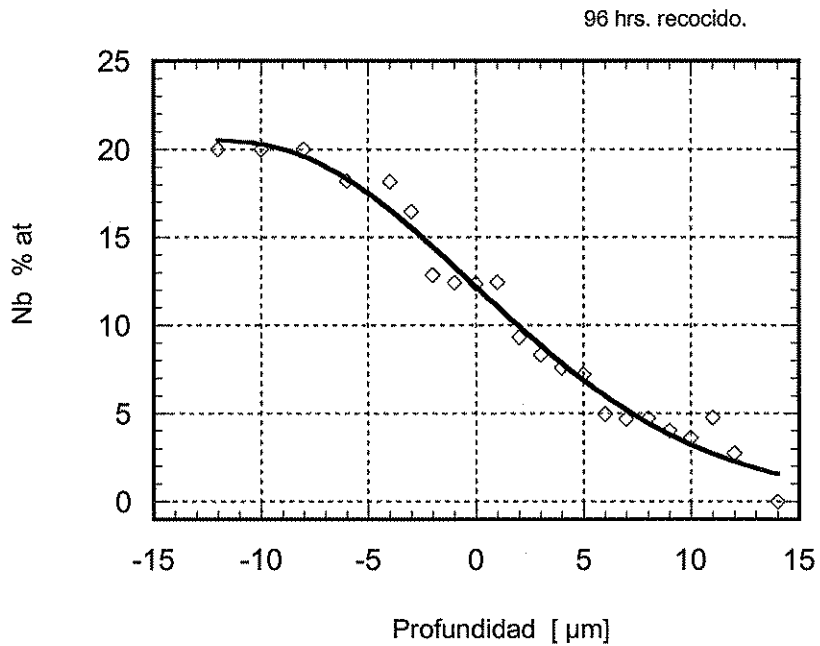


Figura 3.2.25 Perfil de difusión de Nb, con 96 horas de recocido para el espécimen con 20 % at. Nb.

Las figuras 3.2.24 y 3.2.25 presentan el perfil de difusión para los especímenes con una concentración de 20 % at. Nb tratados térmicamente a 24 y 96 horas respectivamente.

Para los especímenes tratados térmicamente a 24 horas, la máxima penetración obtenida fue de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ , mientras que para el espécimen tratado a 96 horas la profundidad de penetración observada es de aproximadamente 14  $\mu\text{m}$ .

De los cuatro perfiles de difusión analizados, se observa que la difusión del Nb en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  esta en función de la concentración y tiempo de tratamiento térmico.

El mecanismo operante propuesto para estos ensayos realizados es el mecanismo por generación de vacancias [6], en el cual se establece que al incrementar la temperatura, una gran cantidad de vacancias térmica son generadas en la muestra, de tal modo que átomos de Nb adyacentes a posiciones vacías en la celda unitaria del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  pasan a ocupar estos sitios, dejando atrás un espacio vacío el cual será ocupado posteriormente por el átomo anterior a este átomo que ocupó la vacancia.

La tabla 3.2.3 presenta los datos obtenidos a partir del cálculo del coeficiente de difusión para estos ensayos obtenidos a partir de la ecuación (4) aplicada sobre las gráficas obtenidas de los ensayos experimentales de difusión, así como un resumen de la profundidad difundida del Nb hacia el  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . El coeficiente de difusión para los especímenes con 20 %at. Nb fue evaluado a una concentración  $c'=10\%$  at.Nb y para las muestras con 5 % at. c' fue evaluado en 2.5 % at.Nb. Los extremos de las graficas fueron ignorados debido a la incertidumbre del punto exacto en donde la difusión termina.

Especimen	Profundidad difundida [ $\mu\text{m}$ .]	Coeficiente de difusión [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]	Tiempo de tratamiento térmico [hrs.]
$\text{Mo}_3\text{Si}$ -5% at. Nb	7	$7.5 \times 10^{-17}$	24
$\text{Mo}_3\text{Si}$ -5% at. Nb	10	$2.0 \times 10^{-17}$	96
$\text{Mo}_3\text{Si}$ -20% at. Nb	8	$1.3 \times 10^{-16}$	24
$\text{Mo}_3\text{Si}$ - 20% at.Nb	15	$1.1 \times 10^{-16}$	96

Tabla 3.2.3. Datos obtenidos a partir de los ensayos de difusión en las parejas de especímenes entre  $\text{Mo}_3\text{Si}$  con 5 y 20 % at. Nb.

De la tabla 3.2.3 se observa claramente la variación del coeficiente de difusión para estos ensayos, el cual no depende del tiempo de tratamiento térmico, sino que depende de la concentración. Esto es, el Nb difunde más rápidamente en las aleaciones con 20 % at. Nb. Analizando los valores obtenidos se observa que el coeficiente de difusión del Nb en  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , es mayor para las aleaciones con mayor contenido de Nb, por lo que en la pruebas de compresión de las aleaciones con diferente contenido de Nb, el incremento en el esfuerzo obtenido al incrementar el contenido de Nb, esta relacionado con la capacidad de difundir del Nb en la estructura cristalina A15, y siendo un átomo de mayor radio atómico en comparación con el Mo, y estando en solución sólida en la red, la movilidad de las dislocaciones es inhibida, produciendo así un mayor esfuerzo.

## Bibliografia

- 1.- P. Villars and L. D. Calvert. "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases." ASM 1985.
- 2.- D.M. Shah and D.L. Anton , Mater. Sci. Eng A153, 402 1992.
- 3.- S.V. Raj, J.D. Whittenberger, B. Zeumer, G.Sauthoff, Intermetallics 7, pp. 743-755, 1999.
- 4.- T.A. Cruse, J.W. Newkirk, Mater. Sci. Eng. A239-240, pp. 410-418, 1997.
- 5.- J. P. Poirer " Creep of Crystals", Cambridge University Press, N.Y., Book, pp. 109-110, 1990.
- 6.- P. Shewmon, " Diffusion in Solids" TMS Book, pp.34-36, 1989.
- 7.- G. Petzow and G. Effenberg "Handbook of the Ternary Alloy Phase Diagrams", Vol. 8, MSI, 1993.

### 3.3.- Monocristales de $\text{Mo}_3\text{Si}$

Una vez concluido el estudio de las aleaciones policristalinas, en donde se obtuvieron resultados bastante promisorios, tanto en su resistencia mecánica, así como en sus propiedades físicas, el objetivo siguiente es entender y explicar su respuesta al ser sometida a los diferentes ensayos de caracterización aplicados, específicamente de la aleación monofásica de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

En las aleaciones policristalinas que se estudiaron se obtuvieron resultados que dependen de varios factores que están ligados con la información cristalográfica de los granos en conjunto del material, en donde cada uno de ellos tiene características independientes con respecto de los otros granos adyacentes (orientación cristalográfica, tamaño) y que varían en gran manera tan solo al atravesar un límite de grano y que por lo tanto, afectan y/o modifican el comportamiento del material.

Por otra parte, los límites de grano en la aleación monofásica de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  funcionan como barreras que impiden el deslizamiento de los planos produciendo un incremento en la resistencia del material al acumular apilamiento de dislocaciones cuando éstas son móviles, lo cual no sucede en nuestro caso.

Para llevar a cabo la realización de este objetivo planteado, se vió la necesidad de producir cristales únicos (monocristales) de esta aleación, en los cuales se elimina el efecto de los límites de grano, así como las restricciones que se generan al tener granos vecinos, además de eliminar también el efecto de partículas de segunda fase, como se mencionó anteriormente. Concretamente, la razón de realizar un estudio sobre el monocristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  esta basado en los siguientes puntos:

- a) No se afectan las propiedades por influencia de cohesión entre granos
- b) No se ve influenciado el comportamiento del material por la dirección azarosa de otro grano adyacente.
- c) Se puede trabajar con el cristal en una determinada orientación
- d) Se puede determinar los planos de deslizamiento del cristal.

Con los puntos anteriormente descritos, se realizó un estudio de las propiedades mecánicas del compuesto  $\text{Mo}_3\text{Si}$  utilizando monocristales orientados en direcciones específicas.

Sin embargo, el hecho de producir un monocristal de esta aleación presentó una gran dificultad desde el momento del diseño de la aleación como ya se mencionó en el capítulo del procedimiento experimental, de aquí que varios intentos han sido realizados para producir este monocristales y/o solidificaciones direccionales de  $\text{Mo}_3\text{Si}+\text{Mo}_5\text{Si}_3$  utilizando diversas técnicas principalmente utilizando el método de Czochralski, y produciendo este monocristal por fundición de zona flotante [1].

Después de varios intentos realizados utilizando el horno por medio de fundición por vía óptica, combinando los parámetros utilizados en el proceso, se logró finalmente la obtención del monocristal. Una de las dificultades primarias fue el establecer el punto de generación de suficiente energía en la fuente de poder para fundir el material pero sin excederla de manera de no llevarlo al estado líquido y romper la tensión superficial en la

zona de fundición provocando que el material fundido se derramara dentro de la cámara de operación. En contraparte otra dificultad fue mantener la temperatura exacta entre las dos barras en el estado líquido de manera de que no se enfriaran a lo largo del proceso y solidificaran produciendo un desequilibrio en el sistema giratorio y por lo tanto la interrupción del proceso. Finalmente, después de haber encontrado los parámetros adecuados para el proceso en base a experimentación, se realizó el crecimiento del primer monocristal el cual se presenta en la figura 3.3.1.

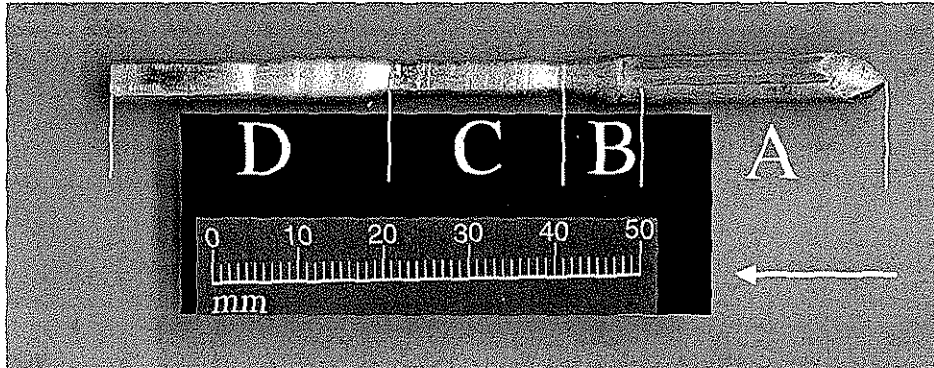


Figura 3.3.1 Monocristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  crecido por fundición de zona flotante por vía óptica.

La zona **C** y **D** representa el monocristal producido para todos los experimentos y ensayos realizados, la dirección de crecimiento fue en  $\langle 102 \rangle$  perpendicular con el plano (102), los siguientes monocristales producidos también fueron crecidos en esta dirección, debido a que se utilizó este primer monocristal en la base para seguir creciendo los siguientes, esto es, la dirección del nuevo monocristal será la misma dirección del cristal utilizado como "semilla".

La zona **A** es la parte en donde se encuentra el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  policristalino, mejor conocido como la base de crecimiento del cristal, es esta zona en donde en los cristales producidos posteriormente se colocó la "semilla" para iniciar el crecimiento del cristal, la velocidad de crecimiento de la zona **A** fue de 5 mm/h. La zona **B** es la región más crítica en el proceso de crecimiento del cristal, es en donde se nuclea un grano único a partir de las dos barras policristalinas en contacto, en la zona de fundición, en el momento de estar girando en sentido contrario entre ellas produciendo una mezcla homogénea. En el momento en que se inicia el movimiento de las barras en el sentido contrario a la flecha en la figura 3.3.1, este grano único nucleado comienza a crecer en esta dirección hasta concluir en la zona **D**.

Posteriormente cuando se produjo la unión entre los especímenes, la velocidad se redujo en la zona **C** a 3 mm/h con respecto de la zona **A**, obteniéndose una reducción en el diámetro del cristal, con este hecho se asegura que no se nuclearon más de un grano y es el que continúa creciendo.

La figura 3.3.2 presenta la micrografía de la zona de transición en donde los granos comienzan a coalescer creciendo hasta formar el grano único. (vista sección longitudinal)

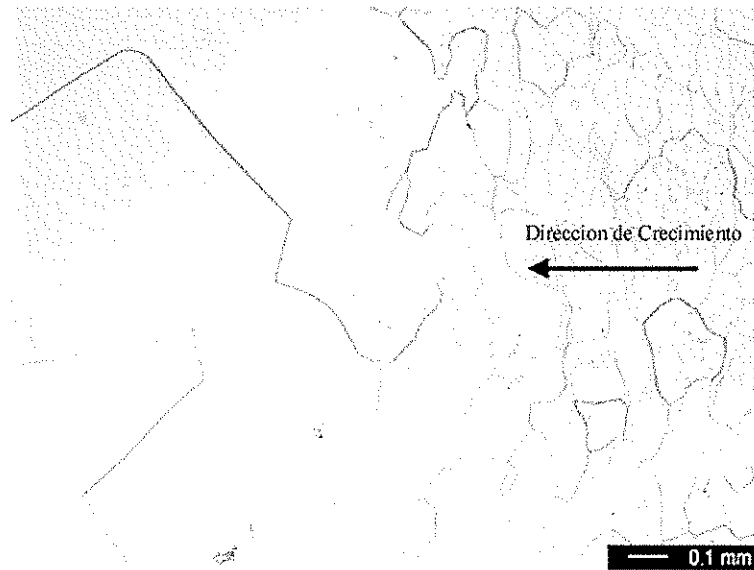


Figura 3.3.2 Zona de transición hacia la nucleación de monocristal.

Una vez asegurado que se está creciendo un grano único, se aumentó la velocidad de crecimiento del cristal hasta igualar la velocidad en la zona **D** (5mm/h) con la zona **A** incrementando el diámetro de cristal. El final de esta zona es en donde se cortó la punta del monocristal al hacer la separación con la barra de aporte. La figura 3.3.3 presenta la superficie del monocristal, en donde se aprecia como se comienza a revertir el crecimiento pasando de monocristal e iniciando la nucleación y crecimiento de granos a medida que empieza la separación entre el monocristal y la barra policristalina de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

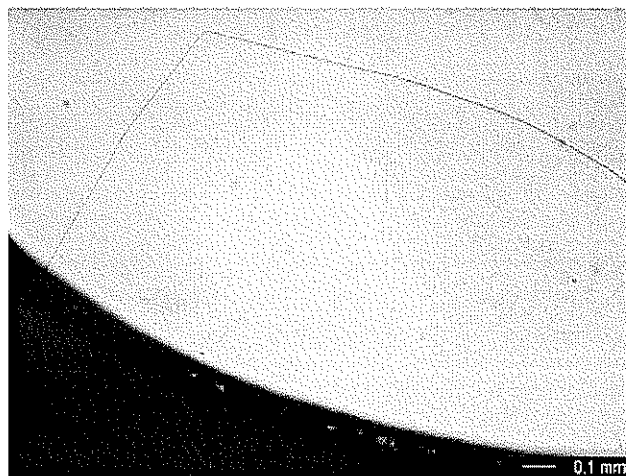


Figura 3.3.3. Sección transversal de la punta del monocristal, zona **D**.



Los cristales crecidos posteriormente en los experimentos subsecuentes, mostraron una gran reproducibilidad en todo el proceso, incluyendo la orientación inicial.

### 3.3.1 Orientación del cristal.

Después de haber obtenido los monocristales, estos se colocaron en la máquina de rayos X para ser determinada su orientación mediante el uso de retrodifracción de Rayos X por la técnica de Laue. El primer cristal producido, resultó haber crecido en la dirección  $\langle 102 \rangle$  (aplicando la técnica que se describió en el capítulo de procedimiento experimental). Se prefirió no realizar la indexación de los patrones para no distorsionar la imagen. El negativo de la imagen del patrón de difracción se presenta en la figura 3.3.4.

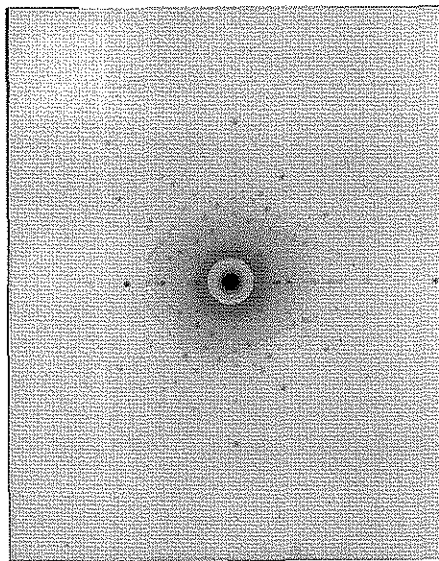


Figura 3.3.4 Patrón de difracción de Laue de la sección transversal del cristal crecido en su orientación original

A partir del patrón de difracción anterior, se obtuvieron los ángulos de rotación para obtener las tres orientaciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  requeridas para cortar los nuevos cristales de acuerdo al procedimiento planteado en el capítulo II.

La tabla 3.1 presenta los valores de los ángulos  $\beta$  ( $0-360^\circ$ ) y  $\lambda$  ( $0-60^\circ$ ), los cuales representan el sentido de rotación en sentido paralelo al haz de incidencia de los rayos X y la translación perpendicular al haz respectivamente en el cristal.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.3.1 Angulos requeridos para la rotación de los cristales para obtener las orientaciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ .

