

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE LA MACROALEACIÓN Y DEL PROCESAMIENTO
SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL COMPUESTO
INTERMETÁLICO NiAl.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

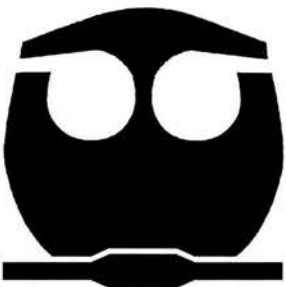
DOCTOR EN METALURGIA

P R E S E N T A

M. en C. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JULIO ALBERTO JUÁREZ ISLAS



Ciudad Universitaria, D.F., marzo del 2004



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.

Sitio en donde se desarrolló el tema
Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), UNAM

Jurado Asignado

Presidente:	Dr. Bernardo Campillo Illanes (FQ)
Primer Vocal:	Dr. José Gerardo Cabañas Moreno (ESIQIE IPN)
Segundo Vocal:	Dr. Arturo Barba Pingarrón (FI)
Tercer Vocal:	Dr. Octavio Álvarez Fragoso (IIM)
Secretario:	Dr. Carlos González Rivera (FQ)
Primer Suplente:	Dr. José Gonzalo González Rodríguez (UAEMor)
Segundo Suplente:	Dr. Manuel Guadalupe Amaya Malpica (IMP)
Director de tesis:	Dr. Julio Alberto Juárez Islas
Sustentante:	M. en C. Jesús Mario Colín de la Cruz.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido y ayudado a alcanzar esta meta

A mis padres, Sr. Mario Colín, Sra. Agustina de la Cruz y a mis hermanos Carlos y Cynthia por que siempre me brindaron su apoyo incondicional.

A mi abuelita Boni, a mi tía Anita y a mi tío Pepe por sus valiosos consejos y enseñanzas y por que siempre me han impulsado a seguir adelante.

A mi esposa Centy y a sus padres, Lic. Román Virto Valtierra y Sra. Micaela Martínez, por todo el apoyo y comprensión brindados.

A mi tía María, a mi padrino Silverio (QEPD) y a mis primos José Angel y Claudio, por que siempre han estado conmigo en los momentos en que más los he necesitado (y en los que no, también).

A mi director de tesis, el Dr. Julio A. Juárez Islas por sus invaluable comentarios y sugerencias durante el desarrollo del presente proyecto de investigación.

A los Doctores: Bernardo Campillo Illanes, Gabriel Torres Villaseñor y Dr. Carlos González Rivera por sus apreciables comentarios, sugerencias y por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de la presente investigación.

A mis amigos, Lic. Angélica González, M. en C. René Guardián, Dr. Andrés Aguilar, Dr. Sergio Serna, Dr. Juan Manuel Zagal, Dr. Isaí Rosales, Dr. Gabriel Lara, Dra. Socorro Valdez, Dr. Saíd Robles, Dr. Gerardo Arámburo, Dr. Sergio García.

Al Dr. José Reyes Gasga, Físico Luís Rendón, Dr. Horacio Martínez, Dr. Octavio Álvarez, por sus comentarios y observaciones en la parte correspondiente a la Microscopía Electrónica de Transmisión.

Al Dr. José Luís Albarrán y Dr. Osvaldo Flores por haberme permitido usar las instalaciones del CCF, que están a su cargo.

Al equipo técnico que labora en el IIM, Dra. Leticia Baños, M. en C. José Guzmán, Q. Carmen Vázquez, Ing. José de Jesús Camacho S., Sr. E. Caballero, Sra. Rosario, Dr. Alfredo Maciél, Ing. Ernesto Sánchez, Lic. Sara Jiménez, M en C. Ciro Márquez (FQ), Sra. Elvia Velázquez (PUCIM), Sra. Silvia Linares (CCF), Srita. Linaloe Hurtado(CCF), Sr. Anselmo González (CCF), Srita. Antonia (CCF) por el soporte técnico brindado.

A todos los antes mencionados

Gracias



Resumen

Los compuestos intermetálicos de NiAl poseen un alto ordenamiento de su red cristalina por lo que exhiben propiedades atractivas tales como un alto punto de fusión, gran estabilidad a las reacciones químicas, resistencia a esfuerzos mecánicos a alta temperatura, baja densidad entre otros. La exhibición de estas características los hace potencialmente útiles para aplicaciones estructurales a alta temperatura, sin embargo, exhiben también una ductilidad extremadamente baja a temperatura ambiente, la cual impide su aplicación. El propósito del presente trabajo fue el determinar una ruta tecnológica viable para incrementar la ductilidad a temperatura ambiente del compuesto intermetálico NiAl. Para tal efecto se prepararon mediante solidificación rápida, 10 aleaciones de níquel-aluminio macroaleadas con cobre, 5 ricas en aluminio y 5 ricas en níquel. Las aleaciones ricas en aluminio mostraron microestructuras monofásicas además de un incremento de la dureza y del parámetro de red a de la fase beta-(Ni,Cu)Al con respecto al contenido de cobre. Por otra parte, las aleaciones ricas en níquel exhibieron microestructuras bifásicas con una disminución de la dureza y del parámetro de red a de la fase beta-(Ni,Cu)Al como función de la variación del contenido de cobre. Se observó además un incremento de la ductilidad de las aleaciones ricas en níquel, el cual está asociado a una transformación martensítica del tipo termoelástica.

Summary

Intermetallic compounds of nickel-aluminum possess a high ordering crystal lattice, so they exhibit attractive properties such as high melting point, great stability to chemical reactions, high resistance to mechanical stresses at elevated temperature and low density between many others. The exhibition of such characteristics make intermetallic compounds potential materials for structural applications at high temperatures, however, they exhibit an extremely low ductility, which hinders the before mentioned application. The purpose of the present work was the determination of a technologic route focused to the ductilization of the intermetallic compound of nickel-aluminum. Ten alloys of nickel-aluminum macroalloyed with copper were prepared by the melt-spinning rapid solidification technique; five were aluminum rich and five nickel rich. Aluminum rich alloys showed monophasic microstructures besides to a hardness and beta-(Ni,Cu)Al phase lattice parameter increase as a function of copper content. In the other hand, nickel rich alloys showed biphasic microstructures with a hardness and beta-(Ni,Cu)Al phase lattice parameter decrease respect to the copper content. In addition, it was observed a ductility increase in the nickel rich alloys, which is related to a thermoelastic martensitic transformation.

INDICE

RESUMEN	1
INDICE	2
INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO 1	
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
1.1. Compuestos intermetálicos (definición)	7
1.2. Tipos de enlace en los compuestos intermetálicos	10
1.3. La estructura en los compuestos intermetálicos	12
1.4. Defectos de las redes intermetálicas	14
1.5. El sistema NiAl	20
1.6. Mecanismos de ductilidad en los compuestos intermetálicos	22
1.7. Técnicas de ductilización empleadas en los compuestos intermetálicos	27
CAPITULO 2	
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
2.1. Fabricación de las aleaciones intermetálicas	36
2.2. Solidificación rápida y obtención de muestras	38
2.3. Caracterización de muestras	41
CAPITULO 3	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Aleaciones de CuNiAl con solidificación normal	
3.1.1. Rayos-x	55
3.1.2. Microdureza Vickers	64
3.1.3. Microestructura	67

3.2. Aleaciones de CuNiAl con solidificación rápida	
3.2.1. Obtención de muestras	72
3.2.2. Difracción de rayos-x	77
3.2.3. Microdureza Vickers	83
3.2.4. Observaciones de TEM	86
3.2.5. Ensayos de Tensión	93
CAPITULO 4	
RESUMEN Y CONCLUSIONES	
4.1. Resumen	98
4.2. Conclusiones	107
REFERENCIAS	109

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la eficiencia de las máquinas y equipos de potencia como las turbinas de gas han alcanzado un alto grado de perfeccionamiento. Lo anterior implica que tales equipos trabajen a temperaturas cada vez más elevadas. Esto exige materiales más tenaces y resistentes a la corrosión y oxidación a altas temperaturas.

Una alternativa para esta demanda son los compuestos intermetálicos, los cuales son aleaciones de alto ordenamiento cristalográfico, en donde diferentes especies atómicas ocupan sitios específicos dentro de la red cristalina⁽¹⁾.

Los fuertes enlaces entre los átomos de este tipo de materiales, les confieren propiedades atractivas entre las que destacan, un incremento en su punto de fusión, alta estabilidad estructural y resistencia a las reacciones químicas⁽¹⁾, por ejemplo, resistencia a la corrosión y oxidación. Además exhiben módulos de corte superiores en comparación con los metales y las aleaciones convencionales las cuales poseen estructuras cristalográficas desordenadas⁽²⁾. A continuación se presentan algunos ejemplos: 70 Gpa para el NiAl⁽³⁾, 114 Gpa para CoAl⁽³⁾, 77.3 Gpa para Ni₃Al⁽³⁾, 85.5 Gpa para Ni₃Fe⁽³⁾, entre otros. Comparados con los módulos de algunas superaleaciones de base Ni tales como: el Astrology bar con 1410 Mpa⁽⁴⁾, Inconel 600 620 Mpa⁽⁴⁾, Nimonic 75 750 Mpa⁽⁴⁾, Nimonic 80A 1240 Mpa⁽⁴⁾, los cuales son mucho más bajos. Todas estas características hacen de los compuestos intermetálicos, materiales de uso potencial en aplicaciones estructurales y de alta temperatura. Sin embargo, los fuertes enlaces y la baja simetría de los modos de deformación además del alto ordenamiento de la estructura, dan lugar a una excesiva fragilidad y dureza a temperatura ambiente, así como poca o nula deformabilidad de estos compuestos intermetálicos⁽⁵⁾. Esto obviamente es una desventaja la cual es más que suficiente para impedir su total aplicación en los campos antes mencionados. Existen dos teorías⁽⁶⁾ que tratan de explicar el fenómeno de la poca deformabilidad y fragilidad excesiva en este tipo de materiales:

1) La disponibilidad de un número insuficiente de planos de deslizamiento provocado por la baja simetría de la estructura.

2) Límites de grano débiles⁽⁶⁾.

A este respecto, actualmente la ciencia de materiales trata de ductilizar estos compuestos intermetálicos mediante el diseño, desarrollo y aplicación de técnicas de procesamiento entre las que figuran la adición de micro y macroaleantes⁽⁷⁾, además de las técnicas de solidificación⁽⁸⁾.

Existe una amplia variedad de compuestos intermetálicos tales como TiAl^(9,10), Ti₃Al^(9,10), Al₃Ti^(9,10), Ni₃Al^(9,10,11), NiAl^(5,9,10,11), CoAl^(9,10,11), NiTi⁽¹¹⁾, FeTi⁽³⁾, CoTi⁽³⁾, CoZr⁽³⁾, CoHf⁽³⁾, FeCo⁽¹²⁾, Fe₃Al⁽⁹⁾, FeAl⁽⁹⁾, CuZn⁽¹²⁾, V₃Si⁽¹²⁾, V₃Ga⁽¹²⁾, Nb₃Sn⁽¹²⁾, Nb₃Al^(3,12), Cr₃Si^(3,12), entre muchos otros. El compuesto intermetálico NiAl fue seleccionado para esta investigación ya que posee características tales como alto punto de fusión, baja densidad, gran estabilidad a las reacciones químicas, alta conductividad térmica y estabilidad termodinámica. La exhibición de estas propiedades lo hace muy atractivo para aplicaciones estructurales, de alta temperatura, y aún nucleares⁽⁵⁾. Sin embargo, como todo intermetálico, la falta de ductilidad y de tenacidad a temperatura ambiente es su principal defecto.

En el presente trabajo se pretende analizar el efecto conjunto que tiene la adición de un tercer elemento aleante, así como el proceso de solidificación, sobre las propiedades mecánicas del compuesto intermetálico NiAl, para lo cual se plantea la siguiente:

Hipótesis

La adición de un tercer elemento aleante, en este caso el Cu, así como el proceso de solidificación, pueden modificar la estructura cristalina del compuesto intermetálico NiAl en una manera benéfica para su ductilización

Se escogió el elemento Cu ya que presenta un radio atómico muy similar al del Ni ($r_{\text{atCu}}=1.412 \text{ \AA}$, $r_{\text{atNi}}=1.377 \text{ \AA}$, $r_{\text{atAl}}=1.582 \text{ \AA}$)⁽⁵⁰⁾, además de que es un elemento de fácil acceso en este país.

Dado lo anterior, los **objetivos** del presente trabajo de investigación son:

Objetivo General

- Formular una ruta tecnológica viable para incrementar la ductilidad a temperatura ambiente del compuesto intermetálico NiAl con estructura B2 tipo CsCl.

Objetivos Particulares

- Incrementar la ductilidad a temperatura ambiente del compuesto intermetálico NiAl mediante la macroaleación y el empleo de una técnica de solidificación rápida para el control microestructural, en la zona de estabilidad de NiAl en el sistema ternario de NiAlCu, explorando las zonas ricas en Al y ricas en Ni.
- Establecer el efecto de la macroaleación y de la solidificación rápida sobre las propiedades mecánicas del compuesto intermetálico bajo estudio, mediante el análisis de los resultados obtenidos con las técnicas apropiadas de caracterización de materiales.
- Efectuar un análisis y una discusión enfocados a establecer las razones que explican los efectos observados experimentalmente.

Capítulo I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 Compuestos intermetálicos (definición)

Durante los últimos diez años, los compuestos intermetálicos han sido de enorme y creciente interés para la ciencia y tecnología de los materiales. Desde la década de los 70's los compuestos intermetálicos han sido considerados como materiales de alto desempeño, para aplicaciones a temperaturas elevadas y se espera además, el desarrollo de una nueva clase de materiales estructurales sobre la base de los compuestos intermetálicos. Pero, ¿qué es un compuesto intermetálico? La literatura define a un compuesto como el que consta de 2 o más elementos que se combinan de una manera específica, de tal manera que ya no se pueden identificar por sus propiedades originales e individuales y sólo pueden ser separados mediante una acción química^(1,2).

Los compuestos intermetálicos en su concepción más simple, son el resultado de la combinación de varios metales que dan lugar a la formación de aleaciones que están constituidas por dos o más elementos que dan origen a una nueva fase con su propia composición, estructura cristalina y propiedades^(5,7,8). Los compuestos intermetálicos, difieren de las aleaciones convencionales, en un número importante de formas; las aleaciones convencionales consisten básicamente de una solución sólida desordenada de uno o más elementos metálicos, no tienen una fórmula química particular y se describen mejor como consistentes de un material base al cual se le han agregado ciertos porcentajes de otros elementos. En términos químicos, las aleaciones son mezclas de fases^(5,13), y los compuestos intermetálicos por otro lado, son compuestos químicos particulares basados en una fórmula atómica definida, con un rango fijo o reducido de composición química.

Una observación un tanto general acerca de los compuestos intermetálicos se presenta en la figura 2.1.1. En sistemas metálicos binarios y multicomponentes, se observa la ocurrencia de varias fases cristalinas terminales e intermedias, estables y metaestables. Existen compuestos intermetálicos como la fase AB_x de la figura 2.1.1 (a), la cual generalmente cristaliza con una estructura diferente de la de los elementos que la constituyen y que presenta un rango despreciable de homogeneidad.

Termodinámicamente, la composición de cualquier fase de este tipo es variable; sin embargo, en un número de casos la posible variación en composición es muy pequeña lo cual da lugar a la formación de fases de composición casi invariable o fases estequiométricas. En la figura 2.1.1 (b) y (c), se aprecia la formación de la fase eutéctica $\alpha+\beta$ y la fase intermetálica γ respectivamente.

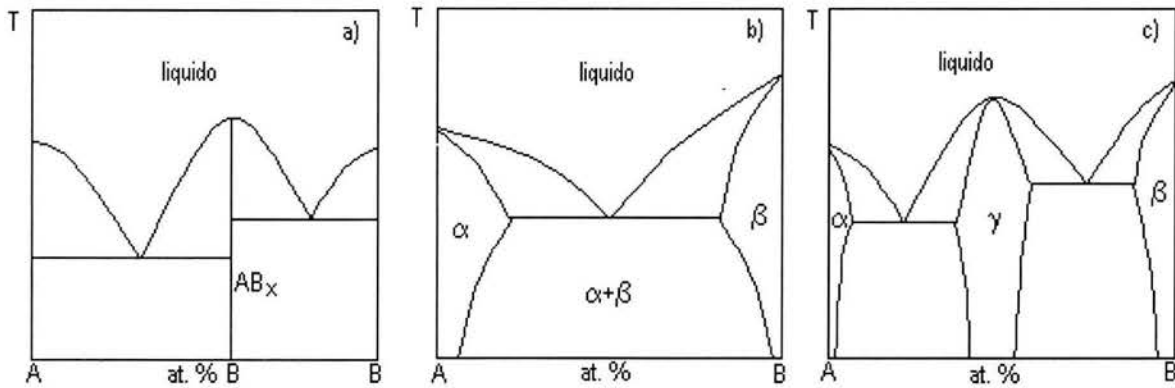


Fig. 1.1.1. Ejemplos de diagramas de fase binarios simples. a) Fusión congruente, estequiométrica. El compuesto se forma a la composición correspondiente a la fórmula AB_x . b) No hay formación de fase intermedia. Los componentes muestran cierta solubilidad sólida mutua. c) Los dos componentes muestran solubilidad sólida limitada (formación de las fases α y β). Existe la formación de una fase intermedia γ la cual es homogénea en un cierto rango de composición⁽³⁾.

Estas tienen un rango de composición variable y se les denomina fases no estequiométricas. En la mayoría de los diagramas de fase que han sido reportados se pueden encontrar ejemplos de los tres casos. Estas fases se caracterizan por rangos de homogeneidad (rangos de solubilidad sólida) los cuales, en el caso de fases terminales, incluyen los componentes puros y estos generalmente tienen una extensión variable la cual es dependiente de la temperatura. En el caso de un rango de homogeneidad, la fusión congruente (una sola fase sólida que se transforma en una fase líquida) se limita a una, dos o tres composiciones, dependiendo de las relaciones de energía libre entre las fases sólida y líquida del sistema⁽¹⁰⁾ En las composiciones remanentes, las soluciones sólidas funden incongruentemente, es decir, la fase sólida se transforma en dos fases diferentes, una sólida y una líquida, coexistiendo ambas a una temperatura determinada. Se puede decir que cada una de estas composiciones está formada por una secuencia de reacciones sólido líquido en la que las composiciones y proporciones de las fases sólida y líquida son progresivamente alteradas de acuerdo a la caída de la temperatura. La composición para la fusión congruente está determinada por la relación entre las curvas de energía libre para las fases sólida y líquida en un sistema y no por relaciones atómicas simples. Es probable que en la mayoría de las soluciones sólidas intermetálicas tal fusión ocurra a composiciones no estequiométricas aunque la desviación desde la estequiometría en muchos de estos materiales es sin duda muy pequeña. Los compuestos intermetálicos son considerados como aleaciones homogéneas debido a que forman una sola fase y ésta se forma generalmente por la combinación (siguiendo las reglas de valencia química), de dos o más metales que no son similares

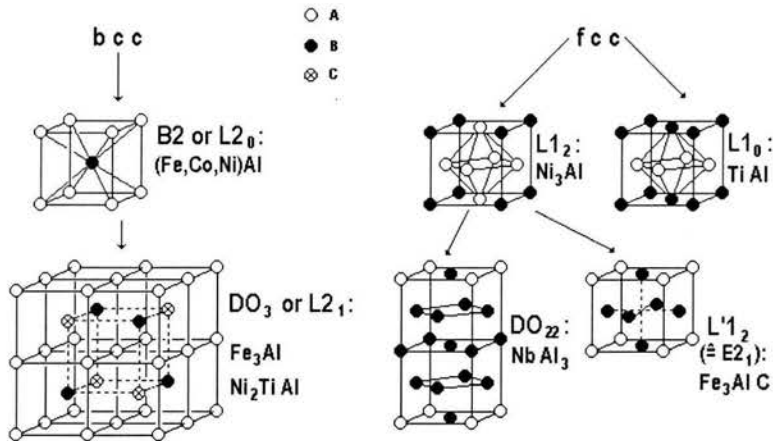


Fig. 1.1.2 Algunas estructuras cristalinas intermetálicas simples las cuales son derivadas de las estructuras bcc y fcc respectivamente, con ejemplos típicos⁽¹²⁾

química. Los compuestos intermetálicos se forman debido a que la fuerza del enlace entre átomos diferentes es mayor que la del enlace entre átomos similares o iguales⁽¹²⁾. Por lo tanto, los intermetálicos forman estructuras cristalinas particulares con una distribución atómica ordenada en donde los átomos están preferentemente rodeados por átomos similares o iguales. Ejemplos de tales estructuras cristalinas se muestran en la figura 1.1.2. La estructura cristalina de un compuesto intermetálico se determina por la fuerza y carácter del enlace en el cristal, el cual depende de la configuración electrónica particular. La relación entre el tipo de estructura y las propiedades atómicas de los átomos constituyentes no es tan simple y por lo tanto, se han empleado varios criterios para correlacionar el tipo de estructura y de fase para predecir la estructura cristalina para una fase dada o grupo de fases. De este modo, no es de esperarse que todos los intermetálicos presenten un enlace metálico similar al de los elementos metálicos constituyentes. Los átomos en las aleaciones convencionales están ligados mediante enlaces metálicos relativamente débiles, con el núcleo atómico flotando en una "nube" de electrones que tienen la habilidad de poder moverse en una manera más o menos libre, esta es la razón por la que los metales son buenos conductores eléctricos⁽⁵⁾. En contraste, los enlaces en los compuestos intermetálicos pueden ser parcialmente iónicos o covalentes, y por lo tanto más fuertes⁽³⁾. Alternativamente, el enlace puede ser enteramente metálico, pero los átomos de los elementos individuales toman posiciones preferenciales dentro de la red cristalina. Esta condición, la cual es referida como "ordenamiento", conduce a un cambio abrupto en las propiedades mecánicas del material^(6,15). Este fenómeno le otorga a los compuestos intermetálicos sus propiedades características tales como altos puntos de fusión y gran resistencia, particularmente a temperaturas elevadas, pero

pobre o nula ductilidad. En este aspecto los compuestos intermetálicos tienen semejanza con los materiales cerámicos, sin embargo, a diferencia de éstos, los intermetálicos tienen un lustre metálico y lo mismo conducen bien el calor que la electricidad, además, pueden generalmente ser procesados mediante las técnicas metalúrgicas convencionales.