Dirección	Angulo $\beta$	Angulo $\lambda$
$\langle 111 \rangle$	-54.78	45.77
$\langle 100 \rangle$	-89.22	0.66
$\langle 110 \rangle$	-44.92	0.80

Tomando la proyección estereográfica del cristal original y aplicando los ángulos calculados en esta proyección, se obtuvieron los patrones de difracción de Laue de los diferentes cristales los cuales se presentan en las figuras 3.3.4a, 3.3.4b y 3.3.4c.

La figura 3.3.4a presenta el patrón de difracción de Laue de la superficie del plano (111), el cual posee simetría de 3 ejes, los puntos más intensos identifican los ejes de simetría.

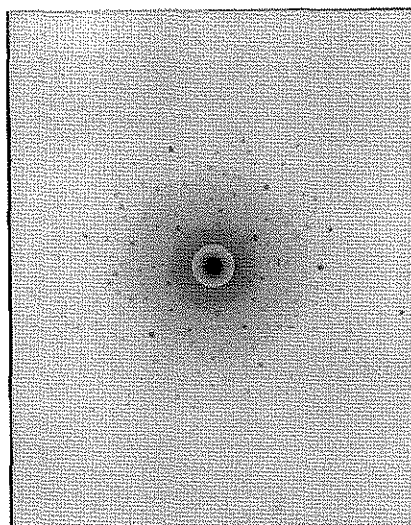


Figura 3.3.4a. Patrón de difracción de Laue del Plano (111) de la estructura A15.

La gran cantidad de extra reflexiones en el patrón de difracción es debido a que la celda unitaria A15 posee 2 átomos en las caras en comparación con una estructura fcc. Sin embargo los índices de cada reflexión son exactamente iguales que cualquier sistema cúbico.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El patrón de difracción del plano (110) es mostrados en la figura 3.4b, en ella se observa la simetría de 2 ejes del plano cristalino, este plano esta situado a 45 grados con respecto del plano (100).

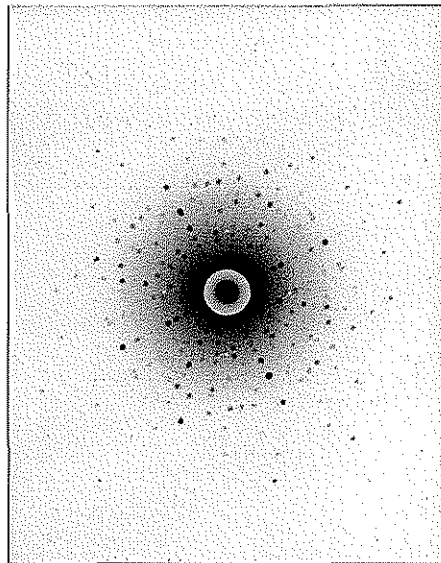


Figura 3.3.4 b, Patrón de difracción de Laue del plano (110)

Del mismo cristal se tomó el patrón de difracción de Laue, girando los grados señalados en la tabla 3.3.1 para obtener el plano (100), el cual presenta simetría de 4 ejes, la imagen de este patrón de difracción es mostrado en la figura 3.3.4.c

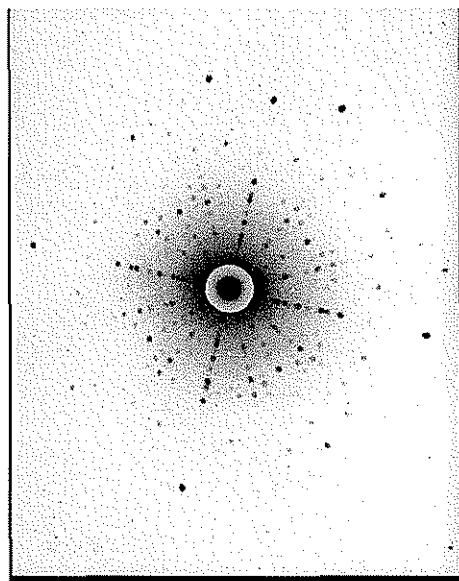


Figura 3.3.4c Patrón de difracción de Laue del plano (100)

Todos los especímenes orientados fueron analizados por la técnica de Laue antes y después de ser cortados, la orientación de los mismos, fue evaluada por la técnica descrita en el capítulo del procedimiento experimental y revisada posteriormente haciendo uso de un programa de simulación cristalográfica llamado “OrientExpress 3.3” el cual realiza la orientación de los cristales con dimensiones conocidas de la celda unitaria a partir del espectro de Laue obtenido del cristal.

La importancia de la realización del procedimiento de orientación de los cristales por medio de la técnica de Laue, garantizó que los ensayos de compresión de los monocristales, se realizaran en buen acuerdo con las proyecciones estereográficas, y basados en este hecho, tener la oportunidad de predecir con un buen grado de certidumbre el comportamiento mecánico de los cristales, Sin embargo, como se puede observar en los patrones de retrodifracción de Laue y con el conocimiento previo de que no se trata de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras o centrada en el cuerpo, sino que es, más bien, una combinación de ambas estructuras cúbicas, por tal razón es que aparecen en los espectros esa gran cantidad de reflexiones. Este hecho no implica que no se pueda tratar este sistema cristalino A15 como un sistema cúbico, por el contrario, los patrones de Laue realizados afirman la idea de que el sistema cristalino es plenamente un sistema cúbico.

### 3.3.2 Compresión de los monocristales.

Las pruebas de compresión fueron llevadas a cabo a 1325°C en las probetas (aunque el horno fue programado a 1400°C), en vacío con una velocidad inicial de compresión del cabezal (razón entre la longitud de la probeta y velocidad de desplazamiento del cabezal) de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

La temperatura homóloga de operación para los ensayos de compresión fue determinada de la siguiente forma:

$$\frac{T}{T_f} = \frac{(1325 + 273)K}{(2020 + 273)K} = 0.70$$

en donde:

T = Temperatura del espécimen en grados K.

T<sub>f</sub> = Temperatura de fusión del monocristal.

En la mayoría de los ensayos la celda de carga fue puesta a “cero” antes de evacuar el sistema. El proceso de evacuación resulta en una desviación de 170MPa, por tal razón, todos los ensayos de compresión realizados en los monocristales, están desfasados ~170MPa con respecto del origen en el eje del esfuerzo, los cuales no fueron registrados en la celda de carga de la maquina al iniciar a aplicar la carga.

Los monocristales orientados en los ejes de compresión  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  se presentan en la figura 3.3.5a, 3.3.5b y 3.3.5c respectivamente. Entre 2 a 3% las curvas presentan una zona elástica, (aunque aquí también esta incluida la deformación elástica del sistema) ocurriendo la transición al régimen plástico aproximadamente al 3% de la deformación. Las pruebas fueron detenidas entre el 4.0 y 6.0 % de deformación aproximadamente, de manera que se tuvieran los puntos necesarios para realizar el cálculo del esfuerzo a la cedencia al 0.2% de la deformación y a la vez de no destruir el espécimen para poder observar las huellas de deslizamiento.

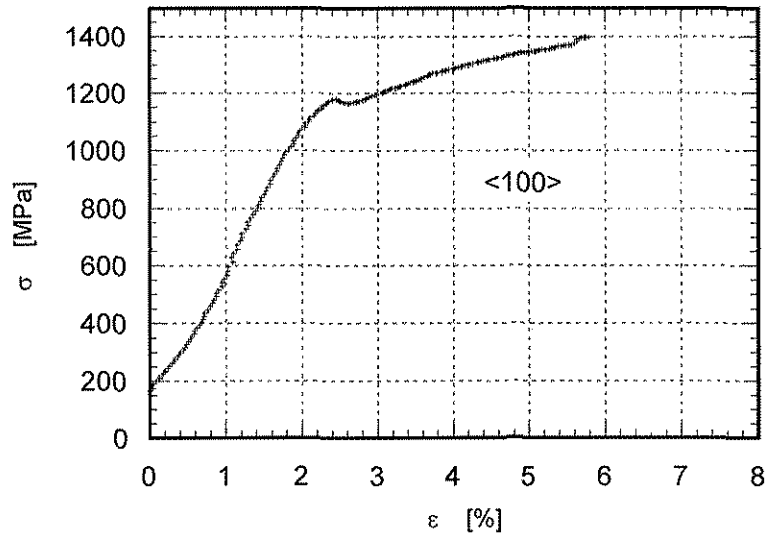


Figura 3.3.5a, Gráfica del  $\sigma$ - $\epsilon$  del espécimen comprimido en  $\langle 100 \rangle$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

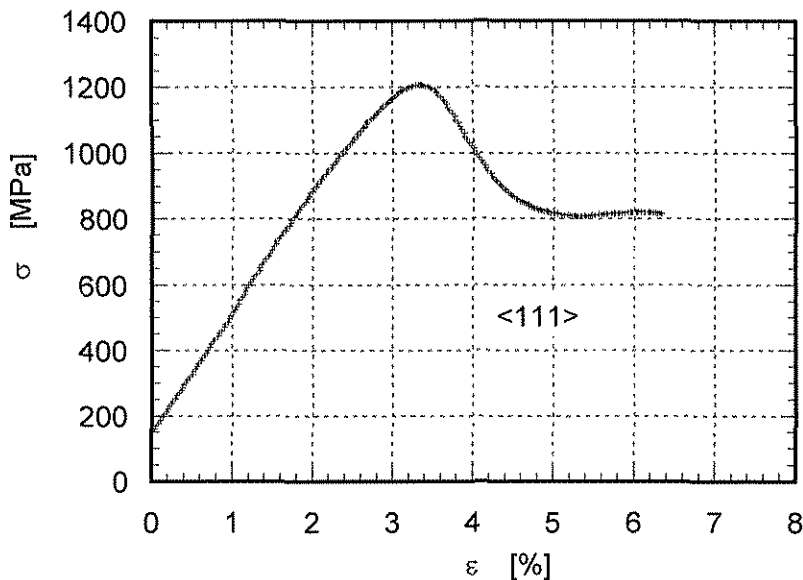


Figura 3.3.5b, Gráfica del  $\sigma$ - $\epsilon$  del espécimen comprimido en  $\langle 111 \rangle$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

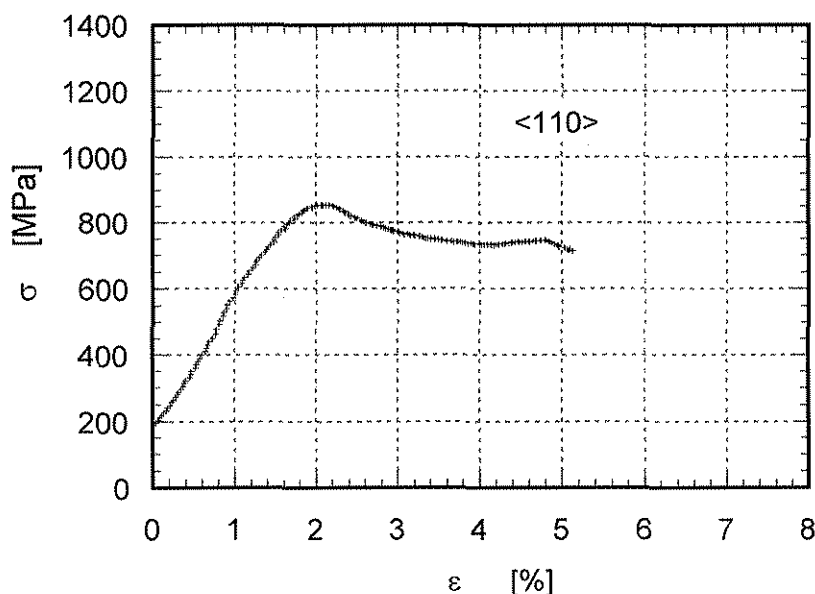


Figura 3.3.5c.- Gráfica del  $\sigma$ - $\epsilon$  del espécimen comprimido en  $\langle 110 \rangle$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Las tres gráficas anteriores presentan las curvas de esfuerzo-deformación ingenieriles obtenidas después de los ensayos de compresión. Un comportamiento normal de cedencia es observado en el espécimen comprimido en la dirección  $\langle 100 \rangle$  (Fig.3.5a), hasta el punto en donde se detuvo la prueba, esto es, en esta gráfica se observan las etapas ocurridas en un proceso de compresión como se mencionó con anterioridad ( zona elástica, transición entre zona plástica y elástica), este espécimen no presentó deformación aparente como era de esperarse producida por un endurecimiento por trabajado, ya que para esta orientación el valor del esfuerzo cortante es cero (los cálculos del esfuerzo cortante se discutirán en el apartado del análisis de los planos de deformación), debido a que no es posible activar algún plano de deslizamiento al comprimir en esta orientación. El esfuerzo a la cedencia en este espécimen se encuentra en el orden de 1110 MPa, y después continúa incrementando el valor del esfuerzo hasta alcanzar un máximo de aproximadamente 1380 MPa. Por otra parte los especímenes deformados en las direcciones  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  no presentan una tendencia normal, esto es, el esfuerzo decrece después de que un máximo es alcanzado, aunque el espécimen en la orientación  $\langle 111 \rangle$  presenta un esfuerzo a la cedencia de 1060 MPa el cual es bastante cercano al espécimen en  $\langle 100 \rangle$ , sin embargo después de este punto el espécimen la carga cae hasta aproximadamente 800 MPa. El espécimen en la orientación  $\langle 110 \rangle$  mostró el valor más bajo en su resistencia de aproximadamente 800 MPa. Ambos especímenes

después de la caída de la carga, presentan una zona estable en el esfuerzo, deformándose aproximadamente en 2.0%.

Después de los ensayos de compresión de estos especímenes, las superficies de los mismos fueron observadas en el microcopio óptico, encontrando la presencia de algunas grietas crecidas en dirección paralelas al eje de compresión. Algunos especímenes también se fracturaron catastróficamente durante el proceso, no obstante de que la velocidad de compresión es relativamente lenta.

Las curvas esfuerzo-deformación ingenieriles obtenidas después de comprimir los monocristales a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , se presentan en las figuras 3.3.6a, 3.3.6b y 3.3.6c.

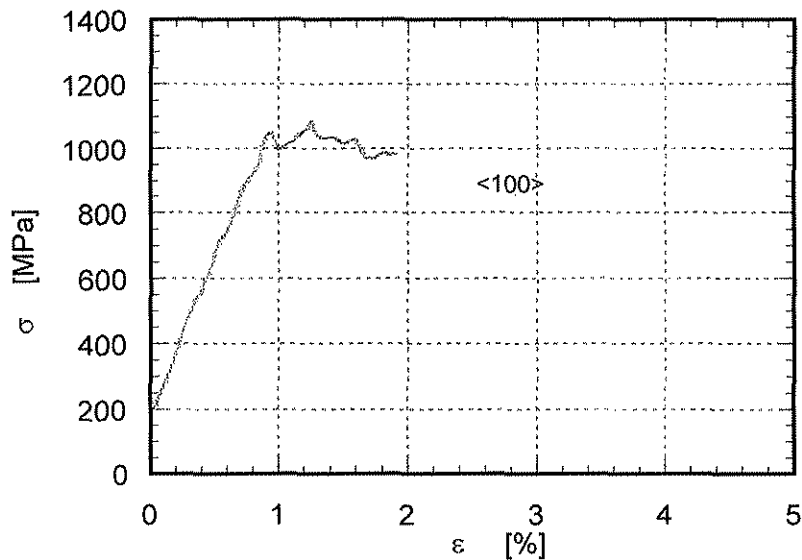


Figura 3.3.6a, Gráfica del  $\sigma$ - $\epsilon$  del espécimen comprimido en  $\langle 100 \rangle$  a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

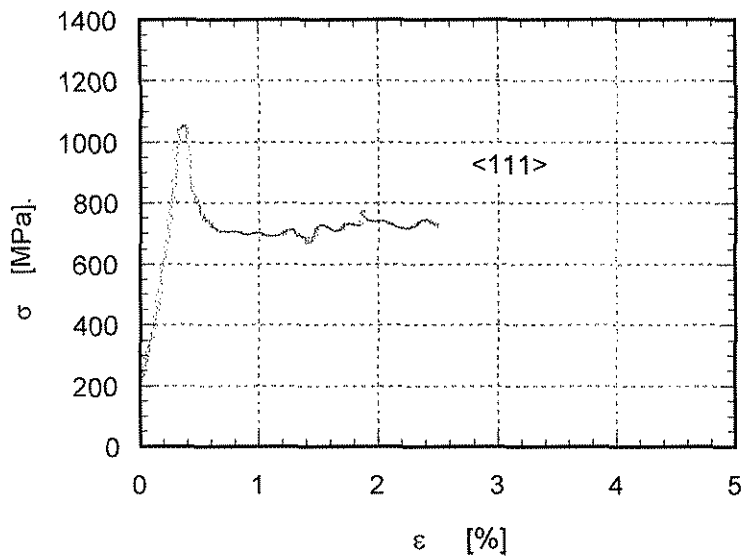


Figura 3.3.6b, Gráfica del  $\sigma$ - $\epsilon$  del espécimen comprimido en  $\langle 111 \rangle$  a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

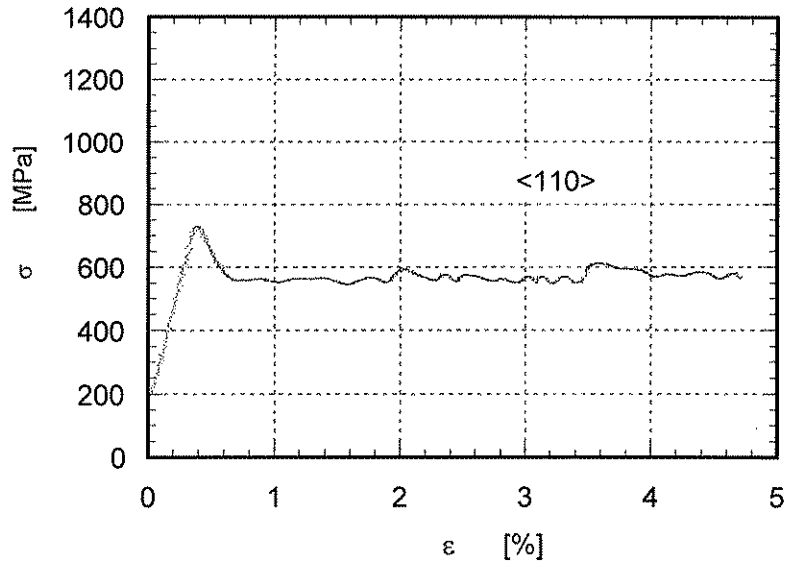


Figura 3.3.6c, Gráfica del  $\sigma$ - $\epsilon$  del espécimen comprimido en  $\langle 110 \rangle$  a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

De las figuras 3.3.6b y 3.3.6c, correspondientes a los cristales comprimidos en las direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  respectivamente, se observa que en el estado inicial de compresión, las probeta no presentan una a deformación significativa, de hecho en las curvas se observa la carga aplicada hasta el punto de cedencia (menor de 0.2 % de deformación) con un esfuerzo máximo de 1050 MPa para el espécimen en la dirección  $\langle 111 \rangle$  y 730 MPa para la dirección  $\langle 110 \rangle$ . Hasta este punto, debido al proceso lento de deformación, las dislocaciones generadas en el proceso no adquieren básicamente ninguna movilidad, permitiendo así que el material resista la carga aplicada, después del limite de cedencia, la carga decrece súbitamente, a este fenómeno se le conoce como cedencia anormal, esto es, las dislocaciones que estuvieron ancladas en alguna falla de apilamiento, son liberadas y comienzan a moverse libremente, hasta que son detenidas nuevamente, sin embargo a este punto, el material ha perdido resistencia, y se comienza a generar una etapa en el que probablemente los planos comienzan a deslizarse y a acomodarse secuencialmente o cíclicamente, produciendo en la grafica una forma de “sierra” (oscilaciones) en la curva, comunmente este fenómeno es llamado como el efecto de Portevin-Le Châtelier [12], que es explicado como cedencia discontinua. Este fenómeno ocurre debido a una cedencia cíclica durante un tiempo prolongado a determinada temperatura mientras que el espécimen es probado, este esfuerzo relativamente constante se presentó en aproximadamente 700 MPa para la dirección  $\langle 111 \rangle$  y 580 MPa para la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

Por otro lado la figura 3.3.6a, se presenta nuevamente como la dirección más resistente en la prueba de compresión, esto es, después de alcanzar el punto de cedencia, la carga no cae como sucedió en las dos direcciones anteriores, más bien se incrementa ligeramente hasta aproximadamente 1020 MPa, para después decrecer ligeramente a 980 MPa.



En estas tres gráficas, no fue posible realizar el cálculo del esfuerzo a la cedencia al 0.2% de la deformación debido a la morfología de la curva, por tal motivo se tomaron en consideración el flujo constante del esfuerzo.

Es evidente de las gráficas anteriores que la resistencia de los monocristales en las tres diferentes orientaciones esta en función de la velocidad de compresión, además de que esta resistencia esta relacionada con su orientación cristalográfica, encontrando que la dirección que soportó mas esfuerzo aplicado fue el espécimen en <100> seguido de la orientación <111> y finalmente la dirección <110>.

Después de las pruebas de compresión, se observó algún tipo de recristalización en la superficie de los especímenes comprimidos solo a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , Murayama [2] le llama a este fenómeno, recristalización dinámica, el cual observó en  $\text{Nb}_3\text{Al}$  (otro compuesto A15) con similares condiciones. Sin embargo en nuestro caso la probetas fueron pulidas ligeramente y observadas en el MEB, mostrando que esta “recristalización” solo ocurre a muy pocas micras de profundidad (aproximadamente 8-10 $\mu\text{m}$ ), probablemente generada por la evaporación de Si en la superficie de la muestra y por consecuencia produciendo una capa muy delgada rica en Mo.

La tabla 3.3.2 presenta un resumen de los valores obtenidos a partir de los ensayos de compresión a 1325°C en vacío a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  del monocristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  orientado en las direcciones <100>, <111> y <110>.

Tabla 3.3.2 Resumen de los resultados obtenidos a partir de las gráficas - ingenieriles en los monocristales al 0.2% de la deformación.

	<100>	<111>	<110>
Flujo de Esfuerzo constante $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [MPa]	980	650	560
Esfuerzo Cedencia. (0.2%) $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [MPa]	1000	820	680
Esfuerzo Cedencia. (0.2%) $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [MPa]	1110	1060	817

Raj [3], reporta valores de aproximadamente 200 MPa en compuestos policristalinos de  $\text{Cr}_3\text{Si}$  con adiciones de Mo, el cual es congruente con resultados obtenidos por Chang y Pope [4] en aleaciones de  $\text{Cr}_3\text{Si}$  sin elementos aleantes. Por otro lado estos autores estudiaron al mismo tiempo el comportamiento mecánico del  $\text{Cr}_3\text{Si}$  monocristalino encontrando un valor máximo en el esfuerzo de aproximadamente 450 MPa a  $1300^\circ\text{C}$  y decreciendo a la mitad cuando incrementaron la temperatura a  $1350^\circ\text{C}$ .

Mahajan [5] en cristales de  $\text{V}_3\text{Si}$  en condiciones similares a nuestros experimentos, encontró un valor en el esfuerzo a la cedencia de 343 MPa al comprimir sus especímenes a  $1200^\circ\text{C}$ . Tabaru y Hanada [6] evaluaron también la resistencia a alta temperatura de  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , otro compuesto con estructura A15, las aleaciones policristalinas en su investigación mostraron un valor en el esfuerzo a la cedencia de aproximadamente 900 MPa a  $1200^\circ\text{C}$ .

Comparando los resultados obtenidos a partir de las pruebas de compresión realizadas en el monocristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , con estos compuestos intermetálicos de la misma estructura A15, (los cuales son los más característicos de esta estructura), se concluye que el monocristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , posee a lo menos 2 veces más resistencia que los silisuros  $\text{Cr}_3\text{Si}$  y  $\text{V}_3\text{Si}$ , en donde probablemente la única diferencia es la temperatura de fusión la cual es  $1769$  y  $1924^\circ\text{C}$  respectivamente y es resistente ligeramente superior al compuesto intermetálico  $\text{Nb}_3\text{Al}$ .

Fuera de estos compuestos intermetálicos antes mencionados, no se ha encontrado otra información relacionada con ensayos de compresión a alta temperatura del  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , excepto el trabajo realizado en  $\text{Mo}_3\text{Si}$  monofásica en pruebas de compresión a  $1400^\circ\text{C}$ , a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  [13].

### 3.3.3 Caracterización de las Bandas de Deslizamiento.

Otra de las principales razones por las cuales las pruebas de compresión fueron detenidas entre el 4-5 % de deformación plástica en algunos experimentos fue debido a que después de haber concluido los ensayos de compresión, se esperaba obtener los especímenes completos sin ser destruidos para observar sobre la superficie de las caras de las probetas, las huellas de deslizamiento generadas en el proceso de compresión.

Estas marcas de deslizamiento fueron observadas solamente en los especímenes comprimidos en la dirección  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . No se presentó huella aparente de deslizamiento en los especímenes comprimidos a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  y tampoco en el espécimen en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . El hecho de no observar marcas de deslizamiento en la dirección  $\langle 100 \rangle$  era de esperarse debido ya que el eje de compresión con respecto del plano (100) forman 90 grados y por lo tanto el factor de Schmid es cero y por consecuencia el esfuerzo cortante es cero.

La figura 3.3.7 presenta las dos superficies del cristal comprimido en la dirección  $\langle 110 \rangle$ , observándose las huellas de deslizamiento producidas en el proceso.

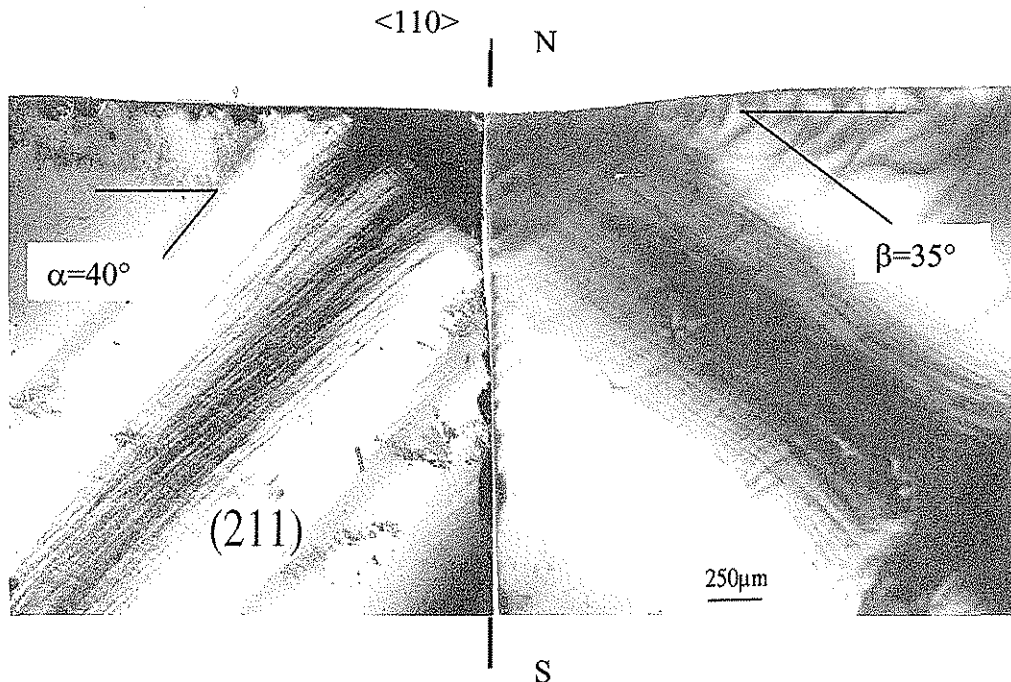


Figura 3.3.7 Marcas de deslizamiento del monocristal comprimido en  $\langle 110 \rangle$ .

A partir de una de las caras del monocristal se obtuvo su patrón de difracción de Laue, en este caso fue la parte izquierda mostrada en la figura 3.3.7 correspondiente al plano (211), de donde a partir de este patrón de difracción, se generó su proyección estereográfica la cual es presentada en la figura 3.3.7a.

Los ángulos que forman las marcas de deslizamiento observadas, forman un ángulo  $\alpha=44^\circ$  aproximadamente con respecto de la superficie del espécimen, (plano (110) referido perpendicular al eje de compresión en el espécimen) y un ángulo  $\beta=35^\circ$

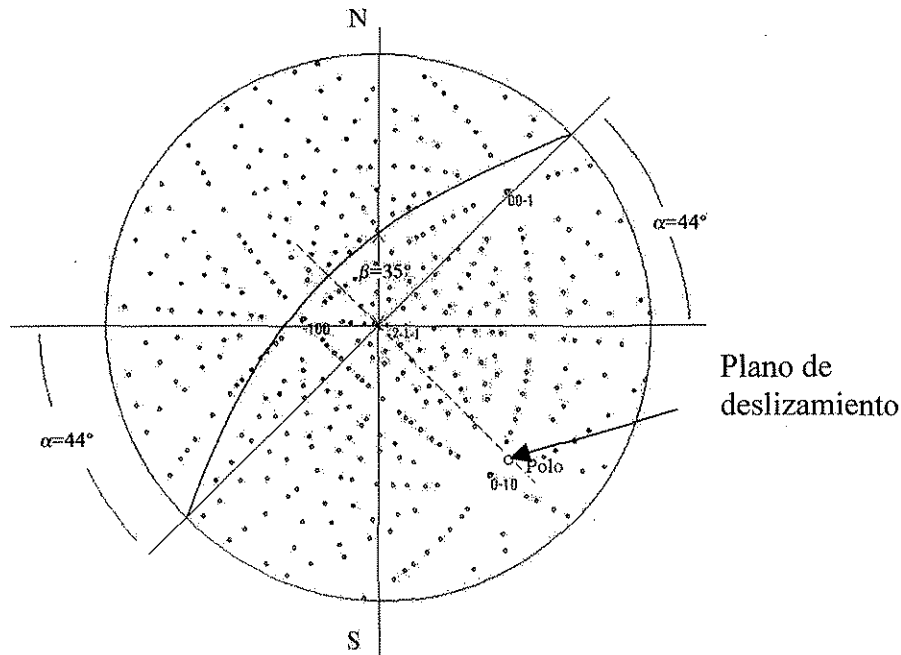


Figura 3.3.7a, Proyección estereográfica de una de las caras del cristal en  $\langle 110 \rangle$

Una vez medidos los ángulos sobre el espécimen, éstos fueron trazados en la proyección estereográfica de la figura 3.3.7a, hasta este punto se trazo el arco que une los dos ángulos y pasando por el centro del diagrama a partir de este arco, trazando una línea a  $90^\circ$ , se determinó que el plano de deslizamiento operante en este espécimen fue (010).

Mahajan [5] en estudios sobre  $V_3Si$ , encontró el mismo plano de deslizamiento al comprimir sus cristales a  $1200^\circ C$  como ya se discutió en el párrafo de compresión.

Chang y Pope [4], también encontraron la activación de este plano de deslizamiento en cristales de  $Cr_3Si$  al comprimirlos en similares condiciones.

Para confirmar este resultado los cálculos fueron realizados dos ocasiones pero ahora realizando el patrón de Laue en la otra cara del espécimen, obteniendo de este nuevo análisis, el mismo resultado obtenido anteriormente.

La obtención de este plano de deslizamiento de hecho no es sorprendente ya que al formar un ángulo cercano a  $45^\circ$  con respecto del plano (110) resulta más fácil de ser activado.

La figura 3.3.8 presenta las marcas de deslizamiento generadas sobre la superficie de las caras del espécimen comprimido en el eje de compresión  $\langle 111 \rangle$ , a  $1325^{\circ}\text{C}$  en vacío.

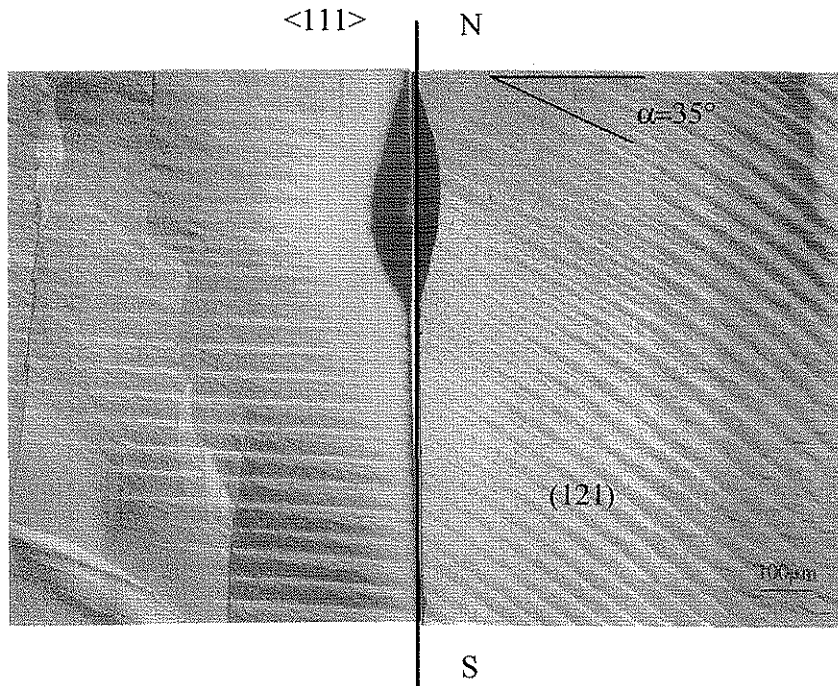


Figura 3.3.8 Marcas de deslizamiento en el cristal en  $\langle 111 \rangle$

El espécimen comprimido en la orientación  $\langle 111 \rangle$  fue el que presentó las más claras huellas de deslizamiento, sin embargo, como se puede apreciar en la figura 3.3.8 también fueron generadas varias macrogrietas sobre la superficie que afortunadamente no afectan para realizar el análisis sobre la superficie.

Estas grietas surgieron debido a que la probeta fue comprimida a una velocidad inicial de compresión de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  de hecho la micrografía presentada en esta figura es la correspondiente a la probeta realizada para la verificación de los resultados, que en este caso fue bastante mejor que la probeta inicial, presentando las mismas marcas de deslizamiento, demostrando la buena reproducibilidad obtenida en los experimentos.

Los ángulos obtenidos en este espécimen fueron sobre el plano (121) de aproximadamente  $\alpha = 35^{\circ}$  con respecto de la superficie de compresión que es el plano (111) en una cara del espécimen y  $\beta=0^{\circ}$  en la otra cara presentada.

El patrón de difracción de Laue se obtuvo de la cara en donde no se presentaron grietas de forma que no se viera alterado el patrón de difracción. La figura 3.8 b presenta la proyección estereográfica obtenida a partir de la simulación generada del Laue en donde la dirección normal al plano en el centro es  $\langle 121 \rangle$ , esto es, la cara del patrón de difracción es el plano (121) representado en la figura 3.3.8b, el cual, cristalográficamente, esta correctamente representado, formando  $90^{\circ}$  con respecto de la superficie que es el plano (111).