1.2 Tipos de enlace en los compuestos intermetálicos.

Un compuesto intermetálico simple puede presentar más de un tipo de enlace, es decir, compuestos cuyo enlace es predominantemente iónico, covalente, metálico o un tipo de enlace intermedio entre estos tipos. En la literatura^(10,12,15) se mencionan 6 tipos de enlace principales para los compuestos intermetálicos:

1. Compuestos con enlace predominantemente iónico. Se forman en sistemas binarios cuando las características electroquímicas de los constituyentes difieren grandemente. En general, los compuestos con enlace puramente iónico, tienen un rango de homogeneidad muy restringido y se representan mediante una línea vertical en los diagramas de fase. Dentro de los compuestos intermetálicos con enlace predominantemente iónico, se presentan 2 tipos: compuestos AB que usualmente tienen una estructura que puede ser tipo cloruro de sodio (B1), mezclas de zinc (B3) o wurtzita (B4). Por otro lado, los compuestos del tipo A_2B_3 y AB_3 presentan las estructuras tipo La_2O_3 (D5) y BiF_3 (DO₃) respectivamente.

2. Compuestos con enlace transicional iónico-metálico. Como una regla general, los compuestos intermetálicos cuyo enlace es intermedio entre iónico y metálico poseen un arreglo empaquetado de los componentes electronegativos. Varios compuestos parcialmente iónicos cristalizan dentro de la estructura antiisomorfa de la fluorita (C1). En esta estructura, los átomos del componente electronegativo se encuentran en una red cúbica de alto empaquetamiento, y los átomos del componente electropositivo ocupan los intersticios tetraédricos. La estructura de estos compuestos es el resultado de tres factores: la diferencia en electronegatividades de los componentes, la diferencia entre sus valencias y la diferencia entre sus radios iónicos. Debido a que la diferencia de electronegatividad entre los componentes decrece en series homólogas, el tamaño y difusividad del elemento iónico se incrementa y las atracciones del tipo van der Waals que son favorecidas por el alto empaquetamiento, pueden desarrollarse entre los componentes electronegativos.

3. Compuestos con enlace mezclado, iónico, covalente y metálico. En ciertos compuestos, el enlace es una mezcla de tres tipos, a saber, iónico, covalente y metálico. Muchos de esos compuestos tienen una estructura tipo arseniuro de níquel (B8). En esta estructura los átomos electronegativos

forman una subred hexagonal de alto empaquetamiento, a su vez, los átomos electropositivos están situados en sitios octaédricos. Los compuestos que presentan este tipo de estructura, son compuestos de la clase AB en donde A es usualmente un metal de transición y B pertenece al grupo III-B, IV-B, V-B o VI-B.

4. Compuestos con enlace metálico - compuestos electrónicos. Los compuestos con enlace metálico se forman con elementos metálicos que tienen aproximadamente el mismo radio atómico así como electronegatividades similares. Tales compuestos son electrónicos si sus componentes pertenecen a grupos diferentes en la tabla periódica y sus tamaños atómicos no difieren por más de 15 por ciento. El efecto principal de la sustitución de un átomo de soluto por un átomo de solvente es un cambio de la relación electrón-átomo.

5. Compuestos con enlace metálico o fases de Laves. Se forman compuestos intermetálicos con estructuras características de las fases de Laves si se cumple con tres condiciones: primero, la diferencia entre los tamaños atómicos de los componentes debe ser lo suficientemente grande para permitir una densidad de empaquetamiento mayor que la que resulta del empaquetamiento de esferas de igual tamaño. Segundo, la naturaleza electroquímica de los componentes debe ser similar. Tercero, la relación electrón-átomo debe estar dentro de ciertos límites. Existen tres tipos principales de estructuras de las fases de Laves: la estructura cúbica del tipo $MgCu_2$ (C15), la estructura hexagonal tipo $MgNi_2$ (C14) y la también estructura hexagonal tipo $MgZn_2$ (C36). La mayoría de las fases de Laves son compuestos de línea, es decir, estequiométricos; sin embargo, se cree en la existencia de compuestos con rangos de composición relativamente amplios. La restricción de rangos de homogeneidad estrechos se debe a los requerimientos de empaquetamiento. La estabilidad de las fases de Laves que contienen un metal de transición se incrementa por la transferencia de un electrón desde el otro metal a un orbital interno parcialmente lleno del metal de transición. Esta transferencia de electrones introduce una contribución iónica al enlace y está acompañada por un incremento en el calor de formación. El efecto de la energía de transferencia de electrones es opuesto al de la energía de formación resultante de relaciones de tamaño atómico desfavorables y por lo tanto contribuyendo a hacer posible la formación de las fases de Laves en sistemas con relaciones de tamaño atómico que no son ideales. Por lo tanto, no es sorprendente que las grandes desviaciones de la relación ideal se encuentren en fases de Laves que contienen un elemento de transición.

6. Compuestos con enlace covalente. El enlace covalente típico ocurre en cristales en los cuales un átomo tiene cuatro vecinos más cercanos. La relación de electrones de valencia por átomo en esos

cristales es de 4 a 1 (4:1), y cada átomo tiende a formar cuatro enlaces covalentes. Estas fases tienen una estructura tipo sulfuro de zinc (B3). Los compuestos intermetálicos con enlace predominantemente covalente se forman sólo si la diferencia en características electroquímicas de los componentes es pequeña. Como la contribución iónica al enlace se incrementa, el calor exotérmico de formación también aumenta. El grado de polarización del anión depende de los tamaños y deformabilidades del anión y del catión, así como de la diferencia entre sus electronegatividades.

En los compuestos intermetálicos desordenados los átomos constituyentes no ocupan posiciones definidas en la red. Un arreglo aleatorio es favorecido por la debilidad de los enlaces. Por otra parte, muchos compuestos iónicos son ordenados y cualquier carencia de perfección en su estructura se debe principalmente a defectos puntuales⁽¹⁶⁾. Los compuestos covalentes por su parte, no son desordenados debido a la fuerza de su enlace y a requerimientos geométricos. Entre los compuestos con enlace metálico sólo las fases de Laves no presentan desorden apreciable debido a que su estabilidad radica básicamente en la retención del empaquetamiento especialmente denso de sus átomos⁽¹⁰⁾. Los compuestos electrónicos por su parte presentan desorden debido a la debilidad de su enlace y a la carencia de requerimientos geométricos. Los compuestos electrónicos **b** son desordenados y también muy estables. Tal estabilidad radica más en su entropía relativamente alta, que en el cambio de entalpía de formación la cual es relativamente pequeña. Los compuestos electrónicos con tendencia al ordenamiento poseen el grado de ordenamiento más alto en la composición estequiométrica. En los compuestos desordenados se asume que el grado de desorden se mantiene a través del rango de homogeneidad.

1.3 La estructura en los compuestos intermetálicos.

Los factores que controlan la estructura de un compuesto intermetálico son⁽¹⁶⁾:

- a) Enlace químico.
- b) Diferencia de electronegatividad
- c) Energía de banda, concentración de electrones
- d) Factores geométricos
- e) Factor de tamaño.

Existen varias fases intermetálicas que poseen la misma composición estequiométrica o al menos similar y también cristalizan en el mismo sistema cristalino y espacio grupal con la misma ocupación de

sitios y posiciones atómicas. Tales compuestos son considerados como pertenecientes al mismo *tipo de estructura*. La referencia al tipo de estructura es la manera más simple y más conveniente de describir la estructura de la fase específica. Por lo general se menciona primero la fórmula del primer representativo identificado, el prototipo, y posteriormente el tipo de estructura⁽¹⁶⁾. La estructura cristalina de los compuestos intermetálicos es ordenada y se caracteriza por ser una estructura con ordenamiento de alto rango, ya que cada uno de los elementos que la integran, posee un lugar perfectamente definido dentro de la red cristalina. Esta misma característica de alto orden hace que las dislocaciones en estos compuestos sean mucho más restringidas que en las aleaciones desordenadas lo cual resulta en la retención y en algunos casos un incremento de la tenacidad a elevadas temperaturas lo cual es una característica muy deseable⁽¹⁵⁾. La estructura cristalina ordenada, depende de la composición química y de la temperatura, y debido a esta estructura ordenada, el intermetálico presenta excelentes propiedades como son su resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y oxidación a temperatura ambiente, elevada dureza entre otras. Sin embargo, la alta tenacidad es usualmente relacionada con pobre o nula deformabilidad y excesiva fragilidad a bajas temperaturas. Las teorías que tratan de explicar este fenómeno son⁽¹⁵⁾:

- a) Disponibilidad de un número insuficiente de sistemas de deslizamiento provocado por la baja simetría de la estructura.
- b) Límites de grano débiles.

Entre los intentos que se han hecho por mejorar la ductilidad de los intermetálicos se encuentran: la solidificación rápida, la macro y microaleación como en el caso del compuesto intermetálico Ni_3Al con la adición de boro⁽¹⁵⁾. La tenacidad y deformabilidad se pueden controlar mediante varios mecanismos diferentes, dependiendo del esfuerzo y la temperatura de trabajo o de operación del material. El orden cristalográfico de alto rango que poseen los compuestos intermetálicos, también tiene efectos significativos en los fenómenos de difusión controlada tales como la recuperación, recristalización y crecimiento de grano. La energía de activación para estos procesos se incrementa y el proceso se hace más lento, de tal forma que los intermetálicos ordenados tienden a exhibir alta resistencia a la termofluencia.

1.4 Defectos de las redes intermetálicas.

Debido a que los compuestos intermetálicos varían en parentesco desde las soluciones sólidas terminales hasta los cristales iónicos, sus defectos exhiben una familiaridad similar⁽¹⁷⁾. Todos los defectos distorsionan la red cristalina y consecuentemente interactúan unos con otros. En un cristal real, el defecto aislado no es un estado usual. Existen básicamente dos tipos de defectos de red en los compuestos intermetálicos los cuales a su vez se subdividen en subgrupos cada uno^(17,18).

1. Defectos puntuales.

I. No estequiometría. Si el compuesto intermetálico tiene un campo de fase extendido, el defecto más común es el de la no estequiometría. Esto se debe a que es muy difícil la preparación de un compuesto con la composición estequiométrica exacta, así como el determinar si un compuesto está dentro del 0.1 % de la estequiometría. El compuesto está fuera de la estequiometría por muchas y variadas razones, y esto es equivalente a una concentración igual de átomos extraños o impurezas^(17,18). Los compuestos con enlace covalente no presentan o sufren el defecto de la no estequiometría. Los efectos del defecto de la no estequiometría tienden a ser mayores que el orden del estado de agregación. En la solución sólida aleatoria (RSS Random Solid Solution) pequeñas cantidades de no estequiometría o desviaciones de la misma, tienen un efecto pequeño sobre las propiedades debido a que la estequiometría no tiene un significado especial en este estado.

II. Átomos de impureza. Una pequeña concentración de átomos de impureza (del orden de partes por billón) no produce por sí misma efectos tan grandes en una solución sólida aleatoria como lo hace en un metal puro. Sin embargo, en una estructura ordenada la presencia de átomos de impureza si podría tener un efecto si además se efectúa la introducción de una vacancia, como es el caso de una impureza divalente en un cristal iónico, la cual viene acompañada por una vacancia. Así, la combinación impureza-vacancia tiene un efecto aún mayor que el del átomo impureza únicamente. El fortalecimiento de una combinación impureza-vacancia es mucho más grande debido a que la red puede ser tetragonalmente distorsionada⁽¹⁷⁾.

III. Vacancias. Existen tres tipos de vacancias, las vacancias extrínsecas, las vacancias intrínsecas o térmicas y las vacancias de estructura cristalina. El número de vacancias extrínsecas se determina por el cambio en la energía del cristal con la relación electrón-átomo. Por ejemplo, en el compuesto de NiAl,

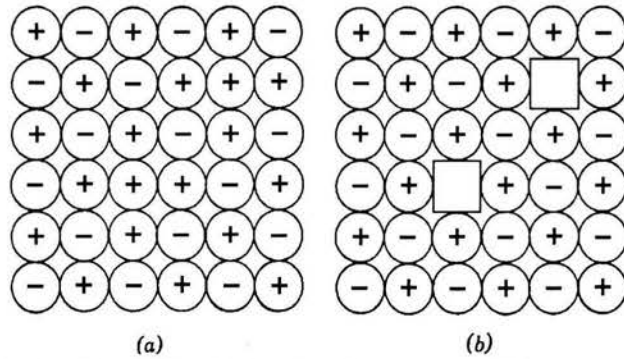


Fig 1.4.1. Defectos no estequiométricos: (a) sustitucional, positivo en exceso; (b) vacancias, exceso de positivo⁽¹⁷⁾.

los átomos no estequiométricos de aluminio están acompañados por vacancias (ver fig 1.4.1). Similarmente es de esperarse que los átomos de impureza trivalentes y tetravalentes produzcan vacancias extrínsecas en el NiAl. Para determinar si un sistema es verdaderamente una estructura de defectos que contiene vacancias extrínsecas es necesario medir cambios de densidad junto con cambios en el parámetro de red.

IV. Desorden diluido. Este es un defecto en la red ordenada y que consiste en un par de átomos en sitios equivocados. La figura 1.4.2 (a) muestra que los átomos mal ubicados pueden ser enlaces de vecinos más cercanos o no enlazados como en la figura 1.4.2 (b). El estado de no enlace es más probable a temperaturas más altas. En la figura 1.4.2 (c) se aprecia como las vacancias son las que tienen una mayor probabilidad de enlazar átomos equivocados para minimizar la energía asociada con el orden.

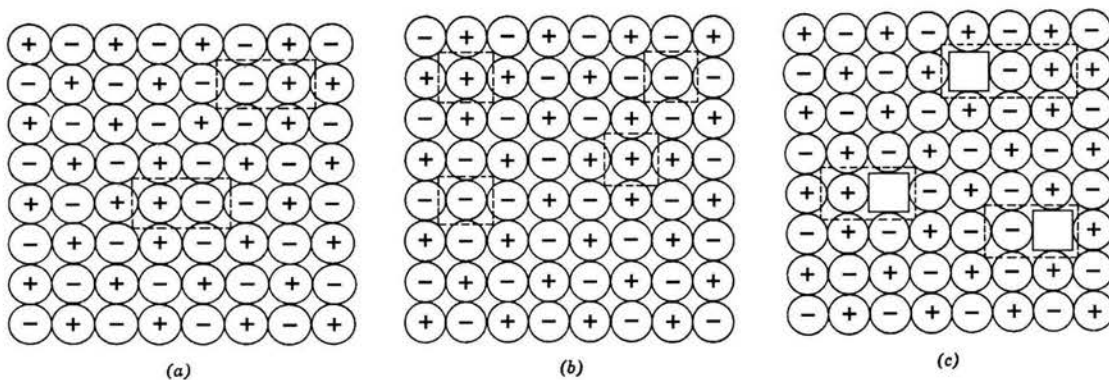


Fig. 1.4.2. (a) Pares de enlaces equivocados; (b) Pares equivocados no enlazados; (c) enlace de vacancias a átomos equivocados⁽¹⁷⁾.

2. Defectos planares.

Básicamente, los defectos planares para los compuestos intermetálicos son los límites y los dominios de antifase los cuales son inhomogeneidades peculiares de las redes ordenadas. Todos los átomos de un tipo dado tienden a posicionarse en subconjuntos particulares de sitios de la red en una aleación ordenada. Sin embargo, el subconjunto de posiciones ocupadas por átomos de un tipo dado, puede variar como una función de la posición en un cristal de aleación.

De esta variación surgen los límites (APB's) y los dominios (APD's) de antifase^(19,20), los cuales ejercen una importante influencia sobre las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de la aleación. El fortalecimiento mecánico es afectado debido a que tales inhomogeneidades afectan la estructura de las dislocaciones, su generación y su movimiento.

Los compuestos intermetálicos se caracterizan por tener una estructura cristalina de alto orden y las estructuras ordenadas llamadas comúnmente superredes⁽⁶⁾, resultan de la habilidad de los átomos, dentro de muchas fases de aleación, para acomodarse a sí mismos en configuraciones específicas, es decir, los átomos en el cristal, se ordenan en secuencias alternadas, **ABAB...**, a lo largo de las direcciones X y Y y en este estado todos los átomos de **A** se localizan sobre una subred de sitios (subred **a**), y todos los átomos de **B** sobre una subred equivalente (subred **b**). A este tipo de estructura se le denomina superred^(19,20). Muchas de las estructuras ordenadas se desordenan, o más propiamente dicho, sufren una transición orden-desorden a elevadas temperaturas aunque algunas regiones de orden local, esto es, regiones muy pequeñas cuyas dimensiones son de solo algunas distancias interatómicas, pueden persistir⁽²¹⁾.

Por lo general, durante el enfriamiento tiene lugar el ordenamiento de manera independiente en varias porciones de un cristal. Cuando esas regiones ordenadas o dominios crecen, inciden unos con otros para formar unos límites bien definidos llamados límites de antifase (AntiPhase Boundaries APB's)⁽²⁰⁾. Se les denomina de esta forma debido a que los patrones repetitivos de átomos en dominios adyacentes ordenados están desfasados unos con otros. Un ejemplo bidimensional de una aleación AB se ilustra en la figura 1.4.3 (a). Este es un ejemplo ilustrativo de los límites y dominios de antifase basado en un modelo para una aleación ordenada en donde se asume que la energía del cristal es reducida, maximizando el número de pares vecinos más cercanos de átomos **AB**. Es decir, cada átomo de **B** tiende a rodearse a sí mismo con átomos de **A** y viceversa. En la figura 1.4.3 (a) se muestran 3 dominios de antifase APD1, APD2 y APD3. En el interior de cada uno de estos dominios, cualquier par de sitios adyacentes estará ocupado por átomos diferentes^(19,20). Por otra parte, los sitios atómicos

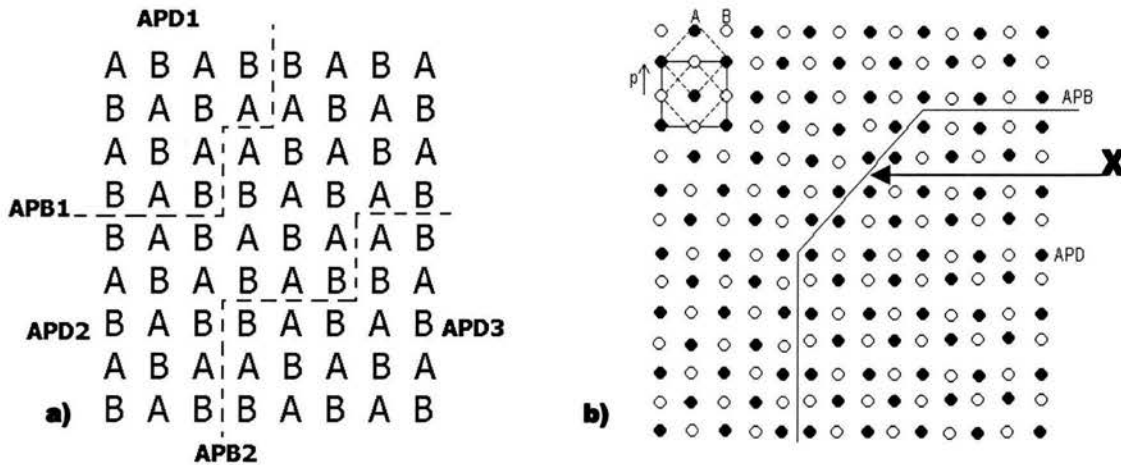


Fig. 1.4.3. A) Límites de antifase (APB) y dominios de antifase (APD) en una aleación binaria del tipo AB⁽¹⁹⁾. B) Esquema bidimensional de un límite (APB) y de un Dominio de antifase (APD) en una aleación AB con una superred de celdas unitarias cuadradas. Las dos subredes están marcadas por líneas punteadas y p es el vector de APB. El límite marcado con una x es un límite de antifase no conservativo en donde no hay átomos de B ⁽²⁰⁾.

posicionados en lados opuestos de los límites de antifase son iguales y la secuencia de ordenamiento en un dominio de antifase dado ya sea en una columna o en una hilera de sitios de la red, es la imagen espejo del dominio adyacente.

Los límites de antifase se forman cuando una fase es enfriada desde un estado desordenado, pero también se pueden generar por el movimiento de las dislocaciones⁽²⁰⁾. En este caso, si un par de dislocaciones de borde se pueden desplazar juntas, entonces la extensión del límite de antifase se puede minimizar.

Los compuestos intermetálicos deben sus propiedades al alto orden de su estructura; sin embargo, éstas presentan también cierto tipo de imperfecciones y una de las más típicas son los mencionados límites de antifase^(19,20). La figura 1.4.3.(b) representa esquemáticamente otro límite de antifase. Teóricamente, los límites y los dominios de antifase son características microestructurales que son únicas de las aleaciones ordenadas y que no están presentes en las aleaciones desordenadas^(20,22). Muchas de las interesantes propiedades mecánicas y electromagnéticas de las aleaciones ordenadas han sido interpretadas en base a la presencia de los límites y los dominios de antifase así como su cristalografía, energía y química. En las aleaciones ordenadas, la movilidad de las dislocaciones está frecuentemente gobernada por su estructura interna, la cual en muchos casos involucra límites y dominios de antifase. Los APB's, son también barreras efectivas de la propagación de las dislocaciones, y como resultado, las propiedades mecánicas son influenciadas por la morfología de los APD's, los cuales en muchos casos pueden ser controlados a través de tratamientos térmicos y de aleación. Los

APB's también juegan un papel importante en las transformaciones de fase que involucran la generación o eliminación de los mismos límites de antifase, así como en la transición orden desorden⁽²⁰⁾. Existen básicamente tres tipos de límites de antifase, los cuales a su vez están ligados a otros tipos de defectos los cuales se describen a continuación:

- **Límites de dominios de antifase térmicos.** Los límites de dominio de antifase térmicos (TAPDB) tienden a formarse en los planos con la energía libre más baja. El espesor de un APDB es función de la temperatura y cerca de una temperatura crítica T_C el espesor es apreciablemente más amplio que un simple plano atómico. Puesto que el APDB contiene un exceso de "aparentes vecinos más cercanos", habrá tendencia a la formación de vacancias sobre un APDB para minimizar el número de "aparentes vecinos".

- **Límites de dominios de antifase producidos por deslizamiento.** El APDB producido por deslizamiento yace sobre el plano de deslizamiento de la dislocación misma que lo produce. La fase del parámetro de ordenamiento de largo alcance cambia abruptamente a través del límite, y por lo tanto, el número de "aparentes vecinos más cercanos" es mayor que el que es típico de los APDB térmicos. Como resultado, las vacancias y los átomos impureza pueden ser atraídos con más fuerza hacia un APDB producido por deslizamiento que hacia un APDB térmico.

- **Límites de dominios de antifase periódicos.** Estos están asociados con un periodo largo sobre y más allá de la distancia de repetición asociada con el ordenamiento de largo alcance. La longitud del periodo largo se basa en la relación electrón-átomo (e/a). Puesto que un defecto no estequiométrico cambia la relación e/a , éste también puede cambiar la longitud del periodo largo como se ilustra en la figura 1.4.4. Es difícil predecir si las vacancias podrían o no tener tendencia a segregarse hacia los APDB asociados con un periodo largo, debido a que este tipo de APDB es un defecto de equilibrio, mientras que el APDB aleatorio es una interfase de no equilibrio.

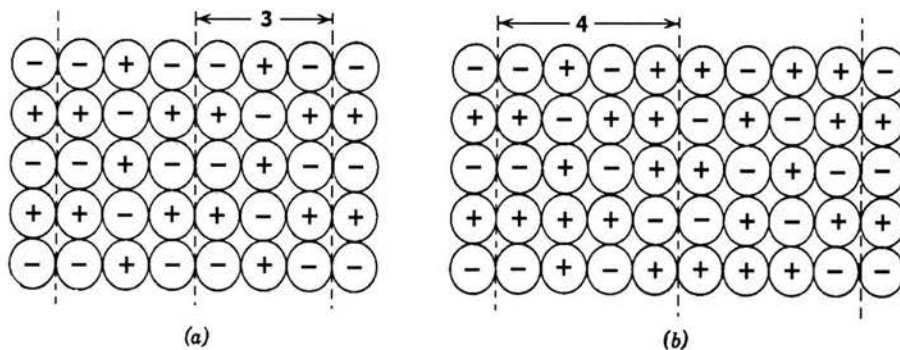


Fig. 1.4.4. (a) Período largo estequiométrico; (b) Período largo de longitud mayor no estequiométrico⁽²⁰⁾.

- **Fallas de apilamiento.** Las fallas de apilamiento en las estructuras con alto empaquetamiento tales como las fcc y hcp tienen lugar en los planos más compactados. Se espera que la energía de la falla de apilamiento pudiera depender de la relación e/a , sin embargo, en la mayoría de los casos cuando se presenta el ordenamiento de rango largo la falla de apilamiento coincide con un APDB. Si una falla de apilamiento coincide con un APDB, su energía cambia pero además, la magnitud y dirección del cambio se tiene que determinar. La composición a lo largo de una falla de apilamiento puede ser diferente de la composición promedio de acuerdo al "efecto Suzuki" y se espera una segregación de impurezas en las fallas de apilamiento, además de que como en el caso de los APDB's las vacancias se segregan hacia las fallas. Existe otro conjunto de estructuras cristalinas que se parecen a las fcc y hcp en las que, dentro del conjunto, una estructura se puede convertir en otra cambiando la secuencia del apilamiento. El crecimiento de las fallas se ve favorecido en los sistemas que tienen la energía de falla de apilamiento más baja⁽²⁰⁾.

- **Dislocaciones.** La naturaleza y comportamiento de las dislocaciones depende básicamente de la estructura del cristal. Existen 5 tipos principales de estructuras cristalinas en los compuestos intermetálicos:

- a) Estructuras de alto empaquetamiento
- b) Estructuras cúbicas de cuerpo centrado del tipo CsCl
- c) Estructuras tetraédricas
- f) Fases Sigma
- g) Fases de Laves.

La dislocación en la red desordenada fcc se desliza sobre los planos $\{111\}$ y tiene un vector de Burgers $1/2\langle 110 \rangle$. La dislocación se extiende de tal manera que consiste de dos dislocaciones parciales $1/6\langle 112 \rangle$ las cuales están conectadas mediante una fila de fallas de apilamiento. La energía de las fallas de apilamiento determina cuanto se extiende la dislocación y también qué tan difícil es para la dislocación abandonar su plano de deslizamiento por un "cross-slip" o deslizamiento cruzado. Un aspecto inusual en el comportamiento del deslizamiento del pie de la dislocación de superred, es el hecho de que la energía del APDB podría no ser un mínimo en el plano de deslizamiento de tal manera que la dislocación de superred pueda no ser enteramente en un solo plano. Las dislocaciones parciales pueden hallarse sobre planos paralelos y unirse mediante un APDB. Cuando cada dislocación parcial se mueve, la dislocación genera un APDB. Algunos datos experimentales muestran que un estado crítico de ordenamiento parcial de largo alcance es más fuerte que el estado completamente ordenado o

completamente desordenado. Tal comportamiento se espera de condiciones generales basadas en el hecho de que la dislocación de superred se extiende tanto como decrece el ordenamiento de largo alcance. Cuando el grado de ordenamiento de largo alcance se hace muy bajo, la energía por unidad de área asociada con un APDB decrece hasta el punto en donde hay un decremento neto de energía, aunque el área total del APDB se pueda incrementar. En las estructuras cúbicas de cuerpo centrado así como en las estructuras tipo CsCl los aspectos son diferentes. Es importante hacer notar que es más fácil un deslizamiento cruzado en las estructuras del tipo de cuerpo centrado (bcc). En las estructuras tipo CsCl, las direcciones $\langle 100 \rangle$ se pueden convertir en las direcciones de deslizamiento en vez de en la dirección $\langle 111 \rangle$ dependiendo de la energía de ordenamiento. Con respecto a la ductilidad de los compuestos intermetálicos del tipo cúbico, se espera un fácil deslizamiento en su estado puro debido a que no hay una razón para esperar una alta resistencia de la red, sin embargo, sí se espera que la segregación de impurezas y los efectos de la no estequiometría puedan truncar la dislocación más fuertemente mediante la interacción con sus APDB. Si las impurezas se segregan hacia los APDB, se espera que los límites de grano que también son regiones de desorden, atraigan con mayor fuerza las impurezas y las vacancias en sistemas ordenados que en sistemas desordenados.

1.5 El sistema NiAl.

El compuesto intermetálico de NiAl presenta una fase B2 de Hume Rothery que cristaliza en la estructura cúbica primitiva tipo CsCl, la cual se describe como dos celdas cúbicas primitivas de Ni y de Al respectivamente, interpenetradas y en donde los átomos de Al ocupan una subred y los átomos de Ni ocupan la segunda subred^(3,49) (ver fig. 1.5.1 a). Es un compuesto intermetálico que presenta un rango de composición que se extiende desde 42 hasta 69.2% at Ni. Funde congruentemente a 1911 K (1638 °C) cuando la composición es de 50% at. Ni, 50% at. Al llamada comúnmente composición estequiométrica⁽⁵⁰⁾ (ver fig.1.5.1.b). A esta misma composición el parámetro de red a es igual a 2.887 Å y su densidad es de 5.9 g/cm³. Es importante hacer notar que estos dos valores dependen fuertemente de la composición⁽³⁾ (ver fig.1.5.2). Con respecto a las investigaciones y avances en el estudio del sistema NiAl, Baker y Munroe⁽³³⁾ concluyen que la ductilidad se puede mejorar mediante el uso de varias técnicas tales como la microaleación, la macroaleación, el control microestructural a través del procesamiento y el reforzamiento con fibras. También quedó claro que la fragilidad no es una característica inherente de la fase β , y los monocristales así como los policristales con tamaño de grano

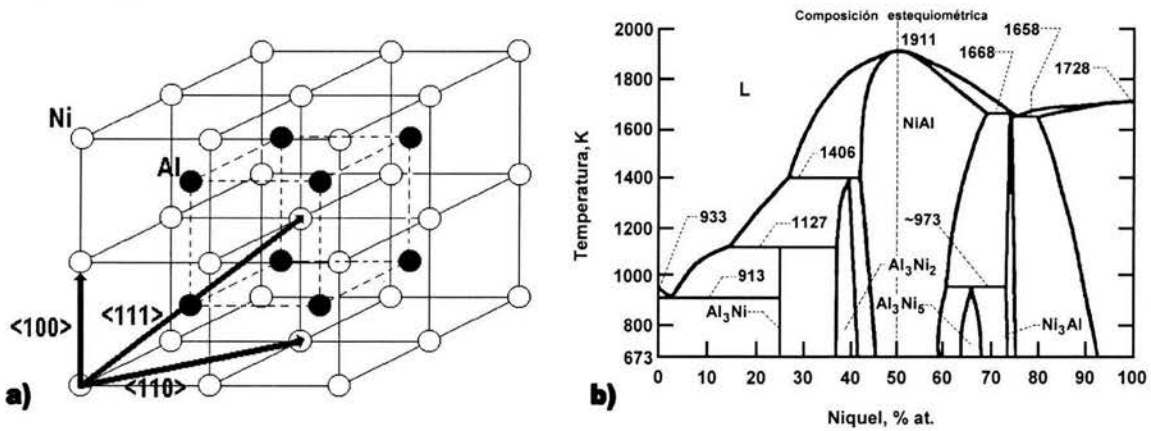


Fig. 1.5.1. a) Estructura cristalina tipo B2 y vectores unitarios de deslizamiento en la red para el NiAl. La figura muestra ocho celdas unitarias ilustrando cómo la estructura está compuesta de celdas cúbicas simples de Ni y Al interpenetradas⁽³⁾. b) Diagrama de fases del sistema NiAl⁽⁴⁹⁾.

muy fino exhiben una buena ductilidad. Como ya se mencionó, los compuestos intermetálicos son objeto de considerable interés como materiales estructurales y en particular, los aluminuros de níquel, γ' -(Ni₃Al) y β -(NiAl) son foco de atención debido a su excelente resistencia a la oxidación a alta temperatura, así como a grandes esfuerzos mecánicos. La fase γ' es atractiva debido a su dependencia anómala del esfuerzo de fluencia con respecto a la temperatura, mientras que la fase β es útil como recubrimiento superficial en las superaleaciones⁽⁵¹⁾; sin embargo, el NiAl posee baja ductilidad (<2%) y pobre tenacidad a la fractura (4-8 MPa m^{1/2}) a temperatura ambiente. El Ni₃Al por su parte posee una tenacidad mucho mayor que la del NiAl (20 MPa m^{1/2}), aunque el Ni₃Al sin la adición de B exhibe baja ductilidad a temperatura ambiente.

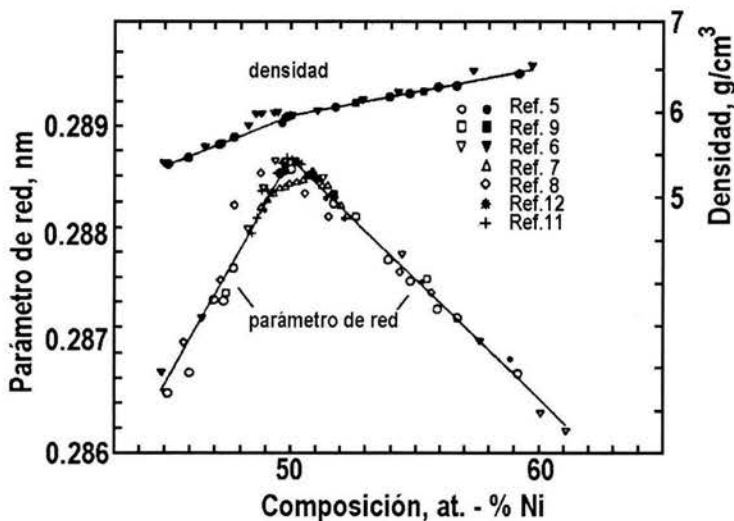


Fig 1.5.2. Parámetro de red y densidad del NiAl como función de la composición estequiométrica a temperatura ambiente⁽³⁾.

En terminos de propiedades físicas, la fase β -(NiAl) ofrece más potencial para aplicaciones a alta temperatura que la fase γ' -(Ni₃Al). Posee un punto de fusión mayor (1638 °C), una densidad sustancialmente inferior (5.86 g/cm³ para el NiAl contra 7.5 g/cm³ para el Ni₃Al), y un módulo de Young mayor (294 Gpa contra 179 Gpa)⁽¹⁴⁾. Ahora bien, la coexistencia de ambas fases en una manera específica puede resultar en un incremento en ductilidad, es decir, la precipitación del Ni₃Al (γ') en el NiAl puede mejorar la ductilidad y tenacidad de las aleaciones bifásicas base NiAl^(36,52). Se han hecho estudios que relacionan las características de la fase γ' tales como morfología, distribución, contenido relativo y tamaño de precipitados, etc las cuales han sido poco atendidos, sin embargo, se cree que estas características controlan de manera muy cercana la ductilidad y tenacidad de las aleaciones de NiAl y Ni₃Al.⁽³⁶⁾ La precipitación de la fase γ' en los límites de grano suprime de manera efectiva la fractura frágil intergranular en el NiAl. Para las aleaciones que contienen 34~38 % at. de Al, la fase γ' precipita a partir de la fase madre β por medio de un proceso de difusión durante el enfriamiento⁽⁵⁴⁾. La fase γ' precipita de manera preferencial formando una película delgada a lo largo de los límites de grano de la fase β y puede inducir un mejoramiento en ductilidad⁽⁵³⁾. Para mejorar las propiedades mecánicas de las aleaciones de NiAl, el control de la microestructura y la distribución de la orientación cristalina es importante, tomando en cuenta la coherencia de la interface entre las fases β y γ' . Por otro lado, también es posible mejorar la ductilidad del NiAl mediante el control de la composición en los límites de grano a través de la microaleación, debido a que el NiAl con composiciones dentro y fuera de la estequiometría muestra predominantemente fractura frágil intergranular⁽¹⁵⁾, además de que se ha demostrado también que los límites de grano en el NiAl (50 % at Al) son intrínsecamente frágiles⁽⁵⁴⁾.

1.6 Mecanismos de ductilidad en los compuestos intermetálicos de NiAl.

1.6.1. Monocristales “suaves”. Lo monocristales “suaves” poseen limitada ductilidad a la tensión (0.5-2.5 %) por debajo de 500 °K (227°C), y los factores potenciales que limitan su ductilidad incluyen fuentes inadecuadas de dislocaciones así como baja movilidad de las mismas, deslizamiento no homogéneo y un bajo esfuerzo de fractura. Las dislocaciones en los monocristales en la condición “de colada” caen típicamente sobre los planos del cubo y son dislocaciones de borde⁽²³⁾. Por lo tanto, los monocristales pueden ser una fuente limitada debido a una baja concentración de dislocaciones móviles sobre los planos $\{110\}$ ⁽²³⁾. Se ha propuesto⁽²⁴⁾ que la activación térmica juega un papel importante en la incrementada ductilidad de los monocristales “suaves” arriba de la temperatura de transición dúctil-frágil

(DBTT por sus siglas en inglés)⁽²⁴⁾. No se han observado sublímites que indiquen la presencia de procesos de ascenso de dislocaciones (climb) a 740 K (~467 °C), y se sugiere que el deslizamiento transversal de dislocaciones de tornillo activado térmicamente es un proceso controlado por la velocidad de deformación cuando la temperatura es inferior a DBTT. Arriba de 900 K (~627 °C) y a la composición estequiométrica se observan generalmente redes de dislocaciones así como sublímites. Por lo tanto es probable que el ascenso de dislocaciones contribuya a la deformación.

1.6.2. Monocristales “duros”. La deformación uniforme de los cristales “duros” ocurre por el deslizamiento de dislocaciones $a\langle 111 \rangle$ por debajo de 600 K (~327 °C)⁽²⁵⁾, y una significativa ductilidad a la tensión es observada por arriba de esta temperatura.

Estudios recientes de TEM⁽²⁶⁾ mostraron fuerte evidencia de que los monocristales cúbicos de NiAl se deforman por el deslizamiento de las dislocaciones $a\langle 110 \rangle$ sobre los planos {110} arriba de 600 K (~327 °C)⁽²⁵⁾. Se ha propuesto que las dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ son las responsables de la deformación de los cristales “duros” a temperaturas superiores a los 700 K (~427 °C), y que las dislocaciones $a\langle 110 \rangle$ y $a\langle 111 \rangle$ son producto de una interacción de dislocaciones móviles $a\langle 100 \rangle$ ⁽²⁷⁾. Sin embargo, después de únicamente 6 % de deformación, el deslizamiento de dislocaciones $a\langle 110 \rangle$ producirá una rotación de 3.4° desde el eje inicial $\langle 001 \rangle$ lo cual es suficiente para activar el deslizamiento de dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ ⁽²⁸⁾. Se presume que los errores de alineación, los cuales pueden ser tan altos como de 2°, son los que reducen la cantidad de deformación requerida para producir esta rotación. El deslizamiento de las dislocaciones $a\langle 110 \rangle$ también deja residuos de dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ y estos residuos son significativos después de una pequeña deformación de aproximadamente^(4,26) 1.5 – 2 %. Con base en esta discusión, se ha propuesto que los cristales “duros” inicialmente se deforman por el deslizamiento de dislocaciones $a\langle 110 \rangle$ a temperaturas superiores a 600 K y que los residuos de $a\langle 100 \rangle$ se empiezan a acumular después de aproximadamente 1.5 % de deformación^(4,26,28). Deformaciones subsecuentes resultan en una rotación que es suficiente para activar el deslizamiento de dislocaciones $a\langle 100 \rangle$. Después de un alargamiento quizás no mayor a 6 %, la deformación de los cristales “duros” procede predominantemente por el deslizamiento de dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ debido a la rotación inducida por la deformación del eje del cristal. Se ha sugerido también que el ascenso (climb) difusional de dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ contribuye a la deformación uniforme de cristales “duros” por arriba de 750 K (477 °C)⁽²⁹⁾. A temperaturas superiores a 1000 K (~730 °C) tanto en monocristales como en policristales se observan redes de dislocaciones y sublímites de grano los cuales son indicadores de procesos

controlados por difusión⁽⁴⁾. Por otro lado se observan los residuos indicadores de deslizamiento de dislocaciones, típicamente a temperaturas inferiores a 800 K (~530 °C). Las redes de dislocaciones y los sublímites de grano generalmente se interpretan como evidencia de deformación controlada por difusión. Es probable que el modo de deformación sea particularmente sensible a la velocidad de deformación, a la estequiometría y a la temperatura.

Por debajo de 1000 K los cristales “duros”, a diferencia de los cristales “suaves”, soportan esfuerzos macroscópicos mayores, lo cual resulta en una mayor fuerza de salto y ningún esfuerzo de corte actúa sobre las dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ en las orientaciones “duras”. Esta observación sugiere que el ascenso de dislocaciones puede tener mayor importancia en los cristales “duros” que en los cristales “suaves”.

1.6.3. Policristales. El NiAl exhibe sólo 3 modos de deformación independientes los cuales son proporcionados por el deslizamiento de dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ ⁽³⁰⁾, no obstante, se requieren 5 modos independientes de deformación para explicar la extensa ductilidad observada en el NiAl policristalino arriba de la temperatura de transición dúctil – frágil (BDTT). Noebe *et al.*^(3,24,31) han sugerido que la limitada ductilidad a temperatura ambiente observada en el NiAl policristalino es consistente con el criterio de Von Mises, pero que no son probables ductilidades mayores sin la presencia de modos independientes de deformación adicionales⁽³¹⁾. Se han propuesto dos mecanismos que pudieran proporcionar los modos de deformación adicionales, siendo uno de ellos la activación de vectores o modos de deslizamiento adicionales y también el ascenso de dislocaciones.

Con frecuencia se ha especulado que la operación de vectores de deslizamiento diferentes a $a\langle 100 \rangle$ puede ocurrir en el NiAl policristalino, resultando de esta manera un poco de plasticidad⁽²³⁾. Se ha planteado que estos vectores de deslizamiento son una característica intrínseca de la deformación en el NiAl⁽²³⁾, o que se pueden originar debido a incompatibilidad plástica y elástica en los límites de grano, y en regiones localmente desordenadas⁽²⁶⁾. Se cree que el ascenso de dislocaciones contribuye a la deformación del NiAl policristalino a temperaturas superiores a la temperatura de transición dúctil-frágil (BDTT)⁽³¹⁾. Una combinación de deslizamiento y salto de dislocaciones de borde $a\langle 100 \rangle$ proporciona los cinco modos independientes de deformación⁽³²⁾. Aunque se calcula que la velocidad de deformación resultante del ascenso de las dislocaciones es muy baja por varios órdenes de magnitud en el NiAl policristalino, las ecuaciones empleadas para este cálculo no son cuantitativamente correctas⁽³²⁾. Se ha observado cierta ductilidad a temperatura ambiente, en donde no se esperaba la ocurrencia de ascenso de dislocaciones, sin embargo algunos efectos extrínsecos tales como textura y tamaño de grano

podieran ser particularmente importantes. El NiAl se puede extruir sin agrietamiento o sin la formación de huecos internos a temperaturas tan bajas como 823 K (550 °C)⁽³³⁾, y aunque ciertamente ocurre un poco de calentamiento, no se espera que el ascenso de dislocaciones contribuya de manera significativa a las altas velocidades ($10^0 \text{ s}^{-1} - 10^1 \text{ s}^{-1}$) de deformación que se emplean típicamente en el proceso de extrusión. Se ha reportado la observación de redes y sublímites después de la deformación a 873 K (600 °C)⁽³⁴⁾ y 1083 K (810 °C) mientras que a 673 K (400 °C) las características antes mencionadas no se observan⁽³⁴⁾. Nuevamente se propone que tanto el ascenso de dislocaciones (climb) como el deslizamiento pueden operar dentro de un rango dado de temperaturas, pero la escasa información hace difícil el proporcionar conclusiones definitivas. Una estimación conservadora podría colocar el rango de temperaturas en donde el ascenso (climb) y el deslizamiento de dislocaciones ocurre en el NiAl policristalino entre 700 y 1100 K (427 y 827 °C).