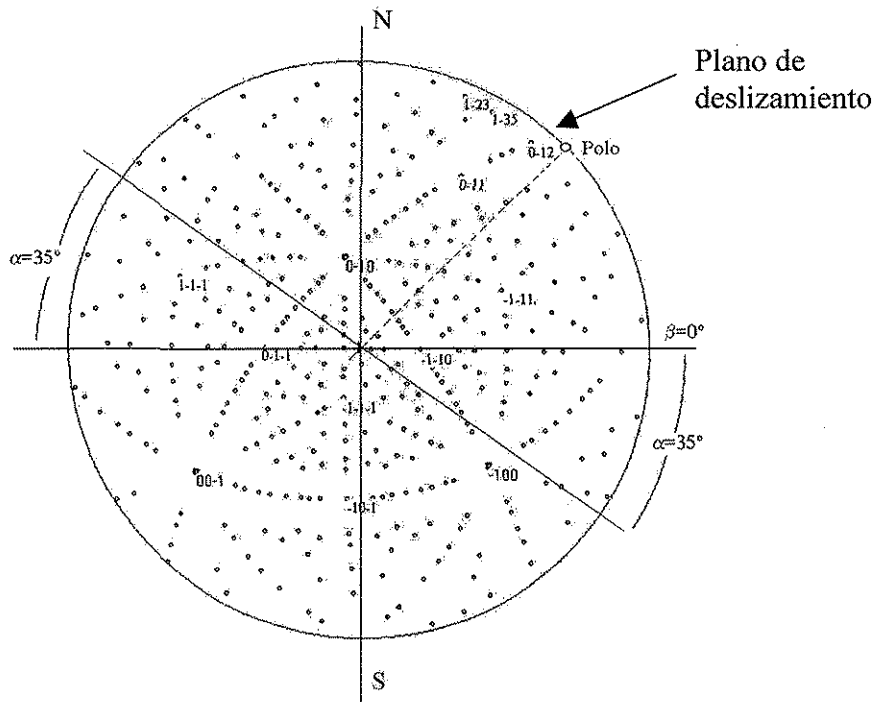


Figura 3.3.8a.- Proyección estereográfica de una de las caras del espécimen comprimido en la dirección  $\langle 111 \rangle$

Realizando la medición del primer ángulo medido de la micrografía de la figura 3.3.8a se obtiene  $\alpha = 35^\circ$ , y trazándolos sobre la proyección estereográfica se encuentra la línea que contiene la familia de planos  $\{110\}$  y  $\{010\}$ , sin embargo, en este caso el segundo ángulo obtenido es  $\beta = 0^\circ$ , por lo que el segundo ángulo se encuentra sobre la periferia de la proyección estereográfica, coincidiendo sobre el polo (012), el cual representa el plano de deslizamiento, el cual se encuentra a  $90^\circ$  con respecto del origen.

Teóricamente aplicando la ecuación para calcular ángulos entre 2 planos:

$$\cos \alpha = \frac{Hh + Kk + Ll}{\sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

en donde

es el ángulo de intersección de los planos ,  
H,K y L son los índices de Miller del primer plano,  
h, k y l son los índices de Miller del segundo plano.

Aplicando esta relación se obtiene un ángulo entre los planos (111) y el plano de deslizamiento (012) de 39°.

Experimentalmente se obtuvo un ángulo de aproximadamente 35°, o sea una desviación de aproximadamente 4°, los cuales se observan en la proyección estereográfica. Esto pudo haber sido a lo largo del proceso de preparación y compresión de los monocristales. Del estudio obtenido por Smith [7] en V<sub>3</sub>Si en donde establece que la fragilidad del compuesto es debido a la operación del sistema <100>{001} por que no satisface el criterio de Von Mises al contar con solo 3 sistemas independientes de deslizamiento.

Si las dislocaciones son disociadas similarmente durante una deformación plástica, entonces el sistema de deslizamiento operante sería <100>{012}, el cual podría satisfacer el criterio de Von Mises, sin embargo un estudio realizado por Shyue [8] presenta que no es lo que ocurre en esta situación y solamente existen tres sistemas de deslizamiento independientes.

### 3.3.4 Análisis del esfuerzo cortante.

Para complementar el estudio realizado en compresión a alta temperatura de los monocristales anteriormente analizados, se cree conveniente generar un análisis del esfuerzo cortante máximo generado en las pruebas de compresión para cada uno de los cristales.

La relación utilizada para calcular el esfuerzo cortante máximo es:

$$\tau = \sigma \cos \phi \cos \lambda$$

en donde :

$\tau$  = esfuerzo cortante máximo

$\phi$  = Angulo entre el eje normal al plano de deslizamiento y el eje de compresión.

$\lambda$  = Angulo entre el eje de compresión y la dirección de deslizamiento

$\sigma$  = esfuerzo máximo aplicado

y el Factor de Schmid es:

$$F.S. = \cos \phi \cos \lambda$$

Iniciando con la consideración de que en el monocristal comprimido en el eje de compresión  $\langle 100 \rangle$  el esfuerzo cortante es cero, debido a que el ángulo formado entre el eje de compresión y el plano  $(100)$  forman  $90^\circ$  entre ellos por tal motivo no se presenta en la tabla 3.3.

En este estudio para obtener la dirección de deslizamiento se consideró un vector de Burgers  $\mathbf{b} = \langle 100 \rangle$  el cual es reportado para esta estructura A15 [9]. En el siguiente análisis se asumirá éste vector de Burgers. Debido al valor de vector de Burgers en  $\langle 100 \rangle$ , el valor del esfuerzo cortante para los especímenes en la dirección  $\langle 100 \rangle$  será cero para ambos planos de deslizamiento  $(001)$  y  $(012)$ . Esto es consistente con los altos flujos de esfuerzos obtenidos al comprimir los especímenes en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . Los factores de Schmid y los esfuerzos cortantes calculados para los especímenes en las direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ , asumiendo deslizamiento sobre los planos  $\{001\}$  o  $\{012\}$  se listan en la tabla 3.3.

De los resultados obtenidos en las pruebas de compresión de los monocristales presentados en la tabla 3.3, se observa que para el espécimen en el eje de compresión  $\langle 110 \rangle$ , presenta dos posibilidades, la primera en las marcas de deslizamiento que fueron observadas en el espécimen después del experimento de compresión en el plano  $\{100\}$ , de este análisis se concluye que efectivamente el plano más factible a ser activado en este eje de compresión  $\langle 110 \rangle$  es en  $\{100\}$ , ya que tiene el F.S. mayor respecto de los otros dos posibles planos y además resulta estar de acuerdo a lo publicado por otros autores en estudios realizados en otras aleaciones con la misma estructura A15 [9,10,11]



Tabla 3.3. Máximos factores de Schmid y esfuerzos cortantes para los especímenes orientados en  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ . El esfuerzo cortante máximo es indicado en letras oscuras. El esfuerzo cortante fue calculado a partir de los valores del esfuerzo constante (plateau) que es seguido de los pronunciados puntos de cedencia.

Eje de Compresión	$\langle 110 \rangle$		$\langle 111 \rangle$	
Plano de deslizamiento	{001}	{021}	{010}	{021}
Angulo $\phi$ y $\lambda$	$\phi = 45^\circ$ $\lambda = 45^\circ$	$\phi = 50.77^\circ$ $\lambda = 45^\circ$	$\phi = 54.74^\circ$ $\lambda = 54.74^\circ$	$\phi = 39.23^\circ$ $\lambda = 54.74^\circ$
Factor de Schmid	0.5	0.4472	0.333	0.4472
$10^{-3} \text{ s}^{-1}$ : $\sigma_{\text{plateau}}$ ; $\tau$ (MPa)	730; <b>365</b>	730; 326	800; 266	800; <b>358</b>
$10^{-4} \text{ s}^{-1}$ : $\sigma_{\text{plateau}}$ ; $\tau$ (MPa)	580; <b>290</b>	580; 259	700; 233	700; <b>313</b>

A partir de los datos del espécimen en  $\langle 110 \rangle$ , se calcularon los esfuerzos cortantes críticos para los sistemas de deslizamiento observados {010} $\langle 001 \rangle$  (en letras oscuras). Por otro lado a partir de los resultados obtenidos del espécimen comprimido en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , se calcularon los esfuerzos cortantes críticos para los sistemas de deslizamiento observados {012} $\langle 001 \rangle$ , mostrado también en oscuras.

Analizando la tabla 3.3, se observa que el esfuerzo cortante para el sistema de deslizamiento {012} $\langle 001 \rangle$  del espécimen  $\langle 110 \rangle$ , tiene tendencia a ser menor que el esfuerzo cortante producido en el espécimen en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . Similarmente el esfuerzo cortante para el sistema de deslizamiento {010} $\langle 001 \rangle$  para el espécimen en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , es menor que el esfuerzo cortante obtenido para el espécimen en la dirección  $\langle 110 \rangle$ . Estas comparaciones son también consistentes con las de los especímenes  $\langle 110 \rangle$  deformados primeramente con deslizamiento en {001} $\langle 001 \rangle$  y con los especímenes deformados en  $\langle 111 \rangle$  en el sistema de deslizamiento {021} $\langle 001 \rangle$ . A partir del análisis anterior, se encontró que el esfuerzo cortante máximo sobre el plano de deslizamiento {021} $\langle 001 \rangle$  es bastante similar que para el plano de deslizamiento {010} $\langle 001 \rangle$ . Si fuera como Smith y colaboradores [7] sugieren en su investigación sobre el compuesto intermetálico  $\text{V}_3\text{Si}$  (A15), las barreras de Peierls para movimiento de dislocaciones sobre el plano {021} $\langle 001 \rangle$ , sería un efecto mas grande que para el movimiento sobre {010} $\langle 001 \rangle$ , esta diferencia es muy pequeña en  $\text{Mo}_3\text{Si}$ . Las observaciones realizadas sobre deslizamiento en los planos {012} es también consistente con los resultados obtenidos en estudios realizados sobre monocristales de  $\text{V}_3\text{Si}$  en muestras sobreatacadas [14] y la observación de la disociación de dislocaciones en  $\mathbf{a}\langle 100 \rangle$  en  $\text{V}_3\text{Si}$ , en dos dislocaciones parciales unidas en una compleja falla de apilamiento {021} [10].

Aunque el  $\text{Mo}_3\text{Si}$  mostró deslizamiento sobre los planos {021}, en adición presentó también deslizamiento sobre los planos {001}. Esto no sucede como inicialmente fue propuesto por Aindow en donde se establece la presencia de cinco sistemas independientes de deslizamiento en  $\text{V}_3\text{Si}$ . Un análisis realizado posteriormente por Shyue muestra que solo existen tres sistemas independientes de deslizamiento para este

compuesto [8]. Por lo tanto, una deformación general en los monocristales de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  no se esperaba con anterioridad.

### 3.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

El estudio de TEM sobre las muestras del monocristal deformado del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  en pruebas de compresión, como ya se menciona en el capítulo del procedimiento experimental, se vio limitado debido a la alta dificultad en la preparación de los especímenes, sin embargo, las muestras obtenidas mostraron una buena calidad y usando estos especímenes se trato de obtener la mayor información posible. Los especímenes del monocristal después de las pruebas de compresión en donde se aplicaron deformaciones plásticas de aproximadamente 3.0 % a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y a una temperatura de  $1325^\circ\text{C}$ , fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y alta resolución (HRTEM). La figura 3.9a muestra la imagen del plano de deslizamiento (012), obtenido a partir del espécimen comprimido en el eje de compresión  $\langle 111 \rangle$ . En esta imagen las dislocaciones generadas en el plano de deslizamiento se encuentran fuera de contraste. Las dislocaciones que interceptan el plano de deslizamiento se encuentran en un ángulo preciso formando marcas a lo largo de las direcciones  $[14\bar{2}]$  y  $[\bar{4}2\bar{1}]$ . La huella sobre la dirección  $[14\bar{2}]$  fue probablemente formada por la intercepción de algún plano de deslizamiento  $\{100\}$  a 90 grados con el plano (012), mientras que la huella observada en la dirección  $[\bar{4}2\bar{1}]$  se produjo por la intercepción con el plano de deslizamiento  $\{012\}$ .

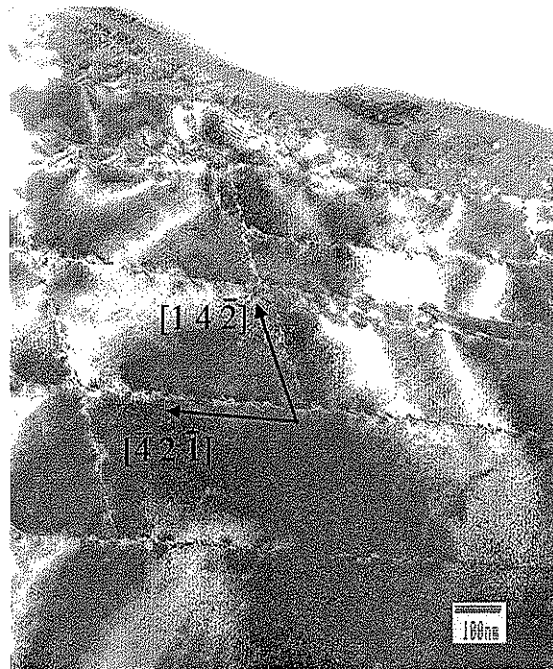


Figura 3.9a.- Imagen del plano  $\{012\}$  cortado a partir del cristal deformado  $\text{Mo}_3\text{Si}$  por TEM.

Estos resultados ilustran que un simple deslizamiento es difícil de producir en este material. Esto ha sido mencionado anteriormente por Chang y Pope [4] para el caso del compuesto intermetálico  $\text{Cr}_3\text{Si}$ , en donde proponen que si el deslizamiento en  $\{001\}[001]$  es llevado a cabo, entonces habría siempre un segundo sistema de deslizamiento interceptando con el mismo Factor de Schmid. En  $\text{Mo}_3\text{Si}$  un factor que contribuye para que esto se realice es la similaridad de los valores del esfuerzo cortante máximo para deslizamiento sobre los planos  $\{001\}$  y  $\{012\}$ .

Un estudio de HRTEM sobre una sección del mismo espécimen el plano de deslizamiento  $\{012\}$  del cristal deformado del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  muestra en la figura 3.9b una intercepción de una dislocación de borde.

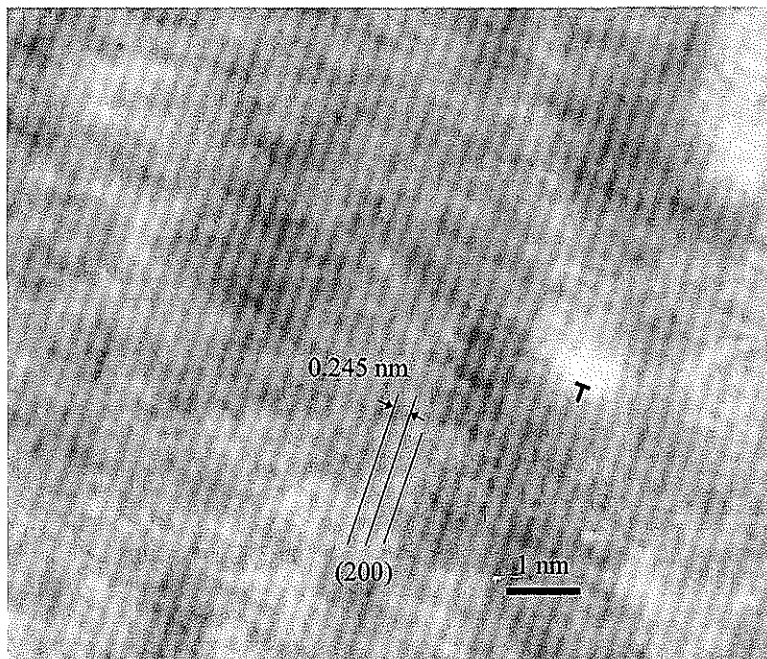


Figura 3.9b.- Imagen de alta resolución obtenida a partir de la muestra del plano de deslizamiento  $\{012\}$  del cristal deformado de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

La mitad del extra plano observado de esta dislocación parcial de borde tiene un vector de Burgers  $\mathbf{b} = a/2 \langle 100 \rangle$ , indicado por un símbolo  $\perp$ . Consistente con las observaciones realizadas en la figura 3.9a, la intercepción de la dislocación de borde, indicando deslizamiento sobre el plano  $\{021\}$ , perpendicular a el plano  $\{012\}$ . También la dislocación observada en la figura 3.9b es consistente con el deslizamiento en la dirección  $\langle 100 \rangle$  como ocurre en otros compuestos con la misma estructura cristalina A15.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Bibliografía.