1.6.4. Maclado. El maclado o twinning es uno de los principales mecanismos de deformación plástica. Es quizá el más importante para los compuestos intermetálicos ya que el deslizamiento de dislocaciones en los intermetálicos es usualmente restringido debido a su mayor energía y a su limitada movilidad. Esto significa que la deformación por maclado prevalece no solamente a altas velocidades de deformación y/o bajas temperaturas como en las aleaciones desordenadas, sino también a bajas velocidades de deformación y a temperaturas elevadas. El proceso de maclado es un movimiento cooperativo de átomos produciendo un cizallamiento macroscópico. La red en la región maclada y separada de la matriz por el plano de la macla es usualmente la imagen espejo de la red "madre". El maclado cambia la orientación de la región maclada, pero no altera la simetría o la estructura del cristal. El maclado es un proceso de deformación común en los metales donde los posibles sistemas de deslizamiento son severamente limitados, como por ejemplo, en los metales con estructuras hexagonales compactas en donde el deslizamiento está limitado al único sistema basal. Se ha encontrado que en tales materiales el maclado es precedido por deslizamiento y que el esfuerzo resuelto de cizallamiento para el maclado es sustancialmente mayor que el requerido para el deslizamiento. También se ha observado maclado en metales bcc y fcc, y la propensión para el maclado se incrementa con el aumento en la proporción de deformación y el decremento de la temperatura. Es importante mencionar que la formación de maclas durante la deformación frecuentemente se manifiesta como dientes de sierra en la curva de esfuerzo – deformación⁽³⁵⁾.

1.6.5. Transformación martensítica. Una transformación martensítica procede mediante un proceso de desplazamiento o "cizallamiento"⁽³⁵⁾. En general, cuando una transformación martensítica está asociada con la aplicación de un esfuerzo externo, se puede dar la ocurrencia de otros fenómenos tales como transformaciones martensíticas inducidas por esfuerzo o por deformación, generación de nuevos sitios de nucleación y plasticidad inducida por transformación. En ciertas aleaciones que sufren lo que se conoce como transformación martensítica del tipo termoelástica, se observa la ocurrencia de otros efectos mecánicos tales como comportamiento superelástico⁽³⁵⁾, efecto de memoria de forma, etc.

A principios de los años 30, Scheil⁽⁹⁾ predijo la formación de martensita arriba de M_s (temperatura de inicio de la transformación martensítica) por la aplicación de un esfuerzo. Decía que el esfuerzo requerido para activar la transformación martensítica decrece con la disminución de la temperatura alcanzando el valor de cero a M_s . De esto se deduce que para las temperaturas cercanas a M_s , la aplicación de esfuerzos induce una deformación plástica cuyo mecanismo implica una transformación martensítica en lugar de un deslizamiento. Se ha observado que el esfuerzo crítico requerido para formar martensita, se incrementa linealmente cuando la temperatura aumenta desde ligeramente arriba de M_s hasta M_s^σ (temperatura de inicio de transformación martensítica inducida por esfuerzo). Arriba de M_s^σ , la martensita sólo se forma después de la deformación plástica de la fase "madre". Existe todavía otra temperatura denominada M_d por arriba de la cual la martensita no puede ser estimulada mecánicamente, es decir, el esfuerzo aplicado sea cual sea, no tiene ningún efecto sobre la transformación martensítica⁽⁹⁾. Este comportamiento se ilustra en la figura 2.5.5.1⁽³⁵⁾. Notese que entre M_s y M_s^σ el esfuerzo es inferior al esfuerzo de cedencia de la fase "madre" y es por lo tanto un esfuerzo elástico. Por consiguiente, la nucleación es asistida por un esfuerzo y los sitios de nucleación existentes son mecánicamente ayudados. A la temperatura M_s^σ , el esfuerzo sobrepasa el esfuerzo de cedencia de la fase "madre" y debido a la deformación plástica se introducen nuevos sitios de nucleación⁽⁹⁾. Otro investigador, Tianyi Cheng⁽³⁶⁾, realizó experimentos de solidificación rápida y tratamientos térmicos de templeado y recocido sobre una aleación de NiAl con contenido de Ni igual a 34.6 % at. Encontró que con altas velocidades de enfriamiento, de aproximadamente 250°K/min, se observa una transformación martensítica que suprime la formación de Ni₃Al. Dicha transformación mejora la ductilidad de la aleación alcanzando un valor máximo de 7.6 %. Se ha reportado que el NiAl supersaturado con Ni (arriba de 60 % at. Ni), puede transformar martensíticamente si se previene la precipitación y/o descomposición de Ni₃Al y/o Ni₅Al₃ mediante recocido a alta temperatura y un rápido temple a baja temperatura^(12,36).

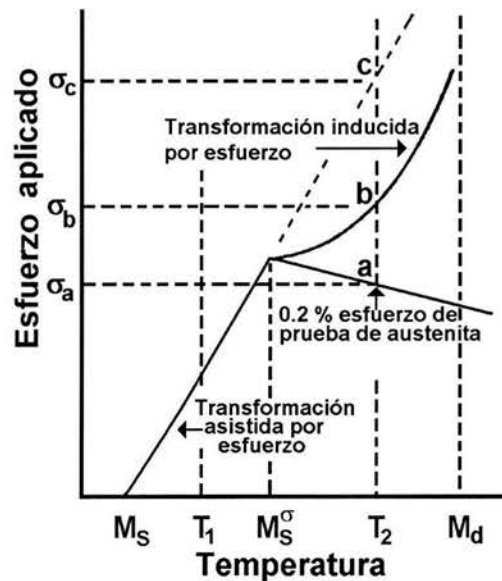


Figura 1.6.5.1. Diagrama esfuerzo-temperatura mostrando el esfuerzo crítico para la formación de martensita. Este diagrama es de aplicabilidad universal⁽⁹⁾.

La temperatura de transformación martensítica se incrementa linealmente con el incremento en la supersaturación de Ni desde aproximadamente -240°C para 60 % at. Ni, hasta cerca de 1000°C para 70 % at. Ni⁽¹²⁾. Por otro lado, se ha reportado también que la transformación martensítica del NiAl rico en Ni se puede inducir mediante la aplicación de esfuerzos externos⁽³⁷⁾. Este tipo de martensita se deforma por maclado y desmaclado, es termoelástica y también se ha observado superplasticidad⁽¹²⁾.

1.7 Técnicas de ductilización empleadas en los compuestos intermetálicos.

1.7.1 Ductilización por macroaleación. Muchos intentos han sido realizados para impedir la fragilidad a baja temperatura, la cual es el principal defecto de los intermetálicos considerados para aplicaciones estructurales. La finalidad de la macroaleación es cambiar la estructura cristalina del compuesto bajo consideración de una en la cual es frágil, a otra con mayor potencial para deformación. Liu⁽³⁸⁾ fue uno de los pioneros en el uso de esta técnica y tuvo éxito en la conversión del Ni_3V tetragonal y Co_3V hexagonal en compuestos dúctiles de estructura L_{12} de composición ternaria o cuaternaria (Ni, Co, Fe)₃V. Esta aproximación no es tan generalizable como se podría desear. Pope⁽³⁹⁾ demostró que aún las estructuras L_{12} no son "intrínsecamente dúctiles", muchas de éstas fallan por clivaje, otras fallan intergranularmente, sin ductilidad significativa.

La ductilización también ha sido acompañada por adiciones en solución sólida las cuales no crean una nueva estructura cristalina ni introducen una segunda fase, en este caso la finalidad de las adiciones es,

afectar la fuerza del enlace, la estructura de los límites de grano, la estructura de dislocaciones o la propensión para el maclado.

1.7.2. Ductilización por microaleado. En 1979 Aoki e Izumi⁽⁴⁰⁾ reportaron que el Ni₃Al policristalino, normalmente frágil en su totalidad, podía exhibir ~43 % de alargamiento en tensión si a éste se le adicionaba boro en proporción de aproximadamente 300 ppm. El progreso se muestra en la figura 1.7.2.1. (a). Este resultado favorable fue atribuido al fortalecimiento de los límites de grano por el boro. Desafortunadamente el dopaje con boro no confiere tan excepcional incremento en ductilidad a todos los intermetálicos (con la excepción de RuAl). Tanto el B como el C son endurecedores potenciales en el compuesto intermetálico de NiAl. El esfuerzo de cedencia a temperatura ambiente se incrementa en aproximadamente 30 % con la adición de únicamente 30 wppm (partes por millón en peso) de B, y adiciones mayores o iguales a 100 wppm de B o de C incrementan la tenacidad en más del 50 %. Este endurecimiento persiste hasta 1173 K (900°C), pero tanto el NiAl solo como el NiAl con 600 wppm de B exhiben el mismo esfuerzo de cedencia a 1273 (1000 C).

El NiAl rico en Ni con 600 wppm de B es más fuerte que la aleación estequiométrica conteniendo B arriba de 873 K (600 °C), sin embargo, la aleación estequiométrica conteniendo B es más fuerte a la temperatura de 1073 K (800 °C) y superiores. Del mismo modo, las adiciones de elementos intersticiales a niveles mayores o iguales a 300 wppm incrementan la temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT) pero no se observa un cambio en la tenacidad a la fractura con tales adiciones.

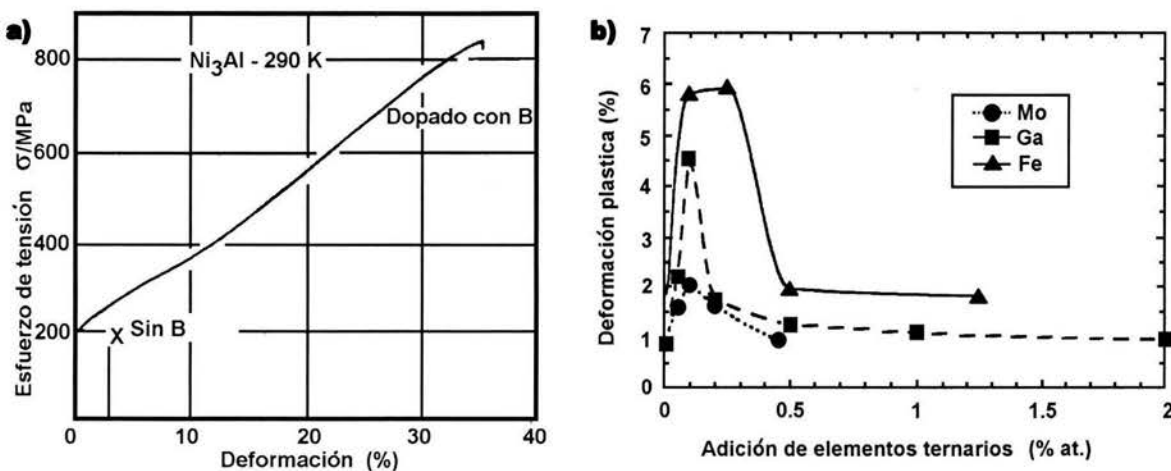


Fig. 1.7.2.1 a) Curvas de esfuerzo-deformación⁽⁶⁾ a temperatura ambiente mostrando la marcada ductilización impartida al Ni₃Al mediante el dopaje con boro. b) Deformación plástica en tensión en monocristales de NiAl orientados en la dirección <110>⁽³⁹⁾.

Por otro lado, pequeñas adiciones de Fe, Ga y Mo incrementan de manera significativa el UTS (resistencia última a la tensión) del NiAl. Mientras que las adiciones de aleantes al NiAl policristalino incrementan la temperatura de transición dúctil – frágil, bajos niveles de Mo han incrementado la ductilidad a temperatura ambiente⁽⁴¹⁾.

Existe un marcado efecto de pequeñas adiciones de Mo, Fe y Ga sobre la ductilidad a temperatura ambiente en monocristales de NiAl orientados en la dirección $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Las adiciones de estos elementos en proporciones de 0.05 – 0.3 % at. resultan en una deformación plástica tan alta como 6 %, sin embargo, este beneficio se pierde cuando las adiciones superan el 0.5% (ver fig. 1.7.2.1. (b)). La microaleación se ha empleado también para promover el deslizamiento de planos en una dirección dada. Teóricamente^(43,44) y también de manera experimental^(34,43,45), está comprobada la predominancia del deslizamiento $\langle 100 \rangle$ en el sistema NiAl y se ha especulado mucho sobre el deslizamiento de planos a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$.

Field, Lahrman y Dariola⁽⁴⁶⁾ microalearon con Cr monocristales del compuesto intermetálico NiAl orientados en la dirección $\langle 001 \rangle$, para evaluar el efecto de tal adición. Encontraron que la adición de Cr en proporciones desde 0.05 a 0.2 % at, promueve el deslizamiento de planos en la dirección $\langle 111 \rangle$ sin un incremento en la ductilidad del intermetálico a temperatura ambiente, sin embargo, si se observó un aumento de ductilidad a temperaturas elevadas. La observación de estos resultados sugiere que la activación del deslizamiento en la dirección $\langle 111 \rangle$ no es un criterio suficiente para el mejoramiento de la ductilidad a temperatura ambiente en las aleaciones de NiAl.

1.7.3. Ductilización por refinamiento de grano. Aunque todavía no se ha obtenido un resultado práctico⁽¹⁴⁾ con esta técnica, mucho se ha especulado sobre lo que puede ser posible que aparezca o que se puede obtener. Stover y Seybolt⁽⁴⁷⁾ demostraron que, si se podía obtener NiAl con un tamaño de grano de aproximadamente 1 μm , la temperatura de transición dúctil-frágil podría disminuir hasta valores por debajo de la temperatura ambiente.

Schulson⁽²⁵⁾ por su parte encontró un tamaño de grano crítico de aproximadamente 20 μm en el NiAl el cual reportó que exhibía una ductilidad sustancial en el ensayo de tensión a 400 °C. Tal aproximación, aún si hubiera sido exitosa, podría no ser tan halagadora debido a la pérdida de fortaleza en materiales con tamaño de grano ultrafino a alta temperatura en donde la deformación es controlada por difusión⁽²⁵⁾. Por otra parte, Baker, Nagpal, Liu y Munroe⁽⁴⁸⁾ determinaron el efecto del tamaño de grano sobre el esfuerzo de cedencia en aleaciones de FeAl y NiAl. Emplearon para ello la relación de Hall-Petch⁽²⁸⁾:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$$

la cual relaciona el esfuerzo de cedencia, σ_y , con el tamaño de grano, d (en donde σ_0 es el esfuerzo de fricción de la red y k la pendiente de Petch). En esta relación, el parámetro k puede ser tomado como una medida de la dificultad para transmitir deslizamiento a través de los límites de grano y ha sido relacionado también con la ductilidad de los compuestos intermetálicos. Estudios realizados sobre compuestos intermetálicos de Ni y de Al en composiciones ricas en Ni se demostró que una reducción en el valor de k en el compuesto intermetálico Ni₃Al mediante la adición de B produce un aumento en la ductilidad del intermetálico⁽⁴⁸⁾.

1.7.4. Aleación mecánica. Este método ha recibido considerable atención en los últimos años. Es básicamente un proceso de molienda de alta energía el cual implica operaciones repetidas de soldadura, fractura y nuevamente soldadura⁽⁹⁸⁾, lo cual conduce a un refinamiento microestructural y a la formación de la aleación. Se desarrolló a fines de los años 60's primeramente para producir superaleaciones base níquel y base hierro endurecidas por dispersión de óxidos.

En la actualidad esta técnica se ha extendido para refinar en gran medida la microestructura de la matriz a un nivel nanométrico y también a la síntesis de fases novedosas incluyendo soluciones sólidas supersaturadas, fases intermedias cristalinas y cuasicristalinas y también vidrios metálicos producidos a partir de polvos ya sea mezclados de manera elemental o previamente aleados. Una de las grandes ventajas de la aleación mecánica es que no implica la fundición de los materiales constituyentes de la aleación. Por lo tanto, esta ventaja permite la aleación de elementos cuyos puntos de fusión difieren entre si de manera significativa.

Otra ventaja es que la aleación mecánica es un proceso escalable a tamaños comerciales. La técnica de la aleación mecánica es novedosa y ha permitido el desarrollo de materiales con buenas propiedades tanto físicas como mecánicas⁽²⁹⁾.

Se han hecho diversas adiciones de elementos aleantes, tales como B, Be, Cr, Mn, V, Co, Fe, entre otros. La adición de B suprime la fractura intergranular^(15,52,55,56,57) ya que tiende a segregarse hacia los límites de grano, sin embargo, en el NiAl, no hay una mejoría en la ductilidad en tensión, ya que es un elemento extremadamente potente en el endurecimiento por solución sólida⁽¹⁵⁾. El Be por su parte

incrementa muy ligeramente la ductilidad del NiAl en tensión a temperatura ambiente. Las adiciones de Cr, Mn y V promueven vectores de deslizamiento en $\langle 111 \rangle$ en el NiAl; sin embargo, no se ha observado un incremento en la ductilidad^(58,59). Por otro lado, una limitada ductilidad en tensión fue obtenida en el NiAl aleado con Co, lo cual promueve modos de deformación adicionales a través de una posible transformación martensítica.

Adiciones suficientes de Fe al NiAl rico en Ni como por ejemplo Ni-30Al-20Fe (% at.) resultan en una elongación plástica de aproximadamente 2 %⁽¹⁵⁾. La misma aleación pero obtenida mediante la técnica de solidificación rápida y con una estructura de tamaño de grano muy fino mostró 5 % de elongación. La aleación antes mencionada presentaba una estructura bifásica constituida por (NiAl+Ni₃Al) y exhibió una ductilidad en tensión de 22% cuando fue producida por extrusión en caliente y tal ductilidad disminuyó cuando fue producida por solidificación rápida.

El Fe así como también el Co pueden sustituir al Ni en el NiAl completamente sin afectar la estructura B2 y ejemplos feacientes de esto son las fases binarias FeAl y CoAl^(8,60). Correspondientemente, el diagrama de fases ternario de Ni-Fe-Al que es de suma importancia con respecto a las aleaciones convencionales para alta temperatura, muestra una gran extensión del campo monofásico B2 y su respectivo equilibrio con las fases vecinas de Ni₃Al y fases ricas en Al por un lado y con el Fe desordenado bcc y fcc por el otro⁽⁶¹⁾.

La adición de un tercer elemento aleante es de particular importancia con respecto a la transformación martensítica del NiAl ya que ofrece la posibilidad de controlar la temperatura de transformación martensítica M_s ⁽⁸⁾. El Co por ejemplo, reduce la temperatura de transformación e incrementa la movilidad interfacial, además de que únicamente el (Ni,Co)Al supersaturado puede transformar martensíticamente.

Se ha estudiado el efecto de otros elementos tales como el Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Mn, Cu, Si y B, sobre M_s y se encontró que la aleación con Fe conduce a una situación la cual es similar al caso del NiAlCo^(8,60). Recientemente se demostró que microaleando con Fe, Ga y Mo se mejora de manera significativa la ductilidad en ensayos de tensión a temperatura ambiente de monocristales de NiAl ensayados a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ incrementando la deformación antes de la falla desde un valor típico de <2% para el NiAl estequiométrico hasta un valor de 6% para NiAl + 0.25% Fe⁽⁶¹⁾.

La elongación plástica hasta la falla a temperatura ambiente como función de la concentración de Fe, Ga y Mo en las muestras orientadas en $\langle 110 \rangle$ se muestra en la figura 1.7.4.1(a), y 0.2 % del esfuerzo de cedencia se grafica como función de la concentración del elemento aleante en la figura 1.7.4.1.(b).

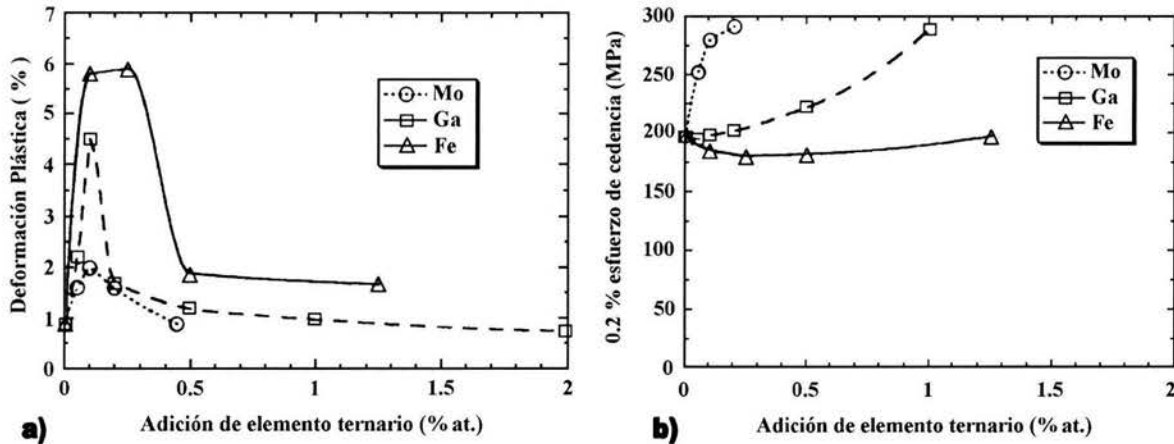


Figura 1.7.4.1 Dependencia composicional de a) la ductilidad, y b) 0.2% del esfuerzo de cedencia del NiAl monocristalino ensayado en tensión a lo largo de la dirección $\langle 110 \rangle$ a temperatura ambiente⁽⁶¹⁾.

Se puede dar la ocurrencia de un ablandamiento de la solución sólida en el NiAl con Fe y Ga, y también se puede observar un endurecimiento con las adiciones de Mo como se puede apreciar en la figura 1.7.4.1 a).

Mientras que las aleaciones con contenido de Fe y Ga son monofásicas, las aleaciones de NiAl+Mo contienen finos precipitados de α -Mo cuyo tamaño varía desde (5-20nm)⁽⁵⁷⁾. La presencia de estos precipitados podría explicar el incremento en el esfuerzo de cedencia de estas aleaciones.

Por su parte, los monocristales con 0.25 % at de Fe mostraron un incremento similar en la deformación plástica hasta la falla para orientaciones diferentes a las ensayadas a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$. La temperatura de transición dúctil-frágil de los monocristales orientados en la dirección $\langle 100 \rangle$ disminuyó con las adiciones de 0.1 y 0.25 % at Fe⁽⁶¹⁾. El sistema de deslizamiento permanece sin cambio con estas adiciones de microaleante.

Aun cuando se observa una deformación plástica sustancial, la superficie de la fractura todavía consiste de facetas con cleavage. Los mecanismos por medio de los cuales estos elementos mejoran la ductilidad a temperatura ambiente de los monocristales de NiAl orientados en la dirección $\langle 110 \rangle$ no han sido establecidos aun, y solamente se puede especular.

El diagrama de fases ternario de Ni-Fe-Al que se muestra en la figura 1.7.4.2 presenta varias regiones bifásicas y trifásicas en la vecindad del campo (Ni,Fe)Al. Existen varias posibilidades para producir aleaciones de NiAl con segundas fases. Un ejemplo de esto son las finas partículas b.c.c ricas en Fe que precipitan a partir de una matriz de NiAl-Fe mediante un cuidadoso ajuste de los contenidos de Al y de Fe y posteriormente un adecuado tratamiento térmico. El efecto endurecedor de estas partículas desordenadas en la matriz intermetálica ordenada es bastante análoga al de las partículas ordenadas

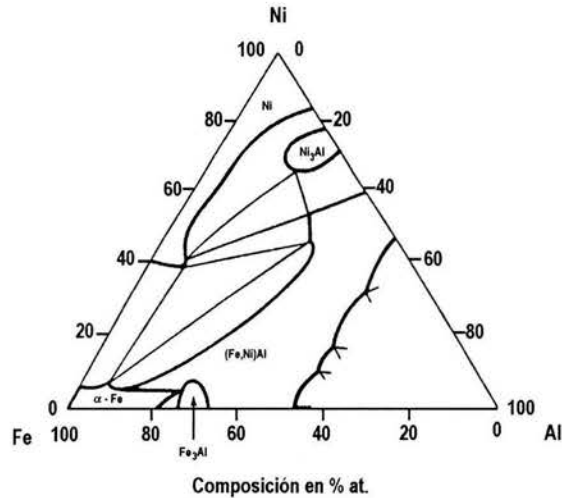


Figura 1.7.4.2 Sección isotérmica a 400 °C del diagrama de fases ternario del sistema Ni-Al-Fe, en él cual se puede apreciar la presencia en solución sólida de Ni, α -Fe y las fases intermetálicas de Ni_3Al (L_{12}), Fe_3Al (DO_3) y $(\text{Ni,Fe})\text{Al}$ (B_2 o L_{20})⁽⁶⁾.

de NiAl precipitadas en una aleación desordenada base Fe y por lo tanto corresponde a un endurecimiento por partículas en las aleaciones convencionales.

El equilibrio bifásico entre el NiAl y la fase desordenada γ -(Fe,Ni) ha sido utilizado para producir aleaciones con estructuras laminares bifásicas, tales como los composites *in situ* obtenidos mediante solidificación direccional.

Una segunda fase, además de ser endurecedora, también puede ser útil en el mejoramiento de la ductilidad y la tenacidad. Aun el equilibrio bifásico entre el NiAl y otro aluminuro de níquel, Ni_3Al , se puede usar para producir una aleación bifásica NiAl- Ni_3Al con mejorada resistencia y tenacidad. Consecuentemente, el rango de composición del sistema Ni-Fe-Al, el cual incluye el equilibrio de fases entre NiAl, α -Fe, γ -Fe y Ni_3Al , ha sido estudiado de manera intensiva para la identificación de aleaciones base NiAl con adecuadas combinaciones de resistencia y ductilidad.

Se ha hecho cierto énfasis sobre que, tanto la composición como el procesamiento se han de controlar cuidadosamente, puesto que el balance entre resistencia y ductilidad depende sensiblemente sobre la distribución de las fases. Ishida y sus colaboradores⁽⁶²⁾ realizaron experimentos para mejorar la ductilidad del NiAl (B_2) mediante la adición de elementos aleantes y el control microestructural. Encontraron que la adición de Fe, Co y Cr produce la formación de pequeñas cantidades de fase γ con estructura fcc. La presencia de esta fase tiene un efecto drástico no solamente en el trabajo mecánico en caliente sino también en la ductilidad en tensión a temperatura ambiente. Reportaron que el mejoramiento en ductilidad se debe principalmente a la modificación de los granos de fase β por la

coexistencia de la fase γ . La fase β -NiAl en aleaciones base NiAl con segundas fases ricas en Fe y/o en Ni está fuera de la estequiometría con una deficiencia de Al y por lo tanto, el NiAl en estas aleaciones puede transformar martensíticamente. Este fenómeno ofrece también una posibilidad de mejoramiento de la resistencia y la ductilidad. Es de suponerse entonces que las aleaciones conteniendo NiAl que puedan transformar martensíticamente exhiban cierta ductilidad a temperatura ambiente, además de un efecto de memoria de forma.

El compuesto intermetálico de NiAl es muy poco resistente a la termofluencia a elevadas temperaturas, sin embargo, sus propiedades termomecánicas pueden ser sustancialmente mejoradas mediante adiciones de otros elementos aleantes. En la figura 1.7.4.3 (a) se muestra la variación de la velocidad de termofluencia (creep) en compresión en aleaciones de NiAl con adiciones de 5 % at de elementos aleantes. El fortalecimiento a 1300 K de aleaciones conteniendo tantalio, niobio y hafnio es comparable o aun mayor que el de la superaleación IN-100. Estos elementos aleantes mostraron muy poca solubilidad en el NiAl por lo que la aparente mejoría se produce a partir de la precipitación de finas partículas de segunda fase que impiden el movimiento de las dislocaciones. Se ha reportado⁽⁷⁾ que la aleación con 15 % at de Fe para reemplazar al Ni disminuye las velocidades de difusión y por lo tanto reduce la velocidad de termofluencia en el NiAl⁽⁷⁾.

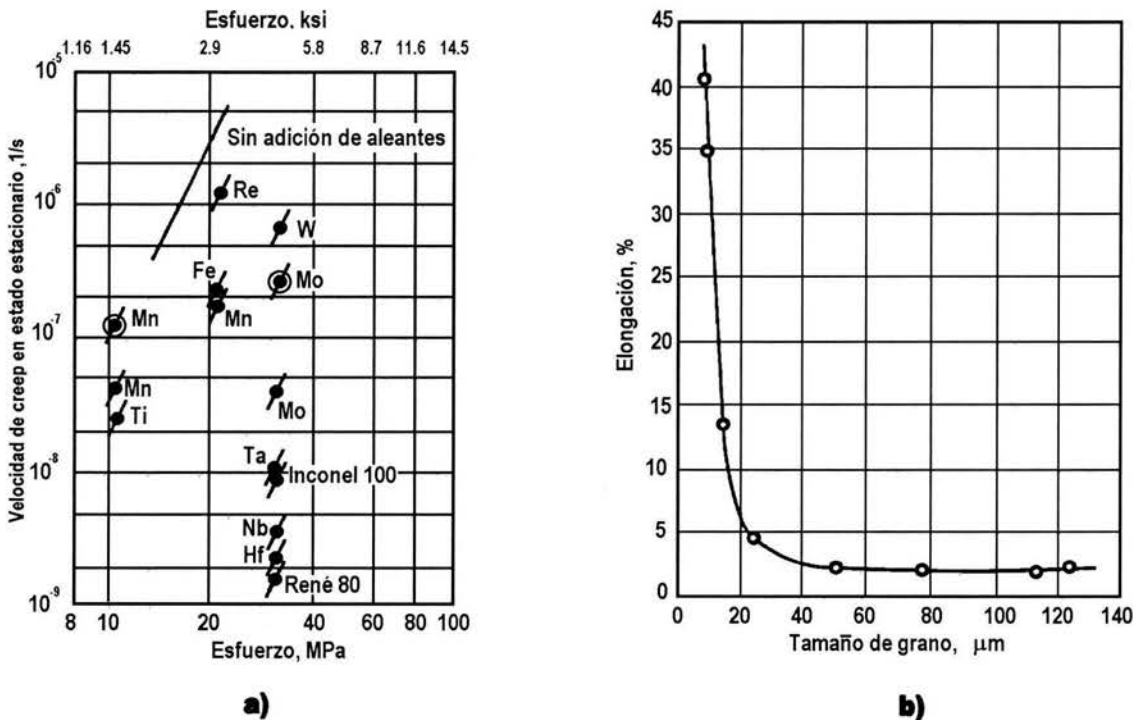


Figura 1.7.4.3 a) Datos de creep en compresión para aleaciones de NiAl conteniendo varios elementos aleantes ensayados a 1300 K. b) Efecto del tamaño de grano sobre las propiedades mecánicas (tensión) del NiAl^(14,30).

Schulson y Baker⁽³³⁾ estudiaron la transición dúctil-frágil como una función del tamaño de grano y de la temperatura en el NiAl. Encontraron que las muestras obtenidas por extrusión en caliente de metalurgia de polvos y aun aquellas con tamaño de grano extremadamente fino, fueron frágiles a temperatura ambiente. También determinaron que el refinamiento de grano por si solo no mejora la ductilidad del NiAl a temperatura ambiente.

Por otro lado, el NiAl con 49 % at de Al, mostró una aguda transición dúctil-frágil con un tamaño de grano crítico a alta temperatura. Por ejemplo, el NiAl exhibió un abrupto incremento en ductilidad a 400 °C para tamaños de grano inferiores a 20 μm (fig. 1.7.4.3 (b)); así mismo se obtuvo también una elongación de 40 % en tensión a 400 °C con un tamaño de grano de 3 μm .

Las observaciones anteriores, además de las de Scheil^(9,10) con respecto a las transformaciones martensíticas, sugieren que el refinamiento de grano, la macroaleación y la transformación martensítica pueden de alguna manera emplearse para mejorar la ductilidad y tenacidad del intermetálico de NiAl.

Capítulo 2

Procedimiento experimental

2.1 Fabricación de las aleaciones intermetálicas.

Se prepararon 10 aleaciones con un peso de 1500 gr cada una y diferente composición. De las 10 aleaciones, 5 fueron de AlNi+Cu ricas en Al y 5 fueron de NiAl+Cu ricas en Ni. Estas se fundieron al vacío en un horno de inducción marca Leybold-Heraeus Modelo HV-264 empleando para ello crisoles de grafito. El horno consta de una fuente de poder con capacidad de 40 KW de potencia a la cual se encuentra acoplada una bobina de inducción de 12 espiras. La bobina de inducción está ubicada en el interior de una olla de acero inoxidable de doble camisa en la que se puede, o bien hacer vacío, o bien generar una atmósfera controlada mediante la inyección de un gas determinado. Es importante mencionar que posteriormente a la fundición de las aleaciones, éstas fueron coladas y solidificadas en una lingotera metálica.

Los elementos empleados en la fundición fueron Cu, Ni y Al con una pureza promedio aproximada de 99.97%. Los materiales se pesaron en una balanza electrónica digital marca Mitsu de 3000 gr. de capacidad. Se considera importante mencionar que, antes de pesar los materiales, éstos se lavaron con agua y jabón, y posteriormente se desengrasaron con acetona.

Las 10 aleaciones con su respectiva composición se presentan en la tabla 2.1.1. y su ubicación dentro del diagrama de equilibrio de fases se puede apreciar en la figura 2.1.1. Es importante mencionar que se siguieron los siguientes puntos para la obtención de una aleación homogénea y libre de poros:

1) El incremento de potencia para la fusión se hizo en forma escalonada, es decir, se incrementó la potencia del horno en forma gradual hasta fundir uno a uno los elementos metálicos. No se debe aumentar súbitamente la potencia del horno ya que la temperatura aumenta en una manera tal que se puede alcanzar rápidamente la temperatura de ebullición de los materiales con menor punto de fusión y por lo tanto habrá una pérdida de material alterándose con esto la composición de la aleación.

2) El último elemento que se funde es el Ni. En el momento de su fusión y al mezclarse con el líquido de AlCu, ocurre una reacción exotérmica la cual dura aproximadamente 1 o 2 seg. más o menos y dicha duración depende de la masa fundida. Inmediatamente después de la reacción exotérmica, la aleación se solidificó. Para lograr la homogenización de la aleación y la eliminación de poros, fue necesario

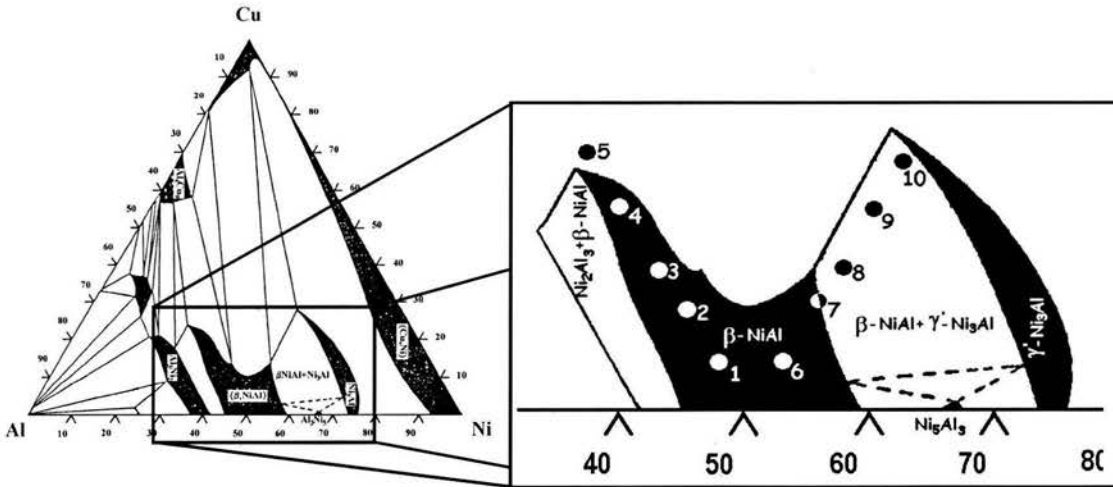


Figura 2.1.1. Diagrama de equilibrio de fases ternario del sistema de aleación de NiAlCu con una porción del diagrama mostrando la localización de las aleaciones de CuNiAl bajo estudio, 1 a 5 ricas en Al y 6 a 10 ricas en Ni.

Tabla 2.1.1. Composición teórica en % at. de las aleaciones bajo estudio.

Aleación	Composición elemental (% at.)		
	Al	Ni	Cu
Ricas en Al			
1	50	45	5
2	50	40	10
3	50	35	15
4	50	30	20
5	50	25	25
Ricas en Ni			
6	45	50	5
7	40	50	10
8	35	50	15
9	30	50	20
10	25	50	25

refundir la aleación aumentando la potencia del horno. Este aumento de potencia se debe hacer también de forma gradual. En el momento en que la aleación se encontró completamente fundida, se mantuvo la potencia del horno durante un minuto aproximadamente. Después, se disminuyó lentamente hasta llegar a cero.

3) Rápidamente y con la ayuda de unas pinzas metálicas robustas, se sujetó y se extrajo el crisol del interior del horno y se procedió a realizar la colada. Obtenidas las aleaciones intermetálicas se procedió a hacer la identificación y marcaje de cada lingote. Posteriormente, los lingotes obtenidos se

seccionaron y se obtuvieron muestras para metalografía, rayos-x, análisis químico y fragmentos de lingote para efectuar las pruebas y experimentos de solidificación rápida.

2.2 Solidificación rápida y obtención de muestras.

La solidificación después de la fusión, es una etapa ineludible en todo procesamiento de un metal. Una de las desventajas de la solidificación normal o en equilibrio en grandes volúmenes de material, es que al término de la misma se pueden obtener macrosegregaciones, esto es, estructuras de composición no uniforme en secciones muy gruesas de material, y debido a esto, la eliminación de estas macrosegregaciones mediante un tratamiento térmico subsecuente es muy difícil, además de que todo tratamiento térmico posterior a la solidificación implica un costo, el cual es directamente proporcional al volumen de material a tratar.

La solidificación rápida en cambio, tiene la ventaja de que, debido al tiempo tan corto en el que se realiza la solidificación, es muy difícil la formación de una estructura con macrosegregación, además de que el proceso es bastante simple y rápido, por lo tanto, los niveles de producción son altos contando también que se pueden eliminar operaciones posteriores de trabajo mecánico. Sin embargo y como todo proceso, la solidificación rápida también presenta desventajas y una de estas, es que se requieren pequeños volúmenes de material para obtener secciones y/o partículas de dimensiones muy pequeñas. La solidificación rápida produce desviaciones del equilibrio, lo cual puede dar lugar a la formación de nuevas fases en la aleación, así como también puede modificar la extensión del campo de solubilidad sólida.

El principio básico para alcanzar una solidificación rápida, consiste en la producción de pequeñas cantidades de material fundido, para después ser impactadas contra un eficiente disipador de calor denominado sustrato. Sobre esta base existen diversas técnicas de solidificación rápida entre las que figuran la producción de hojuelas por impacto contra un tambor giratorio, el método del electrodo rotante, el método de los dos pistones y el melt-spinning, siendo este último el empleado en las aleaciones bajo estudio. La figura 2.2.1 presenta un dibujo esquemático del método.

La técnica de solidificación rápida denominada melt-spinnig, consiste en proyectar un hilo de metal líquido contra un disco rotatorio de Cu o de acero (sustrato), cuya superficie deberá estar fría, de tal manera que en esa superficie, el metal sea enfriado y solidificado, a la vez que es proyectado en forma de listones hacia la periferia.

El dispositivo empleado consta de un horno de inducción marca Linn High Therm modelo hfg-3, varios

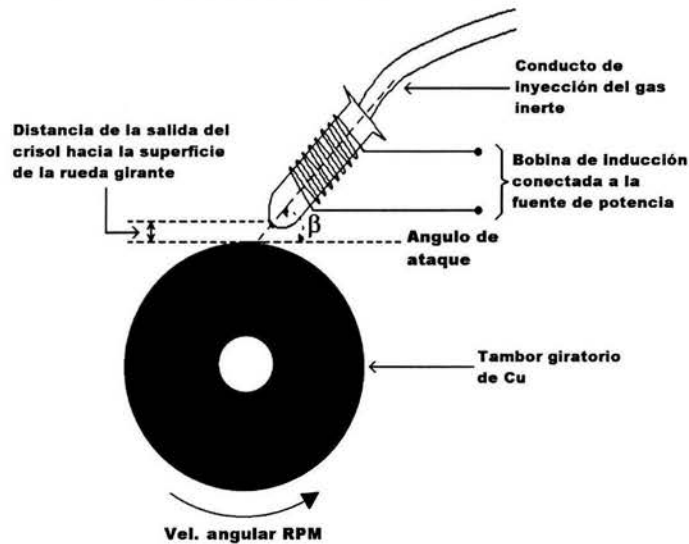


Figura 2.2.1 Esquema representativo de la técnica de melt-spinning, en el cual se ilustran los componentes básicos.

crisoles de cuarzo y el disco giratorio de Cu. El horno está constituido por una fuente de poder de 10 kV y una bobina de inducción de 8 espiras hecha de Cu. Es importante mencionar que el tambor giratorio de Cu así como la bobina de inducción dentro de la cual va colocado el crisol de cuarzo, se encuentran en el interior de una cámara hermética (Ver figura 2.2.2) dentro de la cual se puede hacer vacío o generar una atmósfera inerte mediante la inyección y llenado de la cámara, con un gas no reactivo tal como es el argón, aunque también se puede utilizar nitrógeno. En el presente trabajo, se generó una atmósfera inerte mediante la inyección de gas argón.

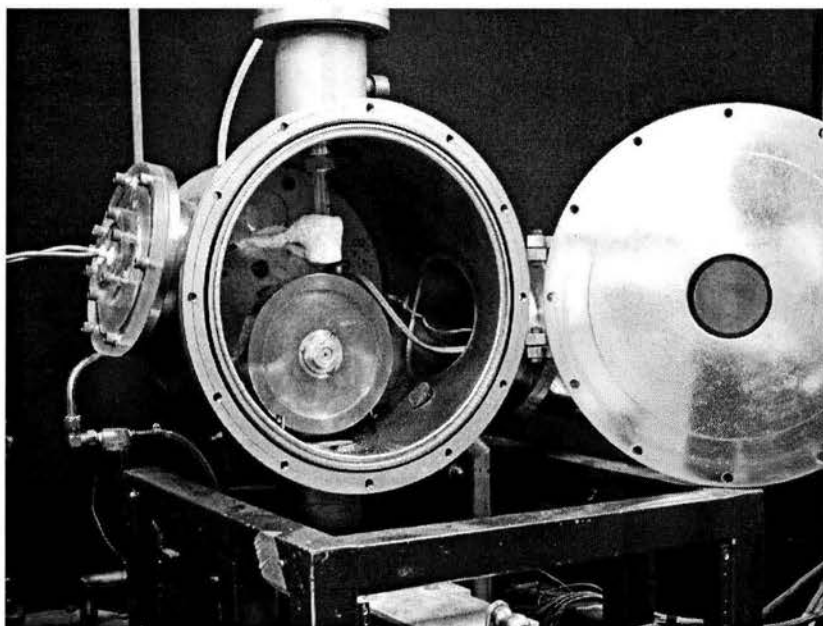


Figura 2.2.2 Dispositivo empleado en los experimentos de solidificación rápida (melt-spinning).

Se considera importante mencionar que para generar la atmósfera de argón, primero se hizo un vacío de aproximadamente 10^{-3} Torr dentro de la cámara, para después inyectar el gas argón. Esta operación de vaciado y llenado de la cámara con argón se realizó 3 veces, esto para disminuir al máximo la presencia de oxígeno en el interior de la cámara.

Los parámetros involucrados en el proceso de solidificación rápida melt-spinning son: la velocidad tangencial de la rueda girante, el diámetro del orificio de salida del crisol, el ángulo de ataque β , la presión de inyección de la carga fundida y la distancia de la salida del crisol hacia la superficie tangente de la rueda girante (ver figura 2.2.1).

Se ha reportado⁽⁶³⁾ que los valores óptimos de la velocidad tangencial de la rueda girante así como del ángulo de ataque deben estar en los intervalos desde 0.1-1.5 m/s y desde 75° - 90° respectivamente para la obtención de resultados satisfactorios. El diámetro del orificio de salida del crisol se estableció

Tabla 2.2.1. Variación de los parámetros involucrados en el proceso de solidificación rápida y los resultados obtenidos.

Aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al			
DSC*	VT*	PI*	Producto Obtenido
0.5	0.1	10	Obstrucción del orificio de salida del crisol
	1.0	20	Polvos de aleación
	1.5	30	Polvos de aleación y listones mal formados
0.8	0.1	10	Obstrucción del orificio de salida del crisol
	1.0	20	Listones ligeramente largos (~65 mm) y de poca anchura (~ 1.4 mm), excelente morfología
	1.5	30	Listones mal formados y bastante polvo
1.0	0.1	10	Obstrucción del orificio de salida del crisol
	1.0	20	Hojuelas muy pequeñas
	1.5	30	Hojuelas muy pequeñas, tendientes a formar polvo.
Aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni			
DSC*	VT*	PI*	Producto Obtenido
0.5	0.1	10	Obstrucción del orificio de salida del crisol
	1.0	20	Listones mal formados y algunas hojuelas
	1.5	30	Listones mal formados y hojuelas muy pequeñas
0.8	0.1	10	Obstrucción del orificio de salida del crisol
	1.0	20	Listones largos (>200 mm), anchura adecuada (~4.1mm), espinillas en los contornos
	1.5	30	Listones largos (>200 mm), anchura adecuada (~3.8 mm), muy pocas espinillas en el contorno
1.0	0.1	10	Obstrucción del orificio de salida del crisol
	1.0	20	Listones largos (>100 mm), anchura adecuada (~4 mm), ligeras espinillas en los contornos

* DSC= Distancia de la salida del crisol hacia la superficie de la rueda girante (mm); VT= Velocidad tangencial o lineal de la rueda girante (m/s); PI= Presión de inyección de la carga fundida(psi).



Figura 2.2.3. Listones obtenidos durante los primeros experimentos de solidificación rápida.

en 1.1 ± 0.1 mm, ya que con diámetros menores, éste se obstruía debido a la solidificación del líquido que comenzaba a salir por dicho orificio. Con diámetros mayores, el líquido goteaba y al aplicar la presión de inyección, este se proyectaba de tal forma que el producto resultante era polvo y en algunos casos, plastas de aleación.

La presión de inyección de la carga fundida y la distancia desde el orificio de salida del crisol hacia la superficie de la rueda girante, son parámetros que fueron determinados experimentalmente, para tal efecto, se realizó una cantidad considerable de experimentos de solidificación rápida. Durante tales experimentos, se obtuvieron listones de diversas longitudes y formas, algunos presentaron porosidad, otros se fragmentaron completamente y unos más salieron incompletos. La tabla 2.2.1. y la figura 2.2.3. muestran los resultados obtenidos.

Se ensayaron diversos valores de las variables antes mencionadas siendo los más apropiados los siguientes: 20 - 30 Psi como presión de inyección de la carga fundida con una velocidad tangencial del disco girante de aproximadamente 1.0 – 1.5 m/s y un ángulo de ataque de $\sim 70^\circ$.

2.3 Caracterización de muestras.

La caracterización de una muestra, consiste en determinar las principales características que rigen sus propiedades⁽⁶⁴⁾. Algunos de los ensayos que se efectuaron para determinar estas características fueron:

- Análisis Químico
- Microanálisis
- Metalografía

- TEM
- Medición del Tamaño de Grano
- Microdureza Vickers
- Difracción de rayos-x
- Ensayos de tensión

2.3.1 Análisis químico

El análisis químico se realizó con un equipo de absorción atómica marca LECO, modelo TS2000, para lo cual se extrajeron de las aleaciones "madre" o de origen, virutas y limaduras (aprox. 10 - 15 gr). Tales virutas se disolvieron en ácido clorhídrico (HCl) para hacer las distintas disoluciones y posteriormente hacer el análisis químico correspondiente a cada composición de aleación. En la tabla 2.3.1. se muestra el resultado de los análisis químicos efectuados sobre las aleaciones.

TABLA 2.3.1. Composición real (% at.) de las distintas aleaciones.

Aleación	Al	Cu	Ni
1	50	5 ± 0.2	45 ± 0.2
2	50	10 ± 0.3	40 ± 0.2
3	50	15 ± 0.1	35 ± 0.1
4	50	20 ± 0.1	30 ± 0.1
5	50	25 ± 0.4	25 ± 0.3
6	45 ± 0.3	5 ± 0.4	50
7	40 ± 0.2	10 ± 0.2	50
8	35 ± 0.1	15 ± 0.1	50
9	30 ± 0.2	20 ± 0.1	50
10	25 ± 0.4	25 ± 0.3	50

2.3.2 Preparación Metalográfica

Al proceso de corte, desbaste, pulido y micro o macroataque de una muestra, se le denomina preparación metalográfica^(62,63). Cada uno de estos pasos se debe realizar con extrema precaución ya que la falta de cuidado durante la realización de cualquiera de éstos, afecta a los posteriores y en casos extremos, una preparación impropia de la muestra puede resultar en la exhibición de una estructura falsa lo cual conduciría a una interpretación errónea.

Un espécimen metalográfico preparado satisfactoriamente tanto para investigación macro y/o microscópica deberá incluir un área plana lo suficientemente grande para poderla estudiar y que sea además representativa de la muestra⁽⁶²⁾.

Para distinguir claramente los detalles estructurales que la muestra exhibe, la superficie mencionada deberá estar libre de cualquier cambio causado por la deformación de la superficie, flujo o erosión del material provocado por un exceso de presión durante el pulido y aún durante el desbaste y también de las llamadas “colas de cometa” que son defectos superficiales causados por una deficiente operación de pulido.

En el presente trabajo, la preparación metalográfica se desarrolló como sigue:

1. Corte del lingote y obtención de la muestra.

La muestra se obtuvo cortando un pedazo de forma cuadrangular con dimensiones 1.5 cm x 1.5 cm aproximadamente. La operación de corte, se llevó a cabo con una máquina de corte marca LECO, modelo ALX10, la cual efectúa el corte del lingote mediante un disco delgado de carburo de silicio. En lo que concierne a los listones con solidificación rápida, debido a su tamaño y difícil manipulación, se optó por montarlas en bases de baquelita para facilitar su manejo. Para este efecto, se utilizaron unos sujetadores metálicos, los cuales presionan el listón y lo mantienen fijo en una posición determinada.

2. Montaje.

El montaje se hizo en una máquina encapsuladora marca LECO, mod. PR-10, para lo cual, se seccionó un listón de una longitud aproximada de 4 cm, en segmentos de ~1.5 cm de longitud. Se tomó uno de estos segmentos, se le colocaron los sujetadores mencionados en el punto anterior, y se colocó en posición perpendicular (de perfil) a la cara plana de la base móvil del tubo que se encuentra ubicado en la parte superior de la encapsuladora. Se cubrió primero con polvo de cobre (una capa de aproximadamente 2 mm) y después con granulos de baquelita la cual tiene la propiedad de ablandarse térmicamente, compactarse y endurecerse. Este mismo procedimiento se repitió para cada composición de aleación.

La figura 2.3.2.1 exhibe una imagen representativa de una de las muestras montadas en bases de baquelita.

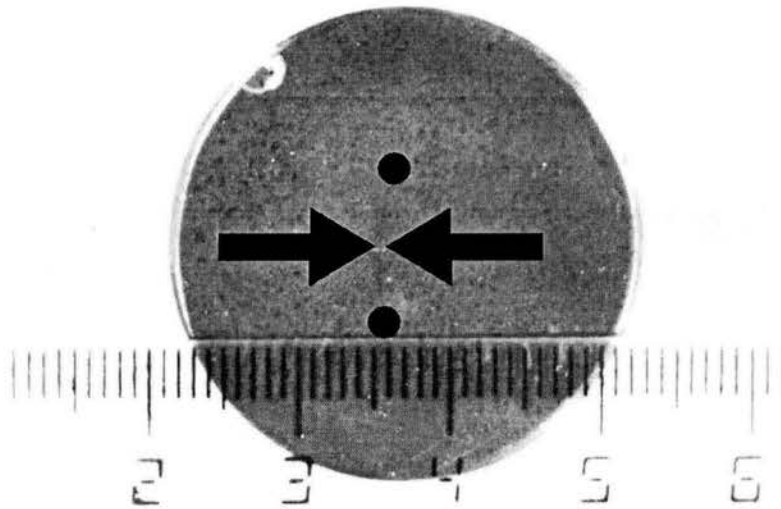


Figura 2.3.2.1. Listón de aleación intermetálica (señalado por las flechas) montado en una base de baquelita.

3. Desbaste.

El desbaste consiste en friccionar la superficie plana de la muestra contra unas lijas de diferentes tamaños de grano. Esto se hace para remover las impurezas tales como el óxido o cualquier otra impureza. El desbaste inicial se realizó con lija 240 considerada como de grano grueso, utilizando agua como refrigerante y lubricante. Posteriormente se realizó la misma operación pero con lijas de tamaño de grano menor o mas fino, tales como 320, 400, 600, 1200 y 1500. Es importante mencionar que cuando se realiza el cambio de lija (a una de menor tamaño de grano), la muestra se debe rotar 90 grados para eliminar las rayas producidas por la lija anterior^(64,65). Esta labor, se debe realizar sobre una superficie totalmente plana, de tal manera que el desbaste de la pieza sea uniforme.

La bibliografía consultada^(64,65) recomienda tiempos de desbaste cortos y tiempos prolongados de pulido, sin embargo, en el presente trabajo, el cambio de lija se efectuó cuando mediante una inspección visual de la superficie de la muestra, se determinó que las rayas producidas por la lija anterior a la actual habían sido eliminadas.

4. Pulido.

Posteriormente al desbaste, se procedió a pulir la muestra. Para tal efecto se empleó una máquina para pulir marca LECO, modelo AX-3, la cual cuenta con un disco rotatorio cuya superficie se encuentra

cubierta por un paño denominado "microcloth". La superficie de este paño, está formada por fibras muy delgadas y finas. El paño, se humedeció con agua y después se cubrió con una suspensión de agua con polvo de alúmina que es el abrasivo para eliminar las rayas que se encuentran en la superficie de la muestra y que son producto del desbaste.

Con el pulido se le da a la muestra el acabado final y se realiza friccionándola contra el paño, y moviendo a la misma en sentido contrario a la dirección de giro del disco. Este movimiento se debe hacer para evitar la formación de las llamadas "colas de cometa" que son rayas que se forman sobre la superficie de la muestra⁽⁶⁵⁾ debido al movimiento giratorio del disco. Se recomienda⁽⁶⁵⁾ que la velocidad de pulido para los materiales intermetálicos sea alta.

Al igual que las lijas, el polvo de alúmina, tiene diferentes graduaciones, mismas que determinan el tamaño de las partículas. Estas graduaciones son: $1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ y $0.03\mu\text{m}$. El pulido se hizo inicialmente con alúmina de $1\mu\text{m}$ y se terminó con la alúmina de $0.03\mu\text{m}$.

5. Microataque y observación de muestras.

El microataque consiste en inducir una ligera actividad de oxidación en la superficie de la muestra, mediante la aplicación de un agente químico llamado *reactivo de ataque*. Esto se hace con el objetivo de revelar la microestructura y poderla observar en el microscopio, ya sea óptico ó en el microscopio electrónico de barrido. Típicamente en la literatura⁽⁶⁵³⁾ se sugiere que para las aleaciones de Cu, Ni y Al, el reactivo de microataque adecuado, es una solución compuesta por 5g de FeCl_3 , 20-50 ml de HCl y 100 ml de etanol.

El microataque se realizó sumergiendo la cara pulida de la muestra durante 5 segundos aproximadamente, en la solución antes descrita. Posteriormente y de inmediato, la muestra se lavó con jabón líquido y agua teniendo especial cuidado de no friccionar demasiado para evitar rayar la superficie pulida de la muestra. Después, la muestra se sumergió en etanol y/o en acetona para eliminar los residuos de agua y se secó inmediatamente mediante la aplicación de aire caliente sobre la superficie pulida.

La literatura⁽⁶⁵⁾ también recomienda el uso del electropulido, por lo que esta técnica también se ensayó. Para tal efecto, se preparó un reactivo de ataque consistente de una solución en proporción de 10 a 1 de etanol y ácido perclórico.

Los ensayos con la solución de cloruro férrico, ácido clorhídrico y etanol, fueron excelentes para las muestras de NiAl+Cu ricas en Ni (6 a 10), revelando perfectamente la microestructura, sucediendo lo

contrario en las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al (1 a 5), sobre las cuales, el reactivo mencionado no tuvo efecto alguno. El tiempo de ataque para las muestras 6 a 10 de NiAl+Cu ricas en Ni, varió entre 5 y 10 segundos para cada composición de aleación, requiriendo más tiempo las aleaciones con menor contenido de Cu.

Los resultados del microataque con la solución de cloruro férrico, ácido clorhídrico y etanol, observados sobre las muestras de AlNi+Cu ricas en Al (1 a 5), fueron poco satisfactorios ya que se obtuvo una muy ligera revelación de la microestructura con un tiempo máximo de 2 segundos, observándose después un ataque excesivo (picaduras y oxidación) sobre la superficie de la muestra.

Por otra parte, el uso de la técnica del electropulido sí se recomienda para las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al, ya que con esta técnica se pudo revelar la microestructura de estas aleaciones.

El tiempo de exposición de las muestras en el reactivo de ataque fue también variable, entre 10 y 15 segundos, requiriendo más tiempo la muestras con mayor contenido de Al. Estos resultados indican que las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al son químicamente más estables, en comparación con las aleaciones de NiAl+Cu, ya que éstas últimas, se quemaron y oxidaron de manera excesiva cuando se les aplicó esta técnica.

2.3.3 Preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión, TEM por sus siglas en inglés (Transmission Electron Microscopy), es única entre las técnicas de caracterización de materiales ya que permite esencialmente el examen simultáneo de características microestructurales a través de imágenes de alta resolución y la adquisición de información tanto química como cristalográfica a partir de pequeñas regiones (submicrométricas) de la muestra^(66,67). En la microscopía electrónica de transmisión comúnmente referida como TEM, los electrones son la fuente de iluminación y son transmitidos a través de la muestra la cual debe ser muy delgada, transparente al haz electrones, para generar alguna forma de contraste que permita la observación de la estructura interna de la muestra^(66,67). La imagen resultante despliega detalles estructurales con alta resolución, cuyo orden es de fracciones de nanómetro, consiguiéndose con esto la examinación de la estructura a una escala submicroscópica⁽⁶⁷⁾.

La preparación de las muestras para TEM debe realizarse con extremo cuidado, ya que la adecuada observación de la imagen, resolución y obtención de buenos patrones de difracción, dependerá de lo cuidadosa que sea la preparación. El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

1. Obtención de la muestra: Se obtiene un volumen pequeño de la muestra, para lo cual, se utilizó una máquina de corte marca LECO, Mod. ALX-10, la cual efectúa el corte de la muestra, con un disco delgado de carburo de silicio.

2. Corte fino. La muestra obtenida en el paso 1, se montó en un dispositivo para cortes finos denominado "cortadora de disco de diamante". En ésta, se pueden obtener laminillas de hasta 0.25mm de espesor⁽⁶⁴⁾.

3. Primer desbaste. La laminilla obtenida, se somete a un proceso de desbaste, para reducir el espesor de la misma. Para tal efecto, se emplea una lija de calibre y/o tamaño de grano mediano. La laminilla debe tener un espesor final de aproximadamente 200 μm o un espesor similar o cercano al del papel aluminio. Este último es el más deseable, ya que se facilita el corte de la muestra en discos pequeños de aproximadamente 3 mm de diámetro.

4. Corte de la muestra en discos de 3 mm de diámetro. Posteriormente al primer desbaste, se procede a cortar la muestra en pequeños discos de aproximadamente 3 mm de diámetro. Esta operación se realizó trazando primero un círculo sobre la laminilla, utilizando como modelo una plantilla metálica. El corte de los discos se realizó posteriormente con unas tijeras comunes.

5. Reducción final de espesor. Existen varias técnicas para realizar la reducción final de espesor tales como el electropulido o electro-adelgazamiento, la técnica de la ventana, el Ion Beam Milling, entre otras ^(64,66,67). La técnica que se utiliza con más frecuencia es la del electropulido ya que es rápida y sencilla, sin embargo, debido a la peligrosidad de los reactivos que se utilizan su empleo es sumamente delicado.

El electropulido es un método que consiste en hacer incidir 2 jets o chorros del electrolito, sobre ambas caras de la muestra. Esta se inmoviliza con un sujetador, el cual está hecho típicamente de un polímero de fluorocarbono y por lo general se utiliza una laminilla delgada de platino, la cual junto con las boquillas por donde fluirá el electrolito serán los cátodos y la muestra funcionará como ánodo. La reacción electroquímica que ocurre, ocasiona que el metal sea removido de la superficie de la muestra. La reacción debe realizarse, hasta que la muestra sea perforada muy ligeramente. La figura 2.3.3.1 es un esquema representativo del método del electropulido^(64,65).

La bibliografía consultada^(64,65) recomienda bajar la temperatura del reactivo hasta 1 ó 2 °C por arriba de cero y en algunos casos incluso menos. Esta práctica se hace con la finalidad de disminuir la reactividad del agente y evitar la disolución de la muestra en el mismo, debido a que algunos reactivos

para electropulir son muy agresivos, esto es, queman y/o corroen la muestra muy rápidamente. En el presente trabajo se utilizó nitrógeno líquido como refrigerante, para bajar la temperatura del reactivo. El propósito del electropulido, es el de remover material de la superficie de la muestra mediante una acción química para reducir el espesor de la misma hasta casi perforarla. Así mismo, el electropulido también le proporciona a la muestra el acabado final para su análisis y observación dentro del microscopio electrónico de transmisión (TEM).

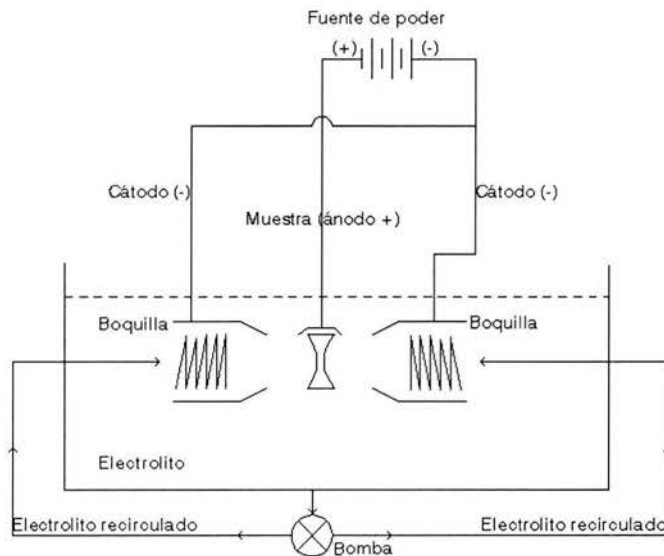


Fig. 2.3.3.1. Esquema representativo de la técnica del electropulido^(64,65).

El empleo de la solución de 10 % de ácido perclórico y 90 % de alcohol etílico o etanol, produjo resultados satisfactorios ya que la muestra obtenida presentó una superficie limpia y brillante, además de que la actividad química del agente con la muestra fue tal, que la remoción de material por dicho reactivo produjo zonas delgadas, apropiadas para la observación mediante TEM.

Es importante hacer la aclaración de que dentro de las variables que se pueden manipular para mejorar el acabado y características de la muestra, están el voltaje y la corriente aplicados, así como el tiempo de electropulido. La literatura consultada^(17,31) reporta que con el uso de la solución de ácido perclórico y etanol, los valores recomendados de voltaje, corriente y tiempo de electropulido, son 18 V, 30 mA y 30-60 segundos respectivamente. Sin embargo, para el presente trabajo, los anteriores valores no fueron adecuados, por lo que fue necesario realizar algunas pruebas para determinarlos. Se encontró que el voltaje, la corriente y el tiempo de exposición apropiados para las aleaciones bajo estudio son:

Tiempo de electropulido: ~ 3-6 minutos.

Voltaje aplicado: ~ 10 V \pm 1.0. Intensidad de corriente: ~ 4 mA \pm 1.0

El ensayo de TEM (Transmission Electron Microscopy), se efectuó en un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol, modelo 2010 de 200kV. Este microscopio tiene una capacidad de amplificación de hasta 1.5 millones.

2.3.4 Medición del tamaño de grano (Metalografía Cuantitativa).

La medición del tamaño de grano⁽⁶⁴⁾, trata de las relaciones cuantitativas entre las medidas hechas en un plano de pulido bidimensional y la magnitud de características microestructurales en las tres dimensiones del metal o aleación⁽⁶⁴⁾. También se lleva a cabo para determinar el tamaño de grano promedio que posee la muestra.

En el presente trabajo lo que se midió fue la longitud promedio de las dendritas y/o los granos según fuera el caso; el grosor promedio de los mismos y el espaciamiento entre los brazos secundarios de la dendrita, éste último en las zonas en donde la muestra lo permitía.

El método de cuantificación del tamaño de la dendrita para la muestra bajo estudio, fue el método de las cuerdas⁽⁶⁴⁾. Este método consiste en trazar sobre una fotografía de la microestructura bajo estudio, una serie de líneas rectas de longitud conocida en diversas direcciones, esto es, vertical, horizontal o diagonalmente. Posteriormente, se procede a cuantificar el número de intersecciones que tiene cada una de las líneas trazadas con las dendritas y/o con los límites de la dendrita. El número de intersecciones obtenido, se sustituye en la siguiente ecuación⁽¹⁷⁾.

$$L_3 = \frac{L_T}{PM}$$

en donde:

L_3 = tamaño promedio de la dendrita o del grano (cm)

L_T = Longitud de la línea de cuantificación (cm)

M = Amplificación.

P = Número de intersecciones.

Los valores de L_3 obtenidos, se promedian y el valor calculado es el tamaño intermedio de la dendrita y/o del grano que se encuentra presente en la muestra.

2.3.5. Microdureza Vickers

La dureza de un material se define como la resistencia que opone el mismo, a ser penetrado por otro cuerpo. Para este ensayo, se utilizó un microdurómetro digital marca Bueler, modelo MHT2.

Durante la realización de las pruebas de microdureza, se utilizó un indentador de diamante y una carga de prueba de 25 gr.f. El indentador es un diamante de forma piramidal, altamente pulido con base cuadrada y un ángulo entre caras de aproximadamente 136° .

El valor de la microdureza Vickers, se determina midiendo en forma diagonal, la distancia existente entre los vértices de la huella dejada por el indentador⁽⁶⁵⁾, ver figura 2.3.5.1. Se obtienen dos lecturas, las cuales se promedian y el resultado obtenido se compara con una tabla de valores para encontrar el valor de microdureza correspondiente a dicho promedio⁽¹⁷⁾.