- 1.- A.Misra, J.J. Petrovic and T.E. Mitchell, *Scripta Materialia*, Vol.40, No.2,191-196, 1999.
- 2.- Y. Murayama, T. Kumagai and S. Hanada, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 288, pp.95-106, 1993.
- 3.- S.V. Raj, *Mat. Sci. and Eng. A201* , pp. 229-241, 1995.
- 4.- C.S. Chang and D.P. Pope. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 213, 745-750, 1991. *Lett.* Vol 33, No.11, 972-975, 1978.
- 5.- S.Mahajan, J.H. Wernick, G.Y. Chin, S. Nakahara and T.H. Geballe, *Appl. Phys.*
- 6.- T.Tabaru and S. Hanada, *Intermetallics* 6, pp.735-739, 1998.
- 7.- L.S. Smith, M. Aindow and M.H. Loretto, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 288, 477-482, 1993.
- 8.- J. Shyue , Ph.D. Thesis, The Ohio University, 1992.
- 9.- M.Aindow, J.Shyue, T.A. Gaspar and H.L. Fraser. *Phil. Mag. Letters*, Vol 64, No.2.pp.5965, 1991.
- 10.-L.S. Smith, T-T. Cheng and M. Aindow, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 288, pp.263-268, 1993.
- 11.- J. G. Swadener, I. Rosales, and J. H. Schneibel, in “High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IX,” J. H. Schneibel, K. J. Hemker, R. D. Noebe, S. Hanada, and G. Sauthoff, eds., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 646, N4.2.1-6. 2001.
- 12.- R.W.Hertzberg, “Deformation and Fracture Machanics of Engineering Materials” libro, 135, 1995.
- 13.- I. Rosales and J. H. Schneibel, *Intermetallics* 8, pp.885-889, 2000.
14. Wright RN, Bok KA, *Met. Trans. A*,19, pp. 1125-1127, 1998.

### 3.4 Nanoidentación

Después de haber concluido el estudio de compresión en los monocristales de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  a alta temperatura, en vacío, de donde se obtuvieron resultados bastante interesantes en cuanto a sus propiedades mecánicas, encontrando datos que hasta ahora no se han publicado, se observó en base a la revisión bibliográfica en cuanto a propiedades mecánicas a temperatura ambiente como lo es la dureza en los cristales orientados, resulta difícil de realizar por el método convencional de microdureza debido a que no se manifiesta el efecto de la orientación cristalográfica sobre la dureza debido a la magnitud de la carga utilizada. Por otro lado, la obtención del valor del módulo elástico, a temperatura ambiente en este material el cual es relativamente frágil, por métodos normalmente usados como lo es pruebas de tensión, resulta difícil o imposible de realizar. Por tal motivo, es que se auxilió de la técnica de nanoidentación.

Los especímenes utilizados para realizar estos ensayos fueron los mismos que se utilizaron para la realización de la caracterización de los cristales. Como ya fue descritos en la parte del procedimiento experimental, las indentaciones fueron realizadas sobre los planos (102), (100), (111) y (110), y después de haber posicionado los especímenes azimutalmente con el eje mayor en los patrones de Laue alineado con una de las esquinas del indentador, se calibró el equipo realizando indentaciones sobre zafiro y cuarzo [1,2], entonces se procedió a realizar los ensayos, obteniendo los siguientes resultados.

La figura 3.4.1 presenta la huella de una indentación realizada sobre la superficie del monocristal en la orientación  $\langle 111 \rangle$ .

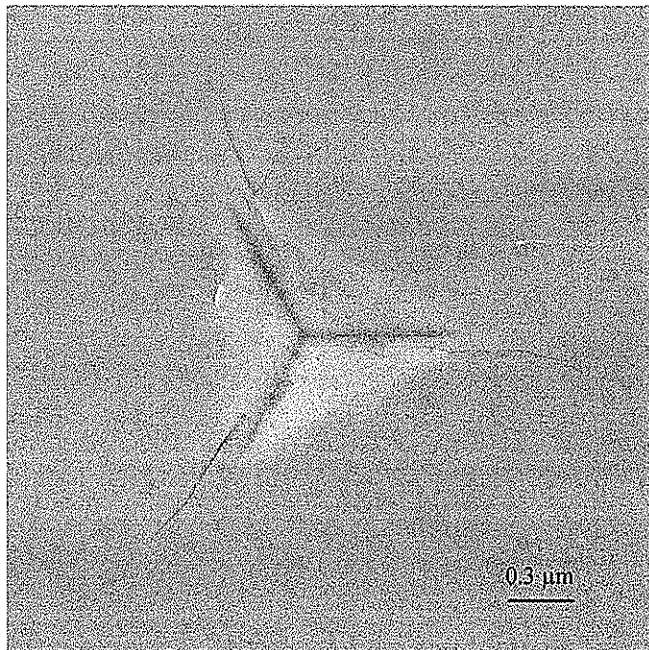


Figura 3.4.1 Nanoidentación con 100 mN sobre el plano (111) del cristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

En el proceso de nanoindentación las cargas utilizadas fueron 4, 20 y 100 mN. Las figuras 3.4.2a-3.4.2c, 3.4.3a-3.4.3c, 3.4.4a-3.4.4c y 3.4.5a-3.4.5c, presentan las gráficas de las indentaciones realizadas sobre los monocristales orientados en las direcciones  $\langle 102 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ , utilizando un indentador con punta de diamante piramidal (3 lados) Berkovich el cual produce una huella triangular como se observa en la figura 3.4.1.

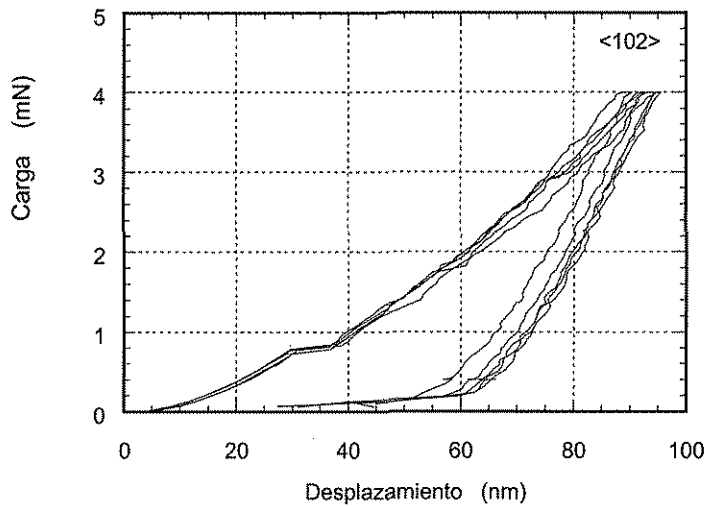


Figura 3.4.2a.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (102) con 4mN de carga.

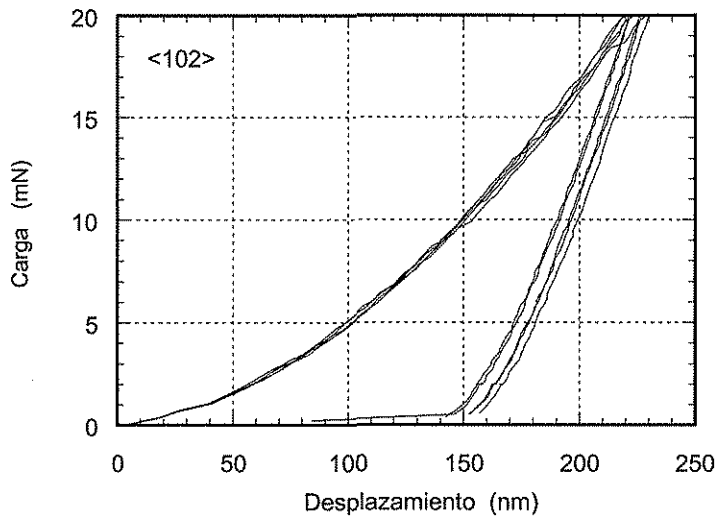


Figura 3.4.2b.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (102) con 20mN de carga.

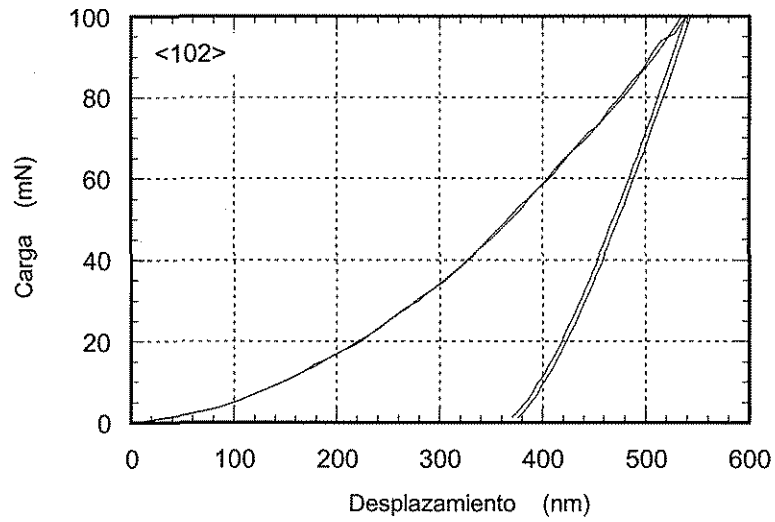


Figura 3.4.2c.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (102) con 100mN de carga.

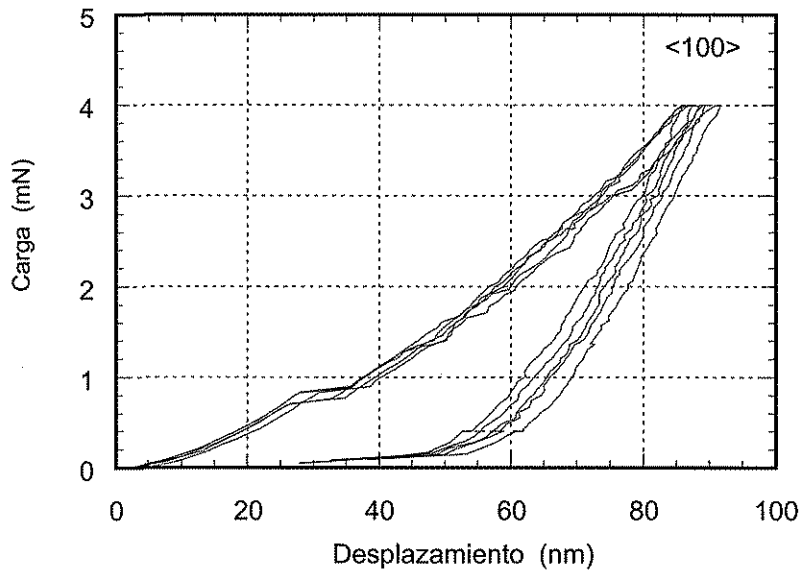


Figura 3.4.3a.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (100) con 4mN de carga.

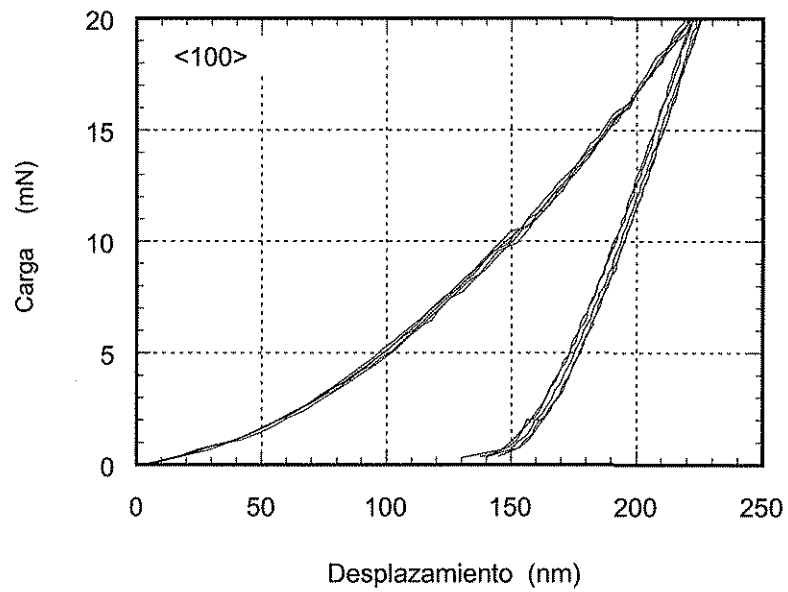


Figura 3.4.3b.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (100) con 20 mN de carga.

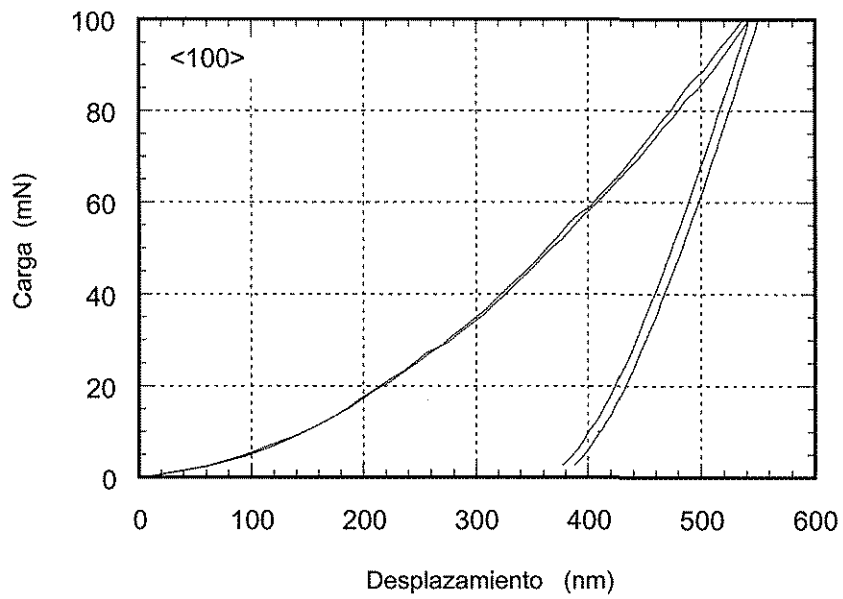


Figura 3.4.3c.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (100) con 100 mN de carga.



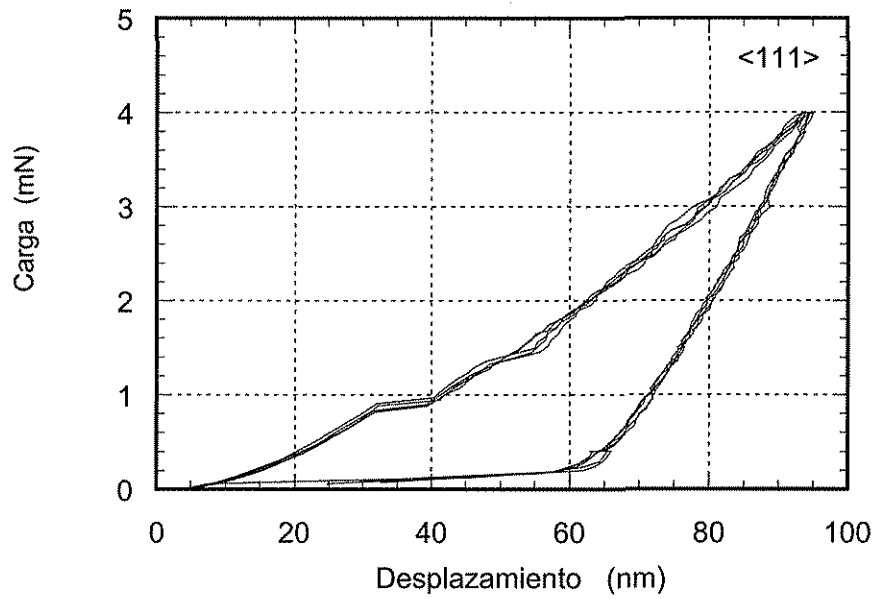


Figura 3.4.4a.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (111) con 4 mN de carga.

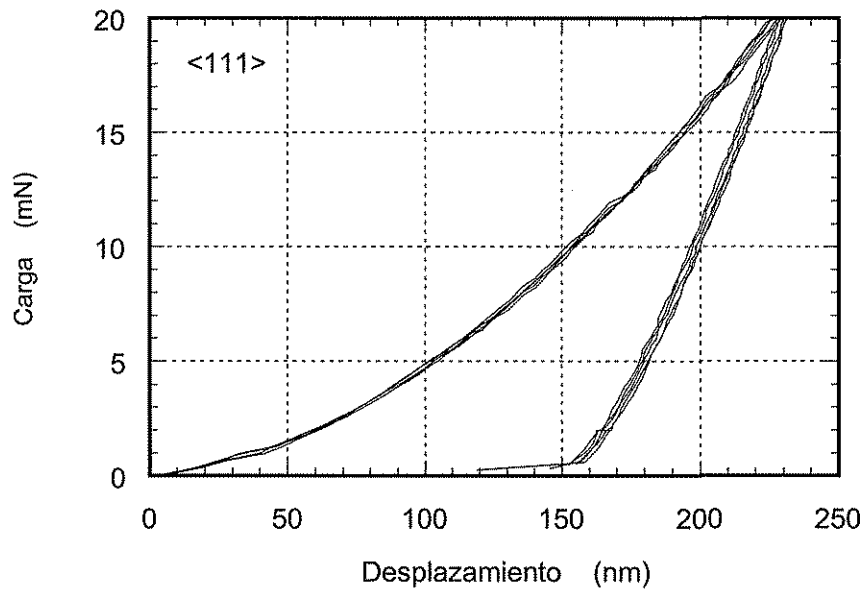


Figura 3.4.4b.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (111) con 20 mN de carga.

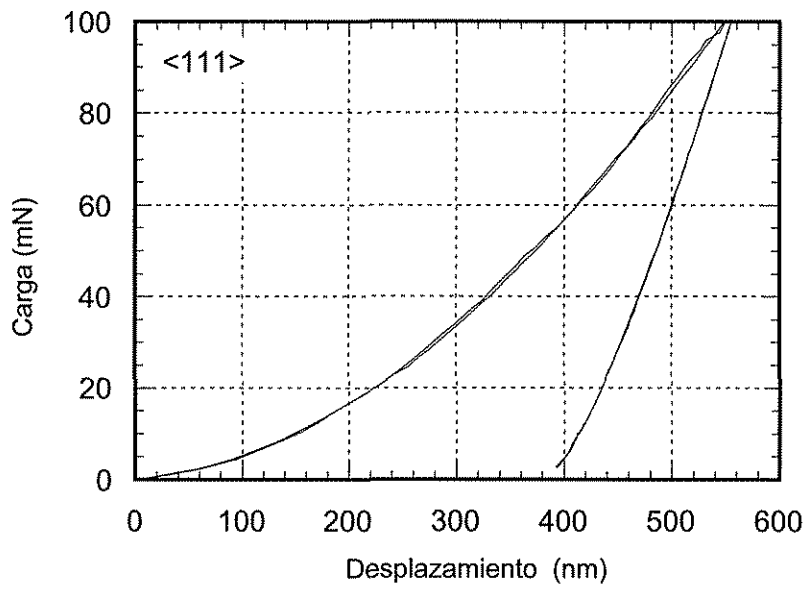


Figura 3.4.4c.- Gráfica de las identaciones sobre el plano (111) con 100 mN de carga.

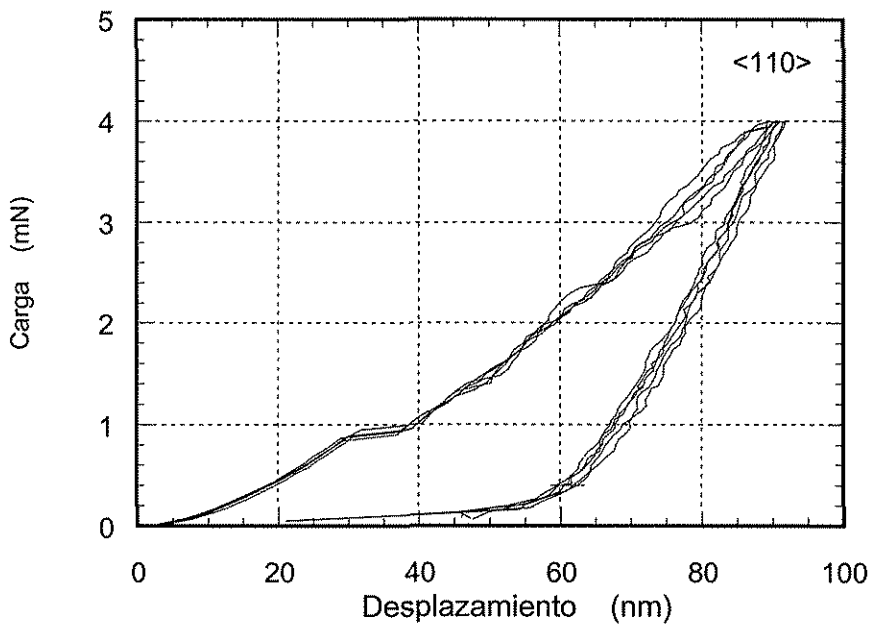


Figura 3.4.5a.- Gráfica de las identaciones sobre el plano (110) con 4 mN de carga.

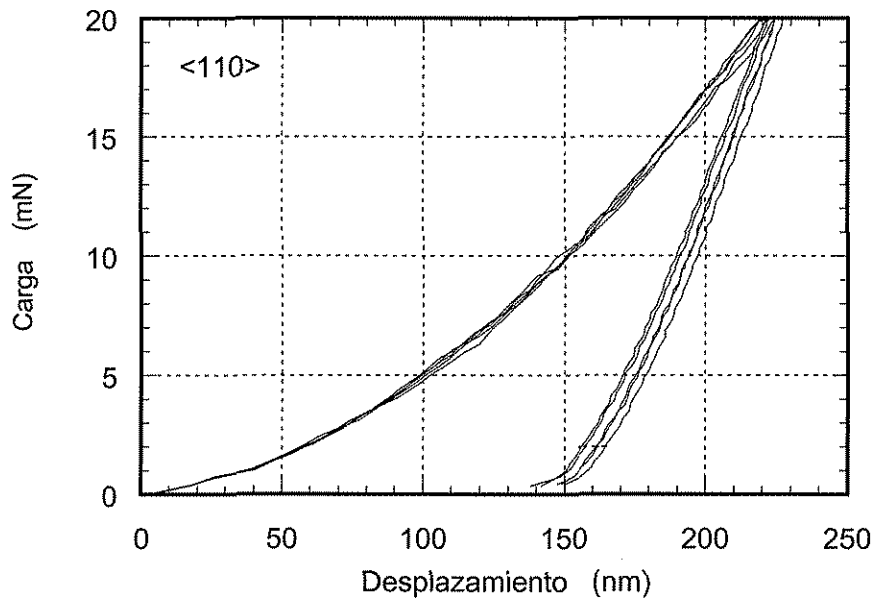


Figura 3.4.5b.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (110) con 20 mN de carga.

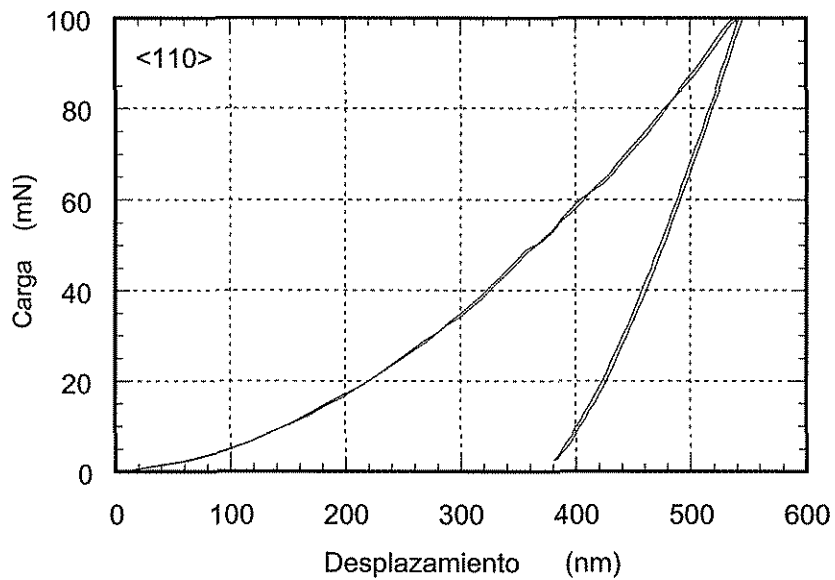


Figura 3.4.5c.- Gráfica de las indentaciones sobre el plano (110) con 100 mN de carga.

Todas las identaciones realizadas sobre las superficies de los monocristales utilizando cualquiera de las tres cargas empleadas en este estudio se presentaron bajo el régimen elástico-plástico, la mayoría de las direcciones con la misma carga presentaron un cierto grado de histéresis y solamente las identaciones realizadas sobre la superficie del monocristal en la dirección  $\langle 111 \rangle$  presentaron una recuperación en las curvas hasta el punto inicial después de la histéresis concluyó el resto de las curvas a esta carga presentan una parcial recuperación. Esto indica que existe cierto grado de deformación inelástica de asperezas sobre la superficie de las muestras a bajas cargas.

Para cargas mayores (superiores a 4 mN) no se observó un adicional histéresis, a pesar de que se generó un mayor esfuerzo, lo cual indica que la deformación en este régimen es plenamente plástica. De las curvas obtenidas a 4mN de carga se observa una región plana de esfuerzo constante en las curvas de aproximadamente 10nm después de 0.8 mN de carga, solamente el espécimen en la dirección  $\langle 100 \rangle$  presentó mas grande esta meseta de aproximadamente 15 nm. Este fenómeno generado es estas curvas, se debe principalmente al repentino desplazamiento del indentador hacia el interior del material, deformándolo plásticamente y por consiguiente iniciando la generación de una huella permanente en el material. Es en este punto en donde el indentador va penetrando el material, en que las dislocaciones son producidas y son ancladas en algún defecto producido como lo es en este caso típicamente apilamientos, en donde las dislocaciones se anclan hasta que el esfuerzo es suficiente para romper este apilamiento producido, permitiendo que el material continúe deformándose plásticamente, y así sucesivamente, este ciclo de nucleación de dislocaciones acompañado de desplazamiento ha sido observado en trabajos sobre zafiro [4]. Todos los especímenes presentaron una penetración máxima de aproximadamente 90 nm, excepto la muestra en la dirección  $\langle 100 \rangle$  presento 83nm aproximadamente, indicando obviamente una mayo resistencia a la penetración y por consecuencia un valor mayor en la dureza.

Las curvas generadas a partir de la carga de 20 mN, muestran un incremento constante en la carga a medida que la penetración ocurre en el material, y nuevamente la muestra en la dirección  $\langle 100 \rangle$  presenta un régimen de esfuerzo constante en aproximadamente 10mN a 150 nm de desplazamiento esto probablemente pudo haber sido producido por algún defecto en la región cercana a estas identaciones. El desplazamiento promedio en esta dirección fue de aproximadamente 220 mN.

Por otro lado al incrementar la carga, (100 mN) las curvas presentan una penetración constante a medida que la carga aumenta, la penetración del indentador para esta carga es básicamente la misma para todas las direcciones de aproximadamente 380nm.

Durante la porción elástica del ciclo de carga, la dureza medida incrementa, por que la dureza durante una carga elastica, no representa una propiedad del material, sino mas bien, refleja el incremento en el esfuerzo aplicado en el espécimen [3].

A partir de las curvas generadas de las identaciones realizadas sobre las superficies de los especímenes se generaron los datos de dureza y modulo elástico utilizando el proceso descrito en el capitulo del procedimiento experimental, empleado el método de Oliver-Pharr [2].

Las figuras 3.4.6a - 3.4.6c, presentan los resultados de nanodureza generados a partir de las curvas presentadas anteriormente, las profundidades de contacto de aproximadamente 80, 190 y 440 nm, representan las tres cargas utilizadas de 4, 20 y 100 mN respectivamente.

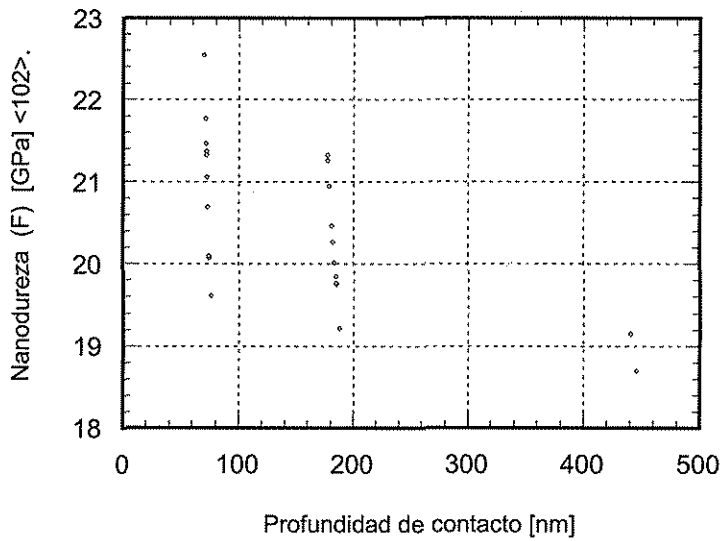


Figura 3.4.6a.- Nanodureza del espécimen en la dirección <102>

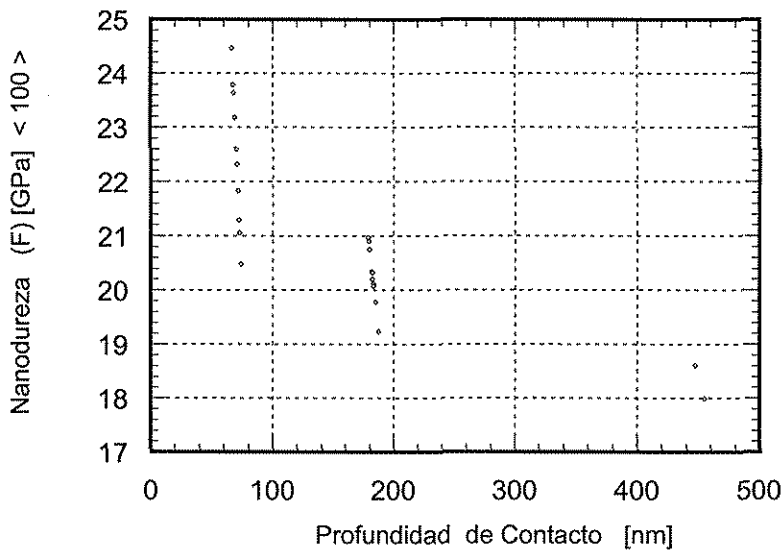


Figura 3.4.6b.- Nanodureza del espécimen en la dirección <100>

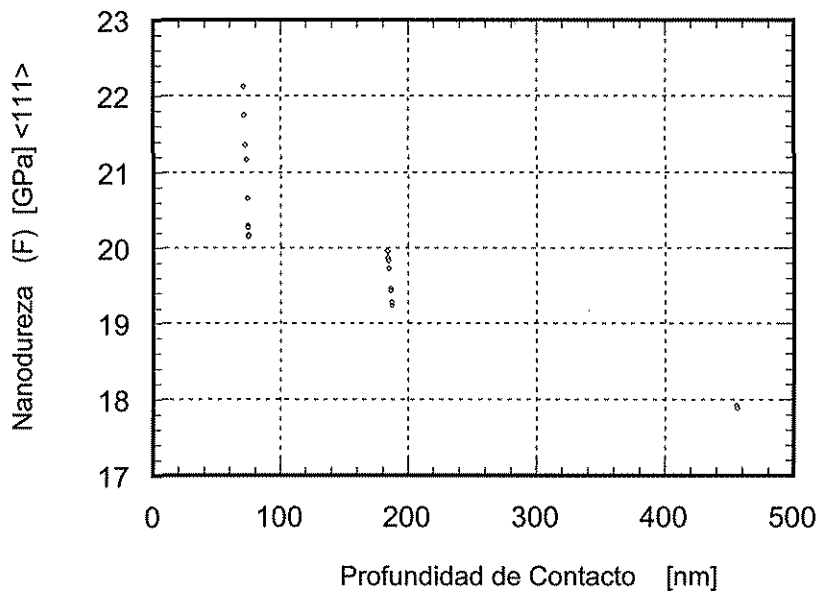


Figura 3.4.6c.- Nanodureza del espécimen en la dirección <111>

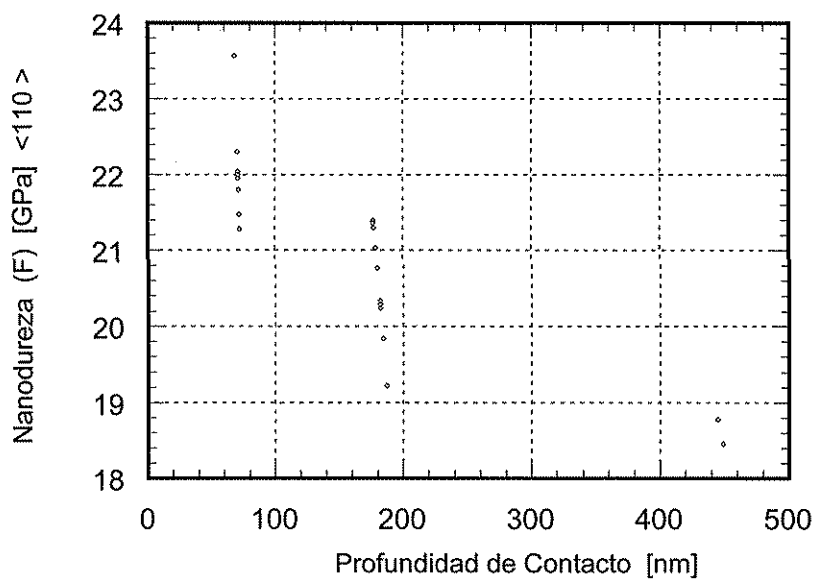


Figura 3.4.6d.- Nanodureza del espécimen en la dirección <110>

Las gráficas del módulo elástico obtenidas también a partir de las curvas mostradas en las figuras 3.4.2-3.4.5c de carga vs. penetración en las diferentes orientaciones, son presentadas en las figuras siguientes:

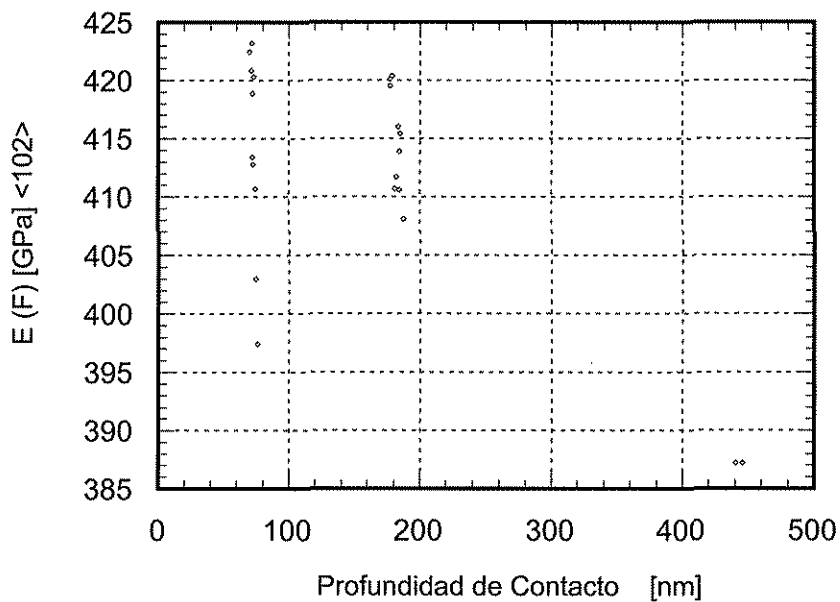


Figura 3.4.7a.- Gráfica del Módulo elástico vs. Profundidad de contacto en <102>.