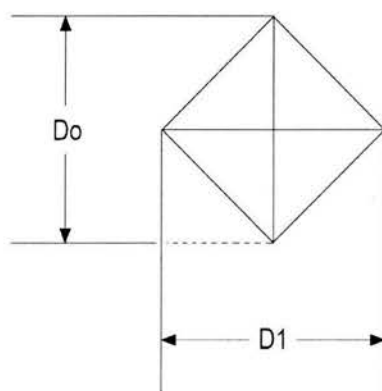


Figura 2.3.5.1. Esquema representativo de una huella característica de microdureza Vickers.

La literatura menciona^(17,65) que la huella dejada por el indentador, generalmente es de forma cuadrada y las longitudes de las diagonales D_0 y D_1 tienden a ser iguales, sin embargo, se han observado también huellas en las que existe una variación en las longitudes de D_0 y D_1 , es decir, D_0 y D_1 no tienden a ser iguales. Esta diferencia se debe a que las propiedades del material bajo estudio, podrían no ser isotrópicas^(17,65).

En el presente trabajo, se realizó un perfil de microdureza en diversas zonas de la muestra para determinar posibles variaciones de la misma, sin embargo, no se observaron tales variaciones, por lo que se asumió que el material presenta una microdureza homogénea.

El ensayo de microdureza Vickers se realizó 10 veces en cada muestra, los resultados obtenidos se promediaron y el valor resultante se tomó como la dureza promedio de la muestra.

2.3.6. Ensayos de tensión.

Los ensayos de tensión se realizaron en una máquina universal marca Instron, modelo 1125. Es importante mencionar que dicha máquina posee un certificado de calibración emitido por el fabricante

mismo (Instron), el cual es renovado periódicamente, esto para asegurar un nivel de certidumbre en los resultados de las pruebas de tensión.

Para la realización de los ensayos de tensión, se utilizaron unas mordazas especiales, a las cuales se les hizo una pequeña modificación en el área de sujeción de la muestra, esto con la finalidad de lograr una adecuada sujeción del listón en la máquina de tensión. La modificación consistió en colocar primero un trozo de caucho, seguido de un pedazo de lija calibre 600. La función de la capa de caucho fue la de impedir el contacto directo de las mordazas metálicas y evitar que el listón se fragmentara debido a la presión de las mismas. El propósito de la lija calibre 600 fue el de lograr una mejor sujeción del listón con la capa de caucho y viceversa, quedando la cara rugosa de la lija en contacto directo con el listón, ver figura 2.3.6.1.

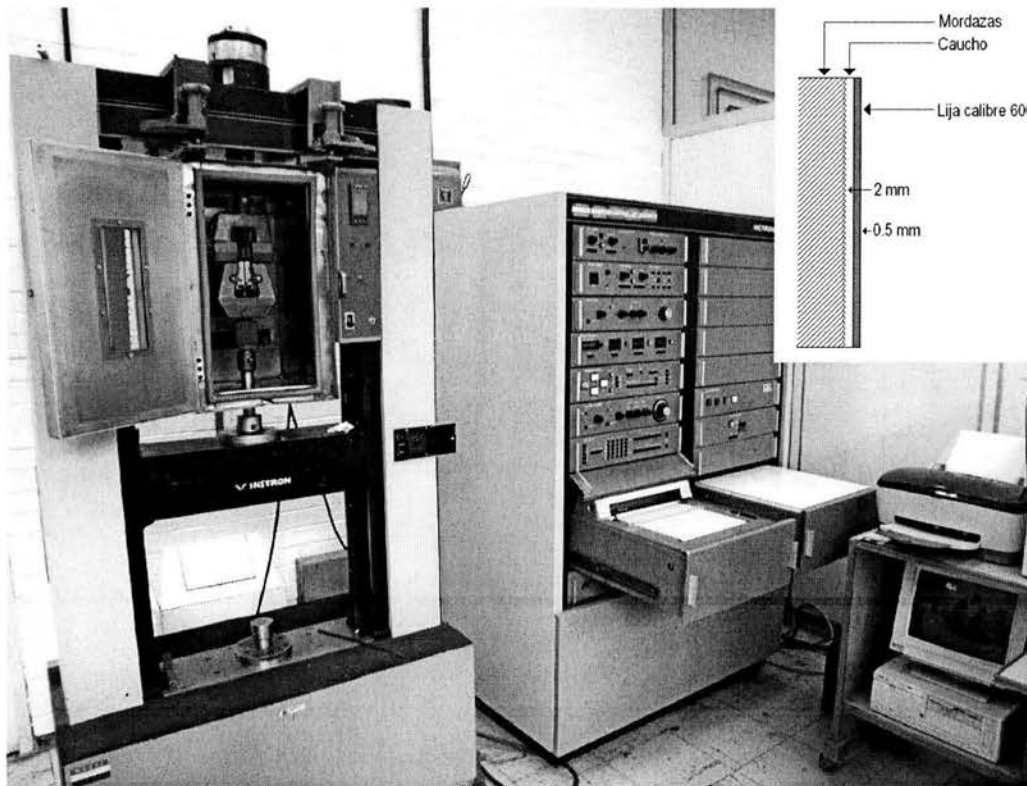


Figura 2.3.6.1. Máquina universal empleada en las pruebas de tensión realizadas sobre las aleaciones bajo estudio y representación esquemática del arreglo hecho a las mordazas.

2.3.7. Microanálisis

El microanálisis se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6400, que cuenta con un detector especial (microsonda) para efectuar el análisis elemental. Este equipo cuenta además con un microprocesador que tiene instalado un dispositivo de análisis así como un

software, los cuales al interactuar permiten cuantificar ya sea en porcentaje en peso (wt. %) o en porcentaje atómico (at. %) los elementos químicos detectados.

El microanálisis puede hacerse de varias formas^(4,17,30):

1) *Análisis puntual.* Este se hace en un punto específico de la muestra como puede ser el interior de un grano o en una frontera o límite de grano.

2) *Line Scan.* El Line Scan o microanálisis de barrido de línea, consiste en la realización una serie de análisis puntuales a lo largo de una dirección lineal definida en la muestra. Se realiza con el propósito de determinar gradientes de concentración elemental en una zona específica de la muestra.

Los tipos de microanálisis que se efectuaron a las muestras fueron principalmente análisis puntuales y de barrido de línea. Los resultados obtenidos se presentan en el capítulo de resultados y discusión.

2.3.8. *Observación de muestras.*

Habiendo terminado la preparación de las muestras tanto para SEM como para TEM, se procedió a hacer la observación de las muestras. Para tal efecto, se buscaron zonas de interés, se sacaron micrografías de las mismas y en el caso de TEM se obtuvieron también los patrones de difracción de electrones correspondientes a dichas imágenes. Los patrones de difracción de electrones o EPD's por sus siglas en inglés (Electron Pattern Diffraction) que constan de un arreglo de puntos luminosos, son típicos de los monocristales⁽⁷²⁾.

Si el haz electrónico es bastante ancho o si la muestra está formada por varios cristales pequeños orientados aleatoriamente, esto es, en una muestra policristalina, el patrón de difracción resultante estará formado por anillos concéntricos cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del cristal.

Un patrón de difracción contiene básicamente 2 tipos de información ^(64,66,67,72):

- 1) El arreglo espacial definido en función de la simetría que presenta el patrón de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y el punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos.

2) La cristalografía a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenido en diferentes orientaciones de la muestra y las intensidades de los puntos de éstos. Así, al hacer una comparación entre las intensidades de diferentes puntos difractados y los diferentes patrones de difracción, es posible obtener el tipo de la celda unitaria que presenta el cristal en estudio.

Posteriormente a la obtención de las imágenes, se procedió a caracterizar la micrografía y a determinar el compuesto y/o fase correspondiente al patrón de difracción de electrones mediante su interpretación. La interpretación de un patrón de difracción también llamada indexación, consiste en la identificación de la fase o compuesto correspondiente a dicho patrón, además de determinar la estructura cristalina^(66,67,72). Esto se hace mediante una serie de cálculos para determinar las distancias interplanares de los planos atómicos que aparecen en el patrón de difracción. Posteriormente, los datos obtenidos (distancias interplanares), se comparan con los datos reportados en la literatura y que aparecen en forma de fichas⁽⁸³⁾.

Cada ficha es específica para un elemento dado, por ejemplo, existe una sola ficha con valores determinados y constantes de distancias interplanares para el Cu así como para otros elementos y/o compuestos.

Las distancias interplanares se calculan midiendo primero, la distancia que hay entre el punto más brillante y/o de mayor intensidad, y el o los puntos contiguos. Esta operación, se realiza colocando el negativo obtenido, sobre una pantalla fluorescente, para después medir con una lente especial, la distancia existente entre los puntos impresos en el negativo, tomando como referencia eje cenral o haz transmitido, el cual es el punto del patrón con mayor intensidad luminosa. El eje central, es por lo general el punto más grande y/o más intenso y no necesariamente tiene que estar ubicado en el centro del negativo o patrón, pero si el más cercano a este punto (centro del negativo).

La medida obtenida se denomina r , y se sustituye en la siguiente ecuación^(67,72).

$$d = \frac{\lambda l}{r}$$

en donde:

d = distancia interplanar (ángstroms)

λ = longitud de onda del haz de electrones para un voltaje dado, 0.025 Å en nuestro caso.

L = longitud de cámara utilizada.

r = radio medido en el patrón de difracción (cm).

2.3.9. Difracción de rayos-x

La técnica de difracción de rayos-x es útil en la caracterización de materiales cristalinos como los metales, los compuestos intermetálicos^(99,100,101), los materiales cerámicos entre muchos otros. Por medio de la difracción de rayos-x se pueden identificar las fases presentes en una muestra dada, también se puede determinar el tamaño de grano, la textura y la perfección cristalina. En el presente trabajo, la técnica de difracción de rayos-x se utilizó para la identificación de las fases presentes en las muestras, así como el cálculo de sus respectivos parámetros de red. Para tal efecto, se empleó un difractómetro de rayos-x marca Bruker-AXS modelo D8 ADVANCE. Los resultados obtenidos se expondrán en la secciones 3.1.1 y 3.2.2.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.1 Aleaciones de CuNiAl con solidificación normal.

3.1.1. Rayos-X

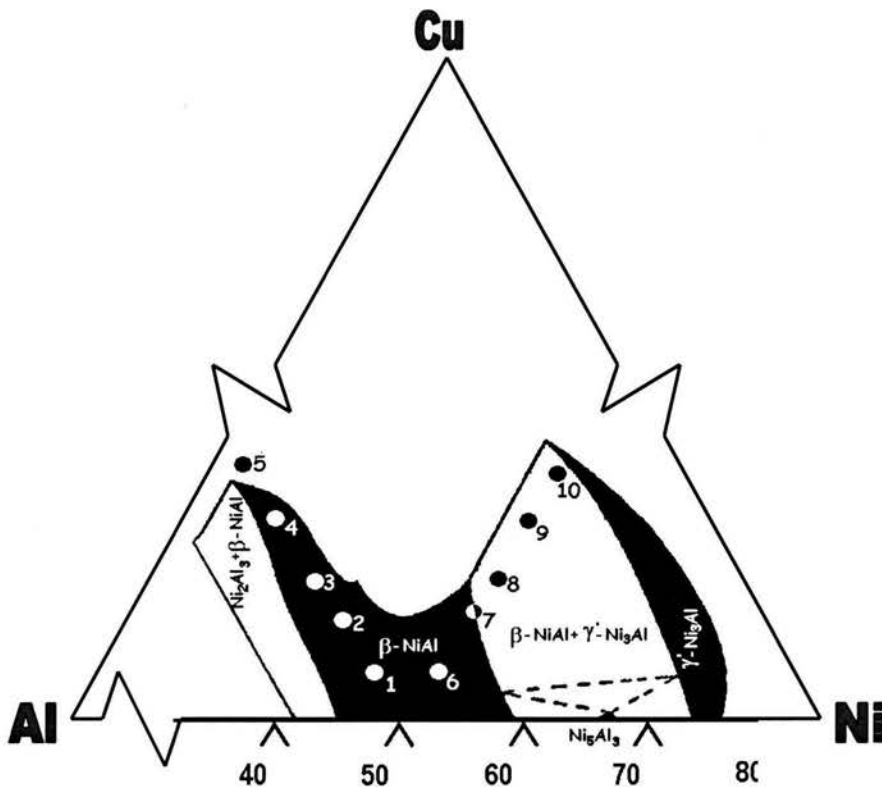


Figura 3.1.1.1 Diagrama de equilibrio de fases ternario del sistema CuNiAl y porción del diagrama mostrando la localización de las aleaciones bajo estudio: AlNi + Cu ricas en Al (1 a 5) y NiAl + Cu ricas en Ni (6 a 10).

Tomando como referencia la porción del diagrama de fases ternario reportado por Bradley y Lipson⁽⁶⁸⁾ correspondiente al sistema de aleación CuNiAl que se muestra en la figura 3.1.1.1., se observa que las aleaciones 1 a 4 de AlNi + Cu ricas en Al, se encuentran dentro del campo monofásico constituido por la fase β -Al(Ni,Cu) sin la aparición de una segunda fase, quedando la aleación número 5 fuera del campo bajo estudio.

La presencia de la solución sólida de fase β -Al(Ni,Cu) en las aleaciones 1 a 5, fue confirmada mediante experimentos de difracción de rayos-x y los difractogramas obtenidos en estas aleaciones se muestran en la figura 3.1.1.2. En los 5 difractogramas se observan picos agudos y uniformes, tanto en distribución como en intensidad, lo cual indica que los granos presentes en las aleaciones 1 a 5 son relativamente

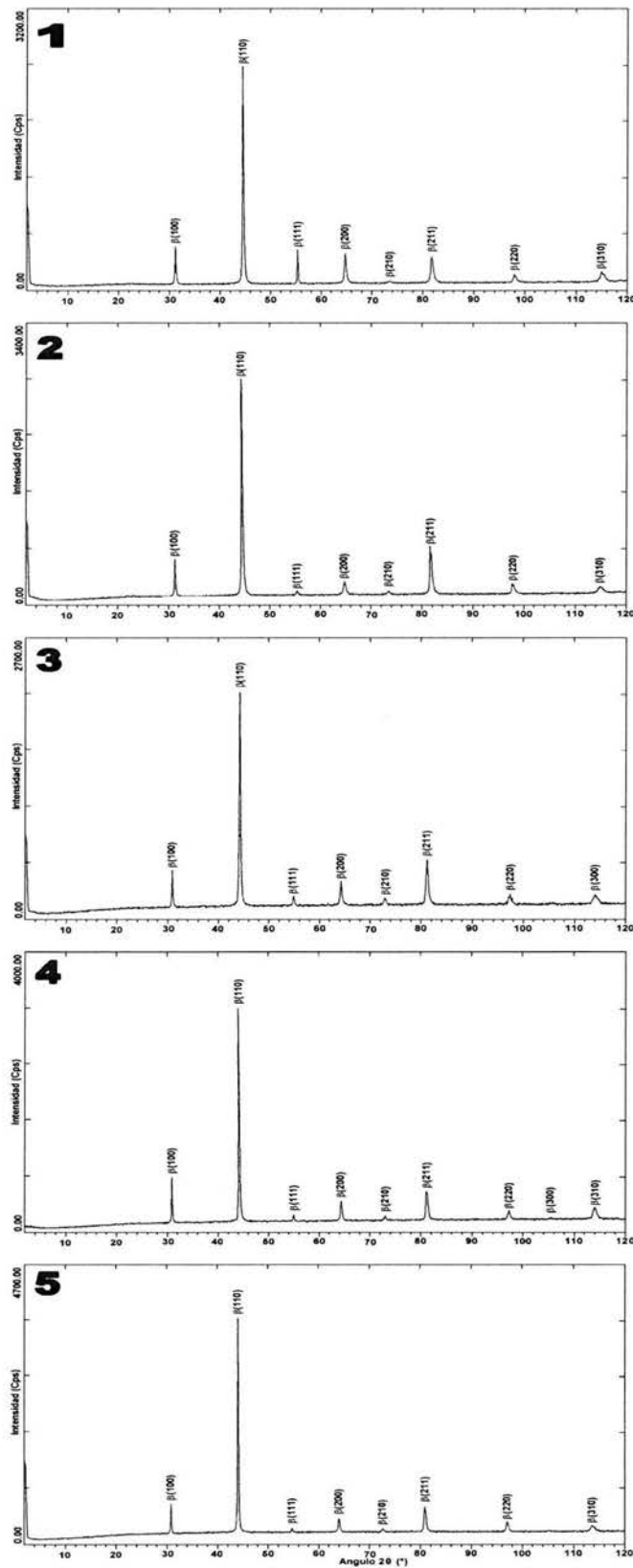


Figura 3.1.1.2. Difractogramas de rayos-x obtenidos en las aleaciones 1 a 5 ricas en Al.

grandes ($>100 \mu\text{m}$ ver sección 3.1.3 correspondiente a la caracterización microestructural) y están constituidos por una sola fase, $\beta\text{-Al}(\text{Ni,Cu})$, lo cual concuerda con el diagrama de fases de la figura 3.1.1.1. Sin embargo y aun cuando no se alcanza a apreciar a simple vista, en estos difractogramas existe un desplazamiento de los picos representativos de la fase $\beta\text{-Al}(\text{Ni,Cu})$ hacia ángulos más pequeños. Esta variación es directamente proporcional al incremento de Cu en las aleaciones, e indica la existencia de cambios en el parámetro de red de las mismas como se verá mas adelante en esta misma sección.

Por su parte las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu, pertenecen al lado rico en Ni del mismo diagrama, de donde se determina que la aleación 6, yace dentro del campo monofásico constituido por la fase $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}$, quedando la aleación 7 en la interfase entre los campos de fases $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}$ y $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}+\gamma'\text{-(Ni,Cu)}_3\text{Al}$. Las aleaciones 8 a 10, se ubican en la región bifásica constituida por $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}+\gamma'\text{-(Ni,Cu)}_3\text{Al}$.

Los difractogramas de rayos-x correspondientes a las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu, se muestran en la figura 3.1.1.3., y en ellos se confirma la presencia de las fases predichas por el diagrama de equilibrio de la figura 3.1.1.1.

Se aprecia que el difractograma de la aleación 6, es muy similar a los obtenidos en las aleaciones 1 a 5, lo cual no es sorprendente puesto que esta aleación también está constituida casi totalmente por $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}$ como lo indica el diagrama de fases. Sin embargo, en este caso, la fase β es de $(\text{Ni,Cu)Al}$ rica en Ni ($(\text{Ni,Cu})>\text{Al}$) y no de $\text{Al}(\text{Ni,Cu})$ rica en Al ($\text{Al}>\text{Ni,Cu}$) como en las aleaciones 1 a 5. Esto significa que la aleación 6 es rica en Ni, por lo que se esperaría encontrar un valor de a inferior al obtenido para la aleación 1 de $\text{Al}(\text{Ni,Cu})$ rica en Al, lo cual se comprueba fácilmente verificando los valores de a calculados para todas las composiciones de aleación, y que se muestran en la tabla 3.1.1.1.

Las aleaciones 7 y 8 por su parte, también muestran predominancia de la misma fase $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}$, lo cual se deduce por el número de picos identificados, así como por la intensidad de los mismos, sin embargo, también se logra apreciar que algunos picos representativos de la fase $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}$ en la aleación 7 ($\beta\text{-(111)}$, $\beta\text{-(200)}$, y $\beta\text{-(211)}$), que son ligeramente menos intensos que los de la aleación 8, lo cual indica un aumento de esta fase en la aleación 8.

En los difractogramas de estas mismas aleaciones, se logra apreciar también la presencia casi imperceptible de unos picos identificados como de fase $\gamma'\text{-(Ni,Cu)}_3\text{Al}$. La aparición de estos picos indica la existencia de esta fase en la aleación, pero también la baja intensidad de los mismos revela que

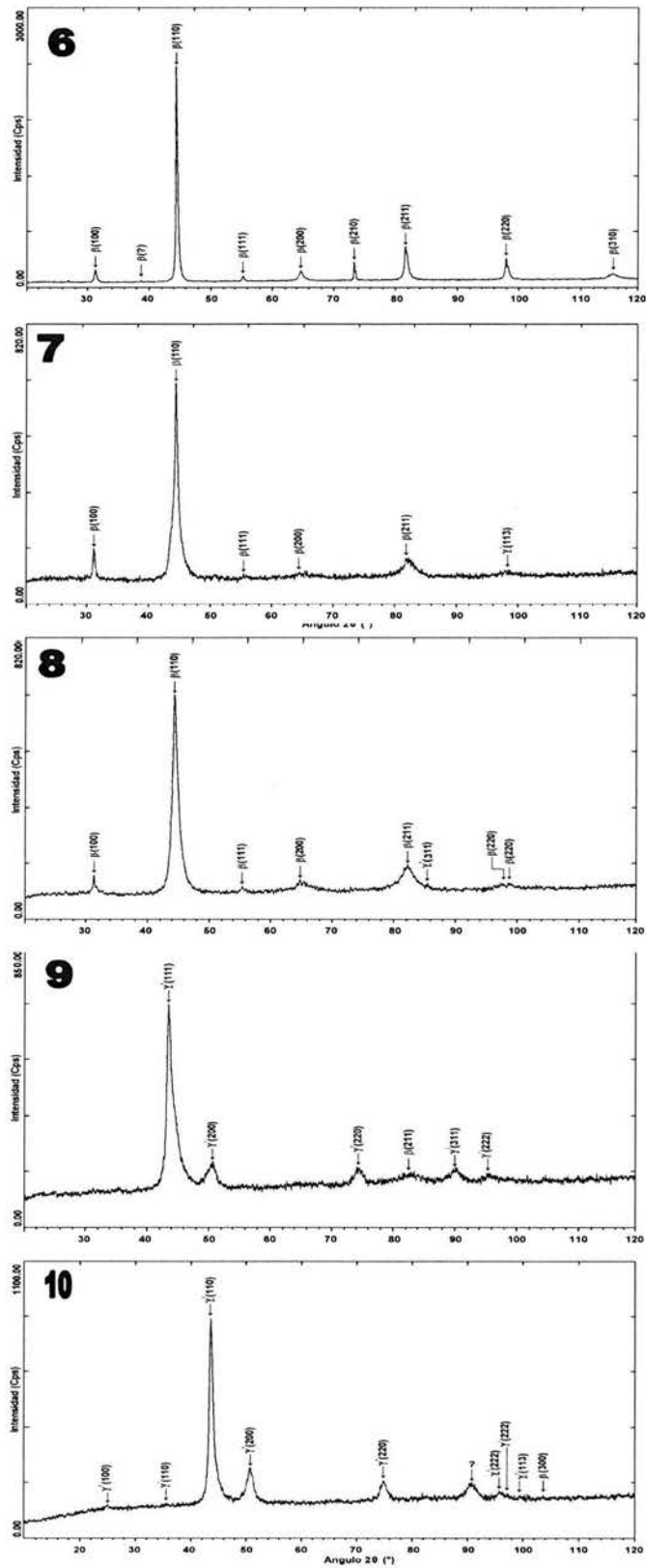


Figura 3.1.1.3. Difractogramas de rayos-x obtenidos en las aleaciones 6 a 10 ricas en Ni.

existe en una cantidad muy pequeña. Este resultado concuerda con el diagrama de fases de la figura 3.1.1.1. en donde se observa que, aunque esta composición se sitúa entre los campos de fase β -(Ni,Cu)Al y β -(Ni,Cu)Al+ γ' -(Ni,Cu)₃Al, dicha aleación se encuentra ubicada muy cerca del campo monofásico de β -(Ni,Cu)Al, y por lo tanto su presencia es mayor. Ahora bien, en los mismos difractogramas (aleaciones 7 y 8), se observa un ensanchamiento de los picos correspondientes a la fase β -(Ni,Cu)Al y a la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al. Este ensanchamiento se debe tentativamente a la presencia de granos y/o fases de tamaño pequeño, las cuales forman una fase eutéctica constituida por laminillas de fase β -(Ni,Cu)Al y de fase γ' -(Ni,Cu)₃Al como se verá en la sección 3.1.3. correspondiente a la caracterización microestructural. El ensanchamiento de los picos mencionados se puede deber también a la presencia de esfuerzos internos en las muestras^(99,100,101).