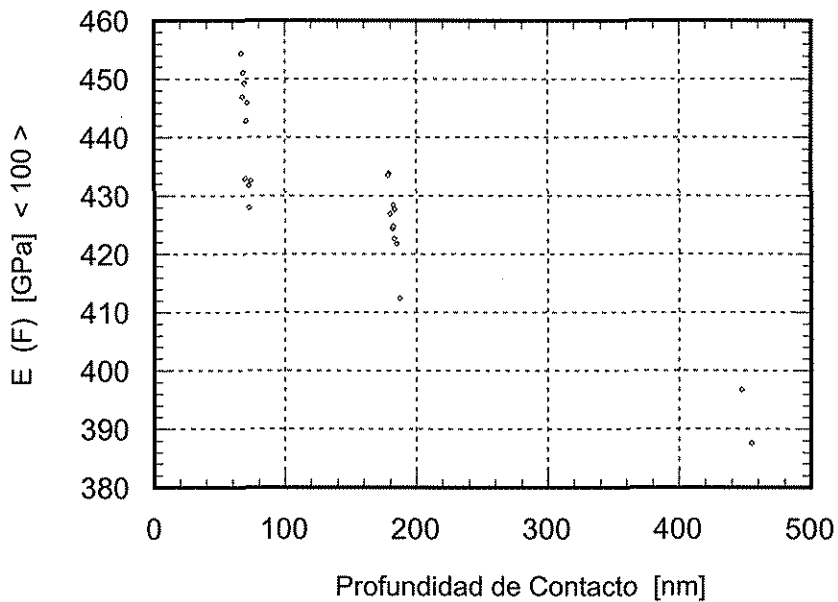


Figura 3.4.7b.- Gráfica del Módulo elástico vs. Profundidad de contacto en <100>.

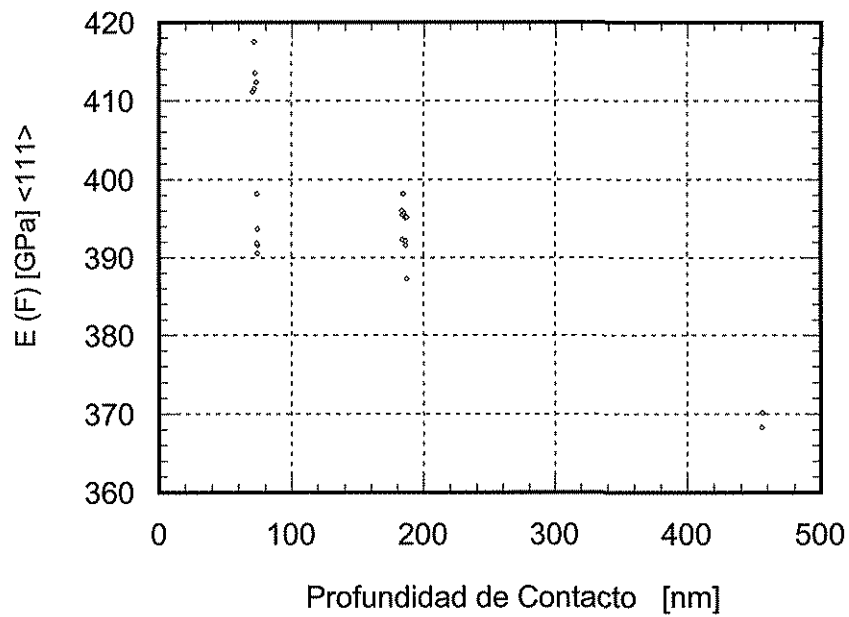


Figura 3.4.7c.- Gráfica del Módulo elástico vs. Profundidad de contacto en <111>.

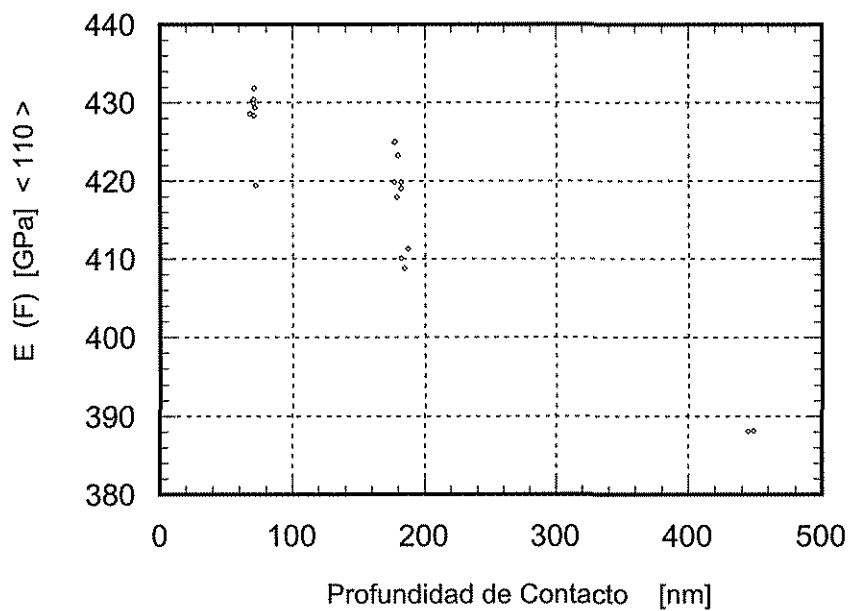


Figura 3.4.7d.- Gráfica del Módulo elástico vs. Profundidad de contacto en <110>.



De las gráficas de nanodureza y modulo elástico se obtuvieron los promedios de cada conjunto de valores en cada dirección, estos valores promediados para cada orientación y diferente carga se presentan en las figuras siguientes:

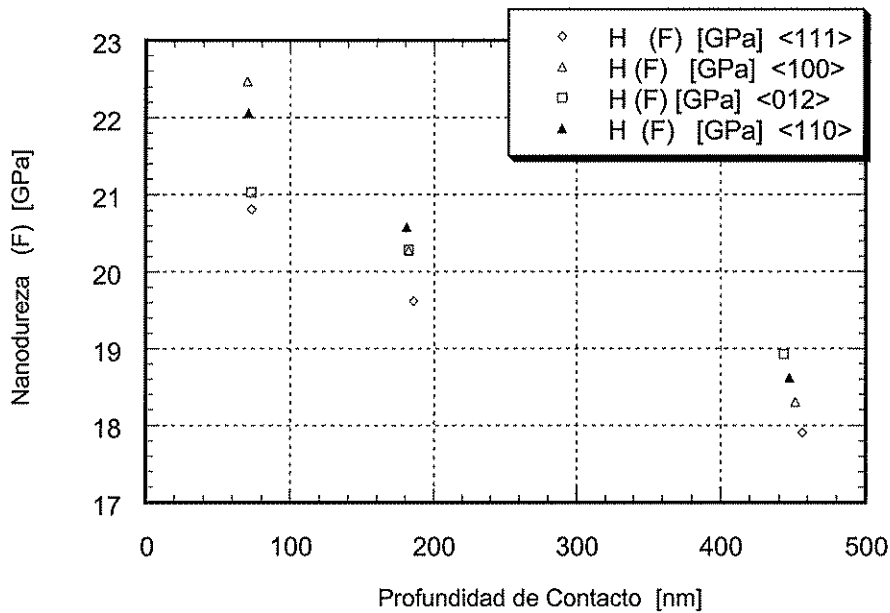


Figura 3.4.8a .-Nanodureza de las cuatro diferentes orientaciones, obtenidas a partir de las curvas carga-desplazamiento realizadas con el indentador Berkovich.

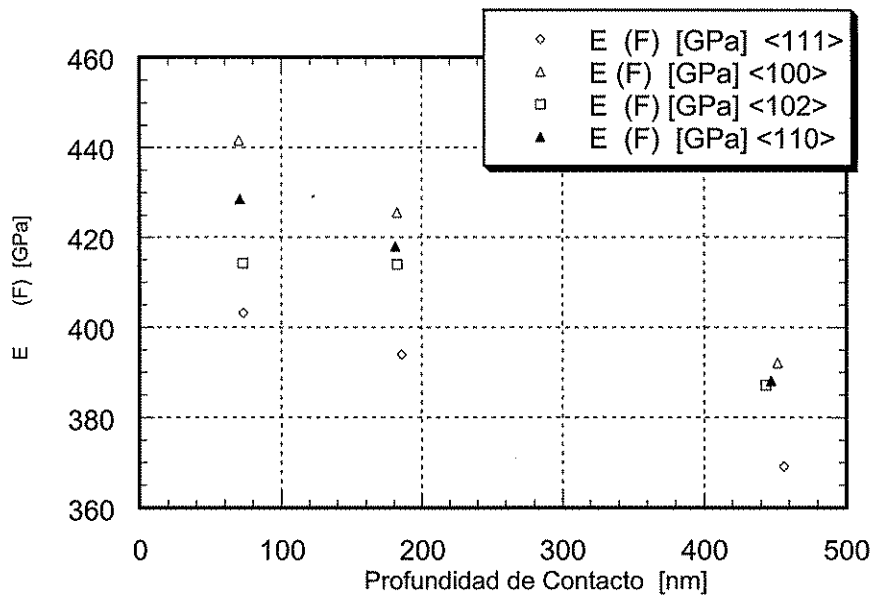


Figura 3.4.8b .- Módulo elástico de las cuatro diferentes orientaciones, obtenidas a partir de las curvas carga-desplazamiento realizadas con el indentador Berkovich.

Como es generalmente conocido, la nanoindentación es realizada en especímenes muy pequeños, en regiones localizadas, o en muestras muy delgadas, en este caso las pruebas de nanoindentación se realizaron para analizar la respuesta de la orientación cristalográfica en los monocristales del  $\text{Mo}_3\text{Si}$  en cuanto su dureza y módulo elástico.

De las graficas 3.4.6a-3.4.6d, en donde se presentan los valores de dureza de las diferentes indentaciones se observa cierta discrepancia de aproximadamente 2.0-3.0 GPa usando las cargas de 4 y 20mN, reduciendo esta diferencia cuando la carga es incrementada a 100mN, en donde la variación es de tan solamente 0.5 GPa y en la dirección  $\langle 111 \rangle$  no se observó desviación alguna en esta carga específica, es evidente que en este tipo de ensayos de nanoindentación la dureza esta en función de la carga aplicada, esto probablemente se deba al incremento del área proyectada después de que la indentación es realizada, en donde a una carga más grande no se desplaza material hacia los lados y es muy factible la posibilidad de nuclear y desarrollar grietas observadas frecuentemente en las esquinas de la huella realizada por el indentador, por otro lado a bajas cargas es mas susceptible el material a desplazarse hacia las orillas de la huella del indentador generando una reducción en el área proyectada después de que el indentador se retrajo hacia su posición original.

En la figura 3.4.8a se resumen los valores de las durezas obtenidas para las diferentes orientaciones cristalográficas, en donde como se esperaba de antemano, la dirección  $\langle 100 \rangle$  fue la que presentó mayor dureza, como ya se analizó anteriormente debido a que el esfuerzo cortante en esta dirección es cero, esto es, es difícil remover material a medida que el penetrador realiza la indentación. Sin embargo, a una carga de 100 mN la dirección  $\langle 100 \rangle$  presentó una dureza menor a  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 102 \rangle$ , esto indiscutiblemente se atribuye a la combinación de la alta fragilidad del material, la orientación cristalográfica, y a la geometría del indentador (esquinas agudas), produciendo fácilmente agrietamiento en la superficie, permitiendo que el indentador penetre con mayor facilidad.

La dirección  $\langle 110 \rangle$  resultó con un valor más pequeño en comparación con  $\langle 100 \rangle$ , y la dirección que tuvo el valor más bajo en dureza de todas las direcciones indentadas en las tres diferentes cargas, fue la dirección  $\langle 111 \rangle$ , pero con mayor homogeneidad en los valores independientes de cada penetración realizada (ver figura 3.4.6c).

La razón de la gran diferencia en los valores de dureza radica básicamente en la deformación plástica del material adyacente a la indentación [5](apilamiento del material).

Las figuras 3.4.7a-3.4.7d presentan los resultados obtenidos del módulo elástico para las tres diferentes cargas aplicadas, al igual que en la dureza, se aprecia una variación de aproximadamente 30 GPa en la dirección  $\langle 102 \rangle$  y  $\langle 100 \rangle$  para las cargas de 4 y 20 mN, reduciendo su variación a casi 2.0 GPa para la carga de 100mN, esta variación en el módulo elástico se ve reducida considerablemente en las orientaciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ , en donde básicamente en las cargas de 4 y 20 mN, y al incrementar la carga a 100 mN la diferencia es casi cero.

La figura 3.4.8b presenta los resultados del módulo elástico contra la carga aplicada, en donde claramente se observa que la dirección  $\langle 100 \rangle$  es consistentemente mayor que las demás orientaciones en las tres cargas aplicadas, y en contraparte, la orientación  $\langle 110 \rangle$  presentó el menor valor en modulo elástico de las cuatro orientaciones probadas.

Este resultado se explica a partir de la resistencia mas alta que presenta la dirección  $\langle 100 \rangle$  a ser deformada plásticamente y por consecuencia soporta mayor carga antes de

ceder plásticamente, caso contrario en donde la dirección <111> presentó menor resistencia a ser deformado plásticamente.

Para apreciar mejor el comportamiento del monocristal al ser indentado a estas bajas cargas, los resultados de las tres orientaciones cristalográficas se presentan en la tabla 3.4.1. Las desviaciones estándares se marcan entre paréntesis.

Tabla 3.4.1 Valores de Dureza y Módulo elástico en las direcciones <110>, <110> y <111> con cargas de 4, 20 y 100 mN.

Orientación	Carga [mN]	Dureza [GPa]	Modulo Elástico [GPa]
<111>	4	20.811 (0.5)	403.21 (5.7)
	20	19.621 (0.3)	393.91 (7.4)
	100	17.901 (0.4)	369.21 (6.2)
<100>	4	22.467 (0.5)	441.54 (4.1)
	20	20.271 (0.6)	425.65 (3.8)
	100	18.299 (0.3)	392.11 (4.3)
<110>	4	22.053 (0.4)	428.55 (7.1)
	20	20.579 (0.7)	417.99 (6.4)
	100	18.613 (0.6)	388.14 (5.0)

Realizando nuevas indentaciones con cargas menores de 1.5 mN que es en donde se puede obtener menor variación en los resultados debido a que no se generaron grietas en las esquinas de la indentación, se obtuvieron los valores presentados en la tabla 3.4.2, los cuales se asume representan el carácter mecánico para las tres orientaciones del monocristal Mo<sub>3</sub>Si.

Tabla 3.4.2 Valores promedio del Módulo de elasticidad y Dureza del Mo<sub>3</sub>Si medido por nanoindentación ( Desviación estandar en paréntesis)

Superficie	<100>	<110>	<111>
Modulo [GPa]	415 (4)	386 (7)	384 (5)
Dureza [GPa]	22.5(0.5)	22.0 (0.7)	20.8 (0.4)

Los valores de dureza listados en la tabla 3.4.2 representan las mediciones convencionales de la dureza del material. Sin embargo, a cargas pequeñas la dureza puede ser significativamente mayor. La razón por la cual la dureza a bajas cargas pueda exceder un valor constante en el momento de la penetración es por que cuando la carga es constante se generan puntos de anclaje para las dislocaciones los cuales promueven la nucleación de dislocaciones en el material sin deformación. Después de haber pasado la zona de carga constante un gran numero de dislocaciones deben estar presentes en el material en orden de acomodar la deformación en la superficie. Las dislocaciones que se producen en esta zona, pueden servir como fuentes de nucleación para producir y/o eliminar nuevas dislocaciones y por consecuencia generar caídas en la dureza [3].

La tabla 3.4.2.1 presenta una recopilación de datos del módulo elástico de diferentes materiales obtenido por medio de nanoindentación.

Tabla 3.4.2.1 Módulo elástico de varios materiales, por nanoindentación.

Material	Módulo elástico Pharr y Oliver [1]	Módulo elástico por otras referencias	Referencia
Aluminio	68	70.4	[6]
Cuarzo	124	95	[6]
Vidrio	69.9	70	[7]
Zafiro	441	403	[6]
Silica fundida	69.3	72	[8]
Tungsteno	410	409.8	[6]

### 3.5. Microscopia de Fuerza Atómica.

Las superficies de los monocristales en donde se realizaron las indentaciones fueron examinadas mediante el uso de microscopia de fuerza atómica usando puntas para desarrollar la técnica de no-contacto.

La figura 3.4.9 muestra la huella de una de las indentaciones realizadas sobre el monocristal orientado en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , la longitud de las diagonales de la huella de la indentación es de aproximadamente  $0.6 \mu\text{m}$ .

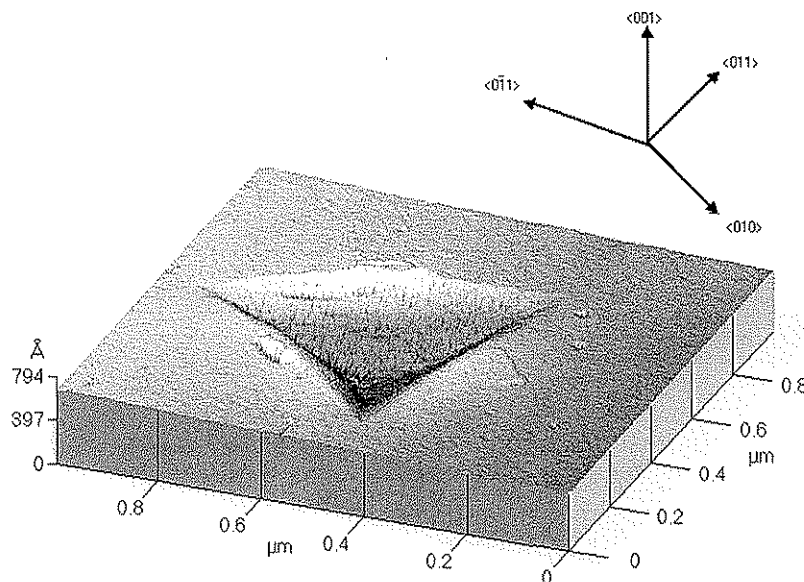


Figura 3.4.9. Imagen de no-contacto de la vecindad de la indentación sobre la superficie (1 0 0) a una carga de 4 mN.

No fue observado gran desplazamiento de material hacia los lados de la indentación (apilamiento) en esta orientación, sin embargo, lo que se aprecia con claridad es la aparición de cierta deformación que al parecer esta cristalograficamente orientada hacia  $\langle 010 \rangle$  con respecto de la orientación azimutal presentada sobre la imagen de la huella, esta deformación se presentó en lado subsecuente al lado en la figura en donde aparece esta deformación, que más bien esta relacionada con alguna huella de deslizamiento de planos sobre la superficie del material al realizarse la indentación, esto se concluyó a partir de la observación de la vista superior de la imagen en donde se observa la continuidad de la marca de deslizamiento.

La figura 3.4.10 presenta la imagen de no-contacto de la superficie del monocristal orientado en  $\langle 111 \rangle$ .

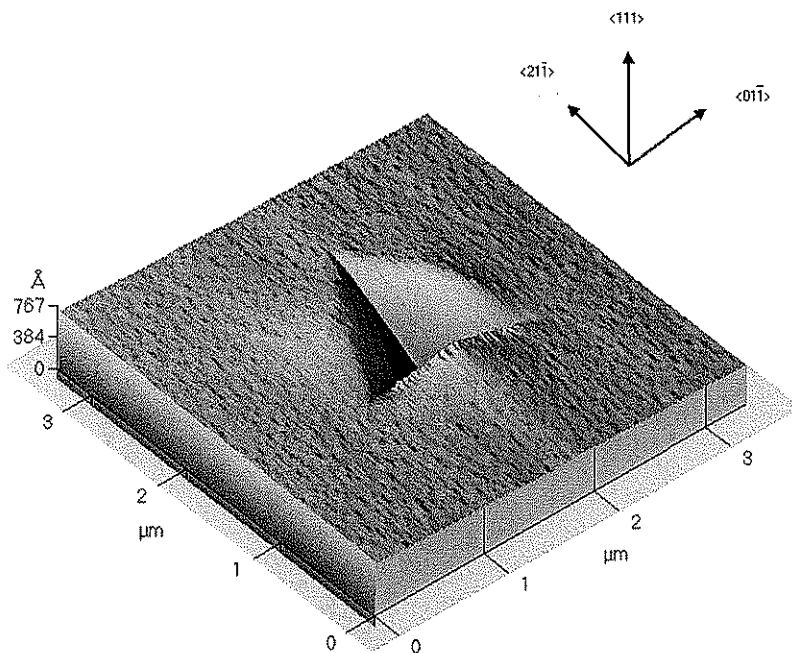


Figura 3.4.10. Imagen de no-contacto de la vecindad de la indentación sobre la superficie (111) a una carga de 20 mN.

En la figura 3.4.10 se observa que el material desplazado en esta indentación se muestra con uniformidad en los tres lados de la indentación, realizando un mayor volumen en la parte central de cada lado. Esta indentación es la mas representativa de una “nano-indentacion” debido a que no presenta grietas en las esquinas, además de tener casi

totalmente rectos los tres lados que la componen los cuales tiene una longitud aproximada de  $1.6 \mu\text{m}$ .

La forma del realce del material sobre la superficie, es indicativo de una deformación uniforme, esto es, a medida que el indentador esta penetrando el material, se van nucleando dislocaciones y a la vez aniquilando cuando se incrementa el esfuerzo, de tal forma que es un proceso continuo de generación de deformación plástica en el material, excepto un salto en el desplazamiento que se genera aproximadamente a  $0.9 \text{ mN}$ , el cual en el inicio del proceso de indentación comienza a incrementar a medida que mayor superficie de contacto entre el indentador y el material se incrementa. Armstrong [5] establece que la diferencia de que esto suceda a grandes áreas de contacto es debido a la deformación plástica en el apilamiento de material adyacente a la indentación de tal forma que se mantiene en cero el cambio del volumen.

La figura 3.4.11 presenta la indentación realizada sobre la superficie del monocristal de  $\text{Mo}_3\text{Si}$  en la dirección  $\langle 110 \rangle$ , con  $4 \text{ mN}$  de carga.

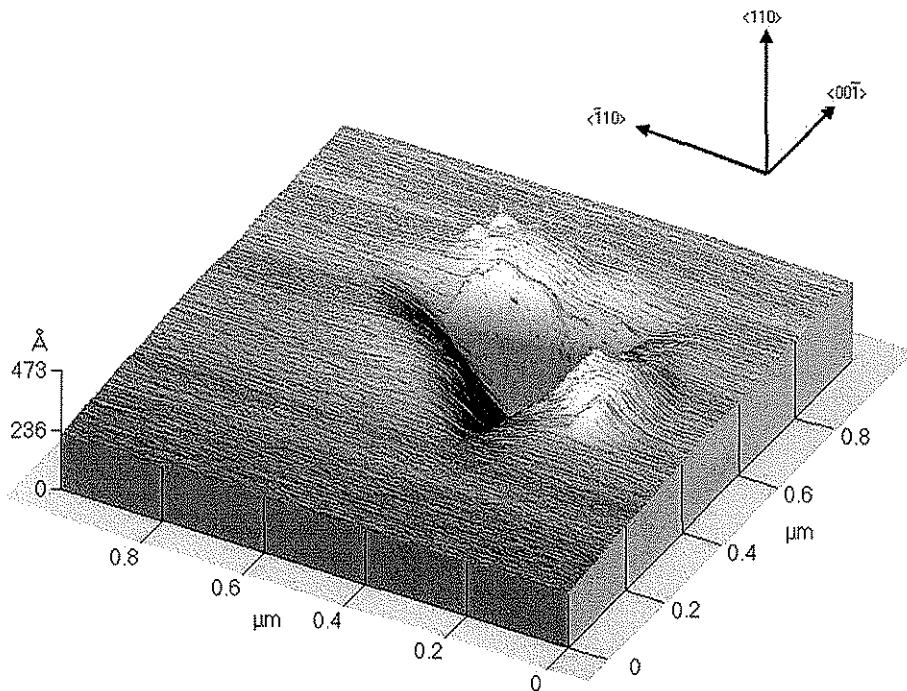


Figura 3.4.11. Imagen de no-contacto de la vecindad de la indentación sobre la superficie  $(110)$  a una carga de  $4 \text{ mN}$ .

En las áreas entre las esquinas de la indentación, la superficie fue levantada aproximadamente  $90 \text{ nm}$ . Esto es indicativo que el desplazamiento observado en las curvas de carga-penetración, no es debido a la repentina nucleación de un gran número

de dislocaciones bajo el indentador, sino más bien a la concentración de esfuerzos en los lados del indentador (esquinas). El hecho de que este desplazamiento ocurra a la misma profundidad de contacto para las tres orientaciones es además evidencia de que estos lados afilados del indentador causan el desplazamiento (esquinas).

Swadener [3] realizó el análisis del esfuerzo cortante máximo en estos monocristales, asumiendo un campo de esfuerzo Hertziano, el cual puede estimar el esfuerzo cercano a las esquinas del indentador, encontrando valores promedio en del esfuerzo cortante máximo al inicio de la cedencia para la familia de sistemas de deslizamiento en  $\{100\}(010)$  de 11GPa para la indentación en la orientación  $\langle 100 \rangle$ , 17 GPa para orientación  $\langle 110 \rangle$  y 18 GPa para la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

El esfuerzo cortante máximo para la indentación en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , parece relativamente bajo, indicando que un esfuerzo cortante localizado esta probablemente presente en las esquinas del indentador.

La tabla 3.4.3 presenta los resultados del análisis de los volúmenes tanto del material desplazado por arriba de la superficie de la indentación, así como los volúmenes que el indentador generó al realizar la indentación. La carga utilizada fue de 4mN, se empleó una punta de barrido de No-contacto.

Tabla 3.4.3 valores de los volúmenes en las indentaciones en las orientaciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ .

Orientación.	Longitud lados [ $\mu\text{m}$ ]	Vol.Tot. [ $\mu\text{m}^3$ ]	Vol. Arriba [ $\mu\text{m}^3$ ]	Vol.Debajo [ $\mu\text{m}^3$ ]	Relación
$\langle 111 \rangle$	0.47	-8.69e-4	4.32e-4	-1.31e-3	0.33
$\langle 111 \rangle$	0.44	-4.80e-4	46e-4	-1.31e-3	0.29
$\langle 100 \rangle$	0.55	-1.08e-3	9.44e-4	-2.03e-3	0.47
$\langle 100 \rangle$	0.58	-1.82e-3	7.55e-4	-2.58e-3	0.29
$\langle 110 \rangle$	0.48	-6.68e-4	5.56e-4	-1.22e-3	0.45
$\langle 110 \rangle$	0.47	-7.51e-4	5.46e-4	-1.29e-3	0.42

De la tabla se observa que la orientación  $\langle 100 \rangle$  parece tener el mayor desplazamiento hacia el interior del material, en comparación con las orientaciones  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ , esto indica que en esta dirección el material no tiene una recuperación al ser indentado, esto es la indentación ha sobrepasado el régimen elástico y por esa razón la huella se presenta con mayor dimensión, por otro lado el volumen desplazado se observa que también es mayor para esta orientación, lo cual es explicado con la misma razón anterior.

Resumiendo, las imágenes por microscopia de fuerza atómica, presentan que el deslizamiento se produce en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , aunque este deslizamiento no se limita solamente a los planos de la familia  $\{100\}$ . El material desplazado alrededor de la indentación en la dirección  $\langle 110 \rangle$  mostrado en la figura 3.4.11, parece mostrar que el deslizamiento ocurre en  $\{100\}(010)$ . La indentación mostrada en la figura 3.4.9 muestra mas clara este deslizamiento, indicando que el deslizamiento efectivamente ocurre en el sistema de deslizamiento  $\{100\}(010)$ , el cual es consistente con los datos obtenidos para deformación a alta temperatura en nuestros experimentos de compresión.

## Bibliografia.

- 1.- W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7, pp.1564, 1992.
- 2.- J. G. Swadener and G. M. Pharr, in *Thin Films: Stresses and Mechanical Properties VII*, edited by R. Vinci, O. Kraft, N. Moody, and E. Shaffer VIII (*Mater. Res. Symp. Proc.* 594, Warrendale, PA 2000), pp. 525. 2000.
- 3.- J. G. Swadener, I. Rosales, and J. H. Schneibel, in "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IX," J. H. Schneibel, K. J. Hemker, R. D. Noebe, S. Hanada, and G. Sauthoff, eds., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 646*, N3.4.2.1-6, 2001.
- 4.- T. F. Page, W.C. Oliver and C. J. McHargue, *J.Mater. Res.* 7, 450, 1992.
- 5.- R.W. Armstrong, H. Shin and A.W. Ruff. *Acta Metall. Mater.* Vol 43 No. 3, pp.1037-1043,1995.
- 6.- G. Simmons and H. Wang, "Single crystal elastic constants and calculated Aggregate properties" *Handbook*, 2<sup>nd</sup>. Ed., MTI , Press Cambridge, MA, 1971
- 7.- G. R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* 64,pp.533,1981.
- 8.- General Electric Fused Quartz Products, technical data, general catalog number 7705-7725, 1985.



## Capítulo IV

### Conclusiones

Una vez concluidos los objetivos planteados en el proyecto de investigación enfocados al estudio y producción de aleaciones intermetálicas de base Mo-Si del cual se seleccionó específicamente el Mo<sub>3</sub>Si, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Del análisis de los estudios de metalografía y de la realización de cálculos del parámetro de red a partir del estudio de rayos X, el compuesto intermetálico Mo<sub>3</sub>Si resultó ser no un compuesto estequiométrico, esto es, no es un compuesto lineal, sino que presenta un rango composicional de 0.5 % at. Si.
- Después de los tratamientos térmicos de recocido en el Mo<sub>3</sub>Si, se encontró una baja concentración de defectos térmicos en su estructura cristalina. Además se determinó que la densidad del intermetálico aumenta a medida que la concentración de Si disminuye.
- La tenacidad a la fractura a temperatura ambiente se encuentra en el orden de 3 MPa m<sup>1/2</sup>, así como la dureza se encuentra en el orden de 1300 HV, la cual es muy similar a la de otros compuestos intermetálicos con la misma estructura A15.
- La resistencia a 1400°C del Mo<sub>3</sub>Si en pruebas de compresión, esta en función de la velocidad de compresión así como de la concentración de Si. Además, la mayor resistencia de las aleaciones con 22% at. Si, se atribuye principalmente a la presencia de partículas de α-Mo, las cuales detienen el crecimiento de las grietas producidas en el proceso de deformación.
- La solubilidad de elementos tales como Y, Hf, W, Ta y Zr, en la matriz de Mo<sub>3</sub>Si resultó encontrarse en niveles menores al 2 % at.
- La adición de Nb en la matriz de Mo<sub>3</sub>Si resultó en un considerable incremento en la resistencia a la deformación a alta temperatura en el intermetálico, debido a la rápida difusión del Nb en la matriz al incrementar la concentración de Nb. Además que la sustitución de átomos de Mo por átomos de Nb, realizaron un aumento en la dureza de la matriz del Mo<sub>3</sub>Si.
- Al realizar los ensayos de compresión con diferente velocidad inicial de compresión a 1400°C en las aleaciones con adiciones de Nb, se obtuvo que el exponente del esfuerzo encontrado se encuentra en el orden de  $\eta = 6$ .
- En pruebas de difusión realizadas en las aleaciones con adiciones de Nb, se determinó que el coeficiente de difusión depende de la concentración de Nb en la

aleación, más no del tiempo de tratamiento térmico. En estas pruebas de difusión el mecanismo operante es totalmente del tipo sustitucional.

- La adición de Cr y V, en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , afectaron su parámetro de red, disminuyéndolo a medida que la sustitución de átomos de Mo por átomos de estos elementos es realizada completamente, sin embargo, no se observó un efecto significativo en los valores de dureza en la matriz de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ .
- Dentro de la fabricación de monocristales de  $\text{Mo}_3\text{Si}$ , se obtuvo que al orientar el monocristal en tres diferentes direcciones cristalográficas, la nanodureza y el módulo elástico evaluado a partir de pruebas de nanoindentación, fue mayor en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , seguida en orden de las orientaciones  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ , en el rango de 380-460 GPa para el módulo elástico y 18-22.5 GPa para la nanodureza, dependiendo de la carga aplicada.
- A partir de imágenes obtenidas por microscopía de fuerza atómica, se observó una deformación localizada en los bordes de las indentaciones (apilamiento de material), estas deformaciones se determinó que están alineadas con la dirección cristalográfica en el sistema de deslizamiento  $\{100\}(010)$ .
- En pruebas de compresión a alta temperatura de estos monocristales orientados cristalográficamente, con ejes de compresión en  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ , se observó un esfuerzo a la cedencia mayor en la orientación  $\langle 100 \rangle$ , seguido de la orientación  $\langle 111 \rangle$  y finalmente la orientación  $\langle 110 \rangle$ , para las dos velocidades iniciales de deformación utilizadas ( $10^{-3}$  y  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ).
- A partir del análisis de las huellas de deslizamiento observadas en las caras de los especímenes deformados, mediante su proyección estereográfica, se determinó que los planos de deslizamiento activados fueron  $\{010\}$  y  $\{012\}$  para las direcciones  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  respectivamente. No se observaron huellas de deslizamiento en la muestra  $\langle 100 \rangle$ , debido a que su factor de Schmid es cero.
- El análisis de esfuerzo cortante máximo realizado sobre el plano de deslizamiento en  $\{012\}$ , mostró un valor similar al obtenido sobre el plano de deslizamiento en  $\{010\}$ .
- De las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión y alta resolución se encontraron defectos producidos por la deformación mecánica a alta temperatura sobre el plano de deslizamiento (012), se detectó una dislocación parcial de borde probablemente con un vector de Burgers de  $a/2\langle 100 \rangle$ .

Artículos publicados a la fecha de presentación del proyecto de Investigación.

1. **I. Rosales** and J. H. Schneibel, " Stoichiometry and mechanical properties of  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ". Intermetallics vol. 8, pp. 885-889. 2000.
- 2.- J.G. Swadener, **Isai Rosales** and J. H. Schneibel."Elastic and Plastic Properties of  $\text{Mo}_3\text{Si}$  measured by Nanoindentation." , MRS. Mater. Res. Soc. 2000, N4.2.1-N4.2.6

Fe Errata

En la grafica y texto de la pagina 60 y 61 dice  $\text{Mg/m}^3$ , debe decir  $\text{mg/m}^3$ .