Con lo que respecta a los difractogramas de las aleaciones 9 y 10 mostrados también en la figura 3.1.1.3, se observa la aparición de nuevos picos identificados como de fase γ' -(Ni,Cu)₃Al, los cuales reemplazan a los de la fase β -(Ni,Cu)Al que aparecen en los difractogramas de las aleaciones 6 a 8. Esta fase γ' -(Ni,Cu)₃Al, es la fase predominante en las aleaciones 9 y 10 y coexiste con la fase β -(Ni,Cu)Al la cual se encuentra presente en una cantidad relativamente pequeña.

Al comparar los difractogramas de las aleaciones 9 y 10, se observa que los picos en la aleación 9 son menos intensos y ligeramente más anchos que los de la aleación 10. Esto significa que la presencia de la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al así como el tamaño de los granos y/o las zonas constituidas por esta fase es menor en la aleación 9.

La fase β -NiAl en todo el rango de composición, presenta una estructura cúbica B2 tipo CsCl, con un parámetro de red $a = 2.887 \text{ \AA}$ a la composición de Ni-50 % at., Al-50 % at., comúnmente denominada composición estequiométrica^(3,6,8,39,41). Sin embargo, las aleaciones bajo estudio, no son únicamente de β -NiAl, sino que han sido modificadas mediante la macroaleación con Cu, por lo que la fórmula química del compuesto intermetálico de NiAl, cambia de β -NiAl para la composición estequiométrica, a β -Al(Ni,Cu) para las aleaciones 1 a 5 ricas en Al, y a β -(Ni,Cu)Al para las aleaciones 6 a 10 ricas en Ni. Los efectos de la macroaleación con Cu, podrían resultar en cambios o alteraciones dentro la red cristalina, por lo que para averiguar esta suposición, se tomaron los valores de d obtenidos en los difractogramas de rayos-x así como sus correspondientes índices de Miller, y se calcularon los parámetros de red a de cada composición de aleación, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación^(70,71,72):

En donde:

d = espaciamento interplanar

a = parámetro de red de la fase o compuesto

h, k, l = índices de miller correspondientes a los planos difractando

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

En los difractogramas obtenidos se reportan los valores del espaciamento interplanar d así como los índices de Miller (h, k, l) de los planos de la fase difractando. Por lo tanto, de la ecuación anterior se despeja el parámetro de red a , que es el que nos interesa, y la ecuación queda como sigue:

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1.1.1. y se grafican en el inciso a) de la figura 3.1.1.4. En esta figura se exhibe la curva representativa de la variación del parámetro de red a con respecto a la composición, para la fase β -Al(Ni,Cu) en las aleaciones 1 a 5 y para β -(Ni,Cu)Al en las aleaciones 6 a 10.

Tabla 3.1.1.1. Parámetros de red a de la fase β en las diferentes composiciones de aleación, calculados a partir de los difractogramas de las figuras 3.1.1.2. y 3.1.1.3.

Aleación	At. % Cu	a (Å) para la fase β
1	5	2.8835
2	10	2.8913
3	15	2.9009
4	20	2.9062
5	25	2.9065
6	5	2.8732
7	10	2.8646
8	15	2.8675
9	20	2.8546
10	25	N/A

Se observa que en las aleaciones 1 a 5, el parámetro de red a , tiende a incrementarse mientras que en las aleaciones 6 a 9 la tendencia es a disminuir. En el inciso b) de esta misma figura se reproduce una gráfica, en donde se ilustra la variación del parámetro de red en función de la estequiometría, en el

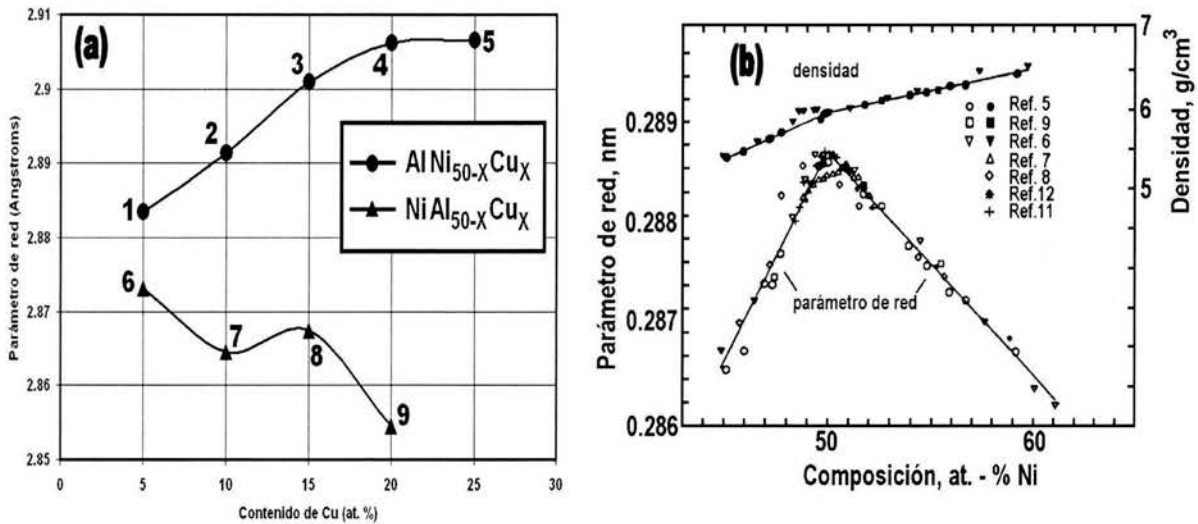


Figura 3.1.1.4. a) Variación del parámetro de red como función del contenido de Cu para las aleaciones 1 a 9; b) Evolución del parámetro de red *a* con respecto al incremento en el contenido de Ni para el compuesto intermetálico de NiAl⁽⁷³⁾.

rango de composición correspondiente al compuesto intermetálico de NiAl⁽⁷³⁾. En ella se aprecia que hacia el lado rico en Al (Ni < 50% at.), el incremento en el contenido de Ni se traduce en un aumento del parámetro de red *a* de la aleación, desde aproximadamente 2.865 Å para el menor contenido de Ni, hasta 2.887 Å para la composición estequiométrica, siendo este último valor el más alto. Posteriormente a esta composición, el contenido de Ni sigue aumentando entrando de este modo al lado rico en Ni (Ni > 50% at.), en donde se aprecia que el parámetro de red comienza a disminuir hasta el valor mínimo de 2.862 Å correspondiente a un contenido de Ni igual a 61.2% at. aproximadamente.

Con base en esta gráfica y tomando en cuenta los resultados obtenidos en las aleaciones 1 a 5 en donde el contenido de Al se encuentra fijo en 50% at., se podría esperar una disminución en el valor del parámetro de red *a*, ya que la variación elemental es únicamente de Ni y Cu, sin embargo, se observa lo contrario, es decir, el parámetro de red aumenta.

Se encuentra reportado en la literatura^(3,6,8,11,10,12,15,16,17) que en el compuesto intermetálico de NiAl se observan principalmente 2 tipos de defectos constitucionales, los cuales dependen fuertemente de la composición elemental y/o estequiometría de la aleación. Hacia el lado rico en Ni, el exceso de átomos de este elemento, sustituyen a los átomos de Al ocupando sus sitios, formándose así los átomos antiestructura Ni_{Al}.

Por otra parte, hacia el lado rico en Al, en lugar de que el Al reemplace al Ni átomo por átomo, se producen sitios vacantes de Ni (V_{Ni}) dentro de la red cristalina, lo cual indica que los átomos de Al no se mueven y permanecen ocupando sus respectivos sitios dentro de la celda unitaria⁽¹⁷⁾. Por lo tanto, y, considerando el hecho de que las aleaciones 1 a 5 son ricas en Al, se asume la existencia de vacancias

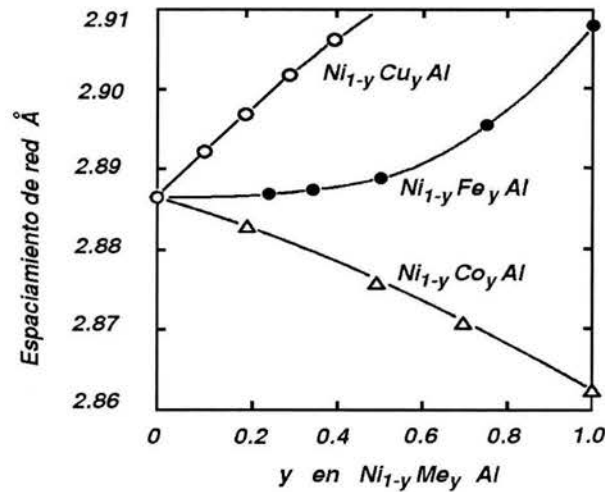


Figura 3.1.1.5. Diversificación del espaciamiento interplanar en aleaciones ternarias del tipo β -Ni_{1-y}Me_yAl⁽⁷³⁾.

O sitios vacantes de Ni (V_{Ni}), lo mismo que en las aleaciones 6 a 10 ricas en Ni se asume la existencia de átomos antiestructura de Ni (Ni_{Al}).

Jacobi y Engel⁽⁷³⁾ realizaron un estudio sobre, el efecto de la adición de elementos aleantes en el compuesto intermetálico de NiAl rico en Ni, con respecto al parámetro de red (ver figura 3.1.1.5). Determinaron, que la adición en el NiAl de elementos tales como el Cu y el Fe, produce un incremento en el parámetro de red **a**, a diferencia del Co el cual lo disminuye. Este aumento o disminución del parámetro de red **a**, es fuertemente dependiente del elemento aleante, y también del contenido de éste en la aleación. Con la adición de Cu, los átomos de este elemento sustituyen a los de Ni, ocupando sus sitios dentro de la red cristalina. Esta sustitución produce una distorsión de la red, ya que el átomo de Cu es ligeramente más grande que el del Ni, y sólo es superado en tamaño por el átomo de Al ($r_{atCu}=1.412 \text{ \AA}$, $r_{atNi}=1.377 \text{ \AA}$, $r_{atAl}=1.582 \text{ \AA}$)⁽⁴⁹⁾.

Consecuentemente, el valor de la constante de red **a**, así como el tamaño y proporciones de las vacancias de Ni (V_{Ni}), se incrementa con el aumento en el contenido de Cu, lo cual también fue confirmado por García-Galán⁽⁷⁴⁾ en un trabajo realizado sobre la caracterización microestructural de una región del sistema de CuNiAl. Esta es la razón por la que se observa el incremento en el tamaño del parámetro de red en la figura 3.1.1.4 a) en las aleaciones 1 a 5 ricas en Al.

Como se mencionó anteriormente, el parámetro de red reportado en la literatura^(3,6,8,39,41) para el compuesto intermetálico de NiAl a la composición estequiométrica, es de 2.887 \AA , por lo que el valor de **a** que se debe acercar más a esta cifra, debe ser el de la aleación 1 cuya composición es Al-50% at., Ni-45% at. y Cu-5% at. Dicha suposición es fácilmente comprobada si se hace referencia al valor de **a**

registrado para esta aleación y que es de 2.8835 Å. Este resultado no es sorprendente, ya que esta composición es la que más se acerca a la estequiométrica de Al-50% at., Ni-50% at., sin embargo, es ligeramente menor, lo cual se debe a las adiciones de Cu y a la disminución de Ni.

En la misma figura 3.1.1.4 a), se puede apreciar que el incremento en el parámetro de red de las aleaciones 1 a 5 es gradual y casi constante, hasta la composición de Al-50-%at. Ni-30%at y Cu-20%at. correspondiente a la aleación 4. A partir de esta composición, sobreviene un cambio en la pendiente de la curva, la cual se hace más suave después de este punto y el incremento es casi imperceptible.

Se ha reportado⁽⁷⁵⁾ que el exceso de átomos de Al produce vacancias en sitios de Ni (V_{Ni}), sin embargo, esta formación de vacancias está limitada a aproximadamente 25 %, es decir, hacia el lado rico en Al del compuesto intermetálico de NiAl, sólo el 25 % de los sitios de Ni puede estar vacante. Esto da lugar a que el número total de átomos en la celda unitaria se reduzca de 2 a 1.75.

Puesto que el átomo de Cu es más grande que el átomo de Ni, y, tomando en cuenta que los átomos de Cu sustituyen a los átomos de Ni ocupando sus sitios, el incremento en el contenido de Cu produce un aumento en el espaciamiento interplanar d , el cual, es directamente proporcional al contenido de Cu hasta que se alcanza un punto crítico, en el que el número de planos atómicos de Cu tiende a ser igual al número de planos atómicos de Ni. Por lo tanto, la proporción de dicho incremento en el espaciamiento interplanar, disminuye gradualmente hasta ser casi imperceptible y con la tendencia a desaparecer. Este fenómeno se observa en la figura 31.1.4 a) en las aleaciones 4 y 5.

Por otro lado, en las aleaciones 6 a 9 ricas en Ni, se observa que el parámetro de red a , tiende a disminuir con el aumento en el contenido del elemento aleante, desde la aleación 6 con contenido de Cu igual a 5 % at. y $a = 2.8732$ Å, hasta la aleación 7, cuyo contenido de Cu es de 10 % at. y un valor de $a = 2.8646$ Å.

Posteriormente a esta aleación, el parámetro de red se incrementa ligeramente hasta alcanzar el valor de $a = 2.8677$ Å, correspondiente a la aleación 8 con contenido de Cu igual a 15 % at.

Después de esta composición, el parámetro de red disminuye nuevamente hasta la aleación con 20 % at. Cu, correspondiente a la aleación 9, siendo este valor el más bajo registrado en este sistema.

Este comportamiento coincide con el de la figura 3.1.1.4 b) y tal disminución del tamaño de la constante de red a se debe a que el átomo de Ni es más pequeño que el átomo de Al, por lo tanto, al disminuir la cantidad de Al y aumentar la de Ni y/o Cu hasta valores por arriba de 50 % at., el número de planos

atómicos de Al es sustituido por planos atómicos de Ni y/o Cu, observándose así el decremento en el espaciamiento interplanar y por consiguiente, también el de la constante de red a .

3.1.2 Microdureza Vickers.

Tabla 3.1.2.1. Valores de microdureza Vickers registrados en las aleaciones bajo estudio

Ricas en Al			Ricas en Ni		
Aleación	Cont. de Cu (% at.)	Microdureza Vickers (kg/mm ²)	Aleación	Cont. de Cu (% at.)	Microdureza Vickers (kg/mm ²)
1	5	407.72 ± 0.20	6	5	354.3 ± 0.20
2	10	477.60 ± 0.10	7	10	363.3 ± 0.25
3	15	483.02 ± 0.25	8	15	337.3 ± 0.35
4	20	517.69 ± 0.30	9	20	326.7 ± 0.21
5	25	563.44 ± 0.15	10	25	355.2 ± 0.15

Las lecturas de microdureza Vickers registradas en las aleaciones 1 a 5 ricas en Al y 6 a 10 ricas en Ni, se muestran en la tabla 3.1.2.1 y se grafican en la figura 3.1.2.1.

Se observa que las aleaciones 1 a 5, muestran valores altos de microdureza los cuales superan de manera sustancial a los reportados en la literatura para el compuesto intermetálico de NiAl en todo el rango de composición (ver curva de microdureza del compuesto intermetálico de NiAl^(76,77) en la misma figura).

Al igual que el parámetro de red a aumenta en las aleaciones 1 a 5, el valor de microdureza Vickers de cada aleación, se incrementa también con el aumento en el contenido de Cu.

El valor más bajo de microdureza es de 407.72 kg/mm² HV y corresponde a la aleación 1, que es la más cercana a la composición estequiométrica de NiAl, y por ende, la de menor contenido de Cu.

Después de este punto, las aleaciones 2 y 3, presentan valores de microdureza más altos que el primero, sin embargo, la diferencia entre estas dos composiciones de aleación es muy pequeña y hasta podría decirse que es despreciable.

Posteriormente, el incremento en microdureza prosigue en las aleaciones 3 a 5, hasta alcanzar el valor máximo correspondiente a la aleación 5 y que fue de 563.44 kg/mm² HV.

En la misma figura, se muestra además la curva de microdureza Vickers correspondiente a las aleaciones 6 a 10. Estas aleaciones exhiben valores de microdureza más bajos que los reportados en la literatura para el compuesto intermetálico de NiAl en el rango de composición (37% at. < Al < 50% at.),

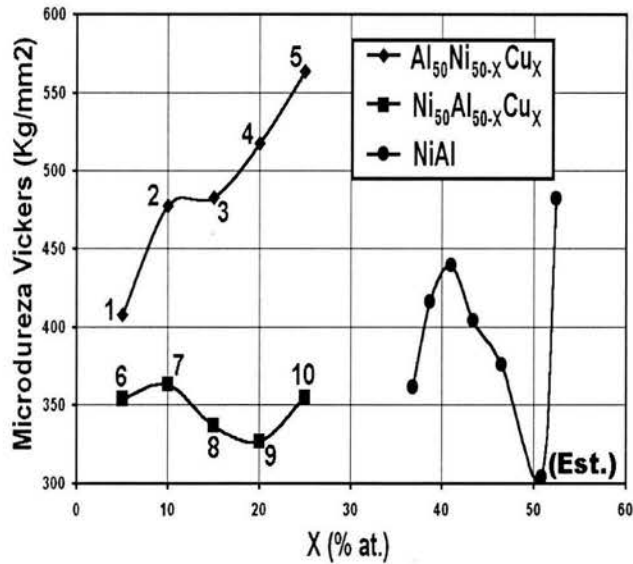


Figura 3.1.2.1. Variación de la microdureza Vickers con respecto a la composición en las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al (1 a 5) y de NiAl + Cu ricas en Ni (6 a 10), comparada con los valores de microdureza reportados para el NiAl estequiométrico^(76,77).

sin embargo, son ligeramente superiores al valor de microdureza Vickers reportado para el NiAl a la composición estequiométrica, lo cual también coincide con el trabajo de García-Galán⁽⁷⁴⁾.

La curva de microdureza Vickers correspondiente a las aleaciones 6 a 10, exhibe un comportamiento oscilatorio, mismo que parte de un valor de microdureza igual a 354 kg/mm² HV correspondiente a la aleación 6 cuyo contenido de Cu es de 5 % at. Después de este valor, la microdureza se incrementa hasta su valor máximo e igual a 363 kg/mm² HV, que es exhibido por la aleación 7 con 10 % at como contenido de Cu, y después de este punto, la microdureza comienza a decrecer pasando por el valor de 337 kg/mm² HV exhibido por la aleación 8 cuyo contenido de Cu es igual a 15 % at., hasta alcanzar el valor mínimo de 327 kg/mm² HV correspondiente a la aleación 9.

Posteriormente, la microdureza nuevamente se incrementa hasta el valor de 355 kg/mm² HV para la aleación 10 de la cual, el contenido de Cu es igual a 25 % at.

Al relacionar los dos sistemas de aleación (Aleaciones 1 a 5 ricas en Al y 6 a 10 ricas en Ni), se puede observar que presentan comportamientos diferentes, es decir, mientras que las aleaciones 1 a 5 ricas en Al tienden a aumentar rápidamente su valor de microdureza con el incremento en el contenido de Cu, en las aleaciones 6 a 10 ricas en Ni, la tendencia no está definida, es decir, el comportamiento es más bien oscilatorio como ya se explicó antes, y aunque al final si se observa un incremento en la microdureza (ver aleación 10), la magnitud de este incremento no es tan drástica como en las aleaciones 1 a 5 ricas en Al.

Los resultados observados, señalan que el comportamiento de la microdureza es distinto hacia cada lado de la estequiometría y sugieren una fuerte dependencia de la composición elemental. Está reportado en la literatura^(41,60,62,76,77), que los defectos tales como los átomos antiestructura y/o las vacancias, proporcionan un fortalecimiento del material en cuestión, el cual se manifiesta, ya sea como un aumento o como una disminución de la dureza entre otras propiedades mecánicas.

A temperatura ambiente^(35,60,62,76,77), la mayoría de los compuestos intermetálicos del tipo B2 fuertemente ordenados, independientemente de que se deformen por deslizamiento en las direcciones $\langle 100 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$, exhiben un valor mínimo de dureza y de esfuerzo de cedencia. Este valor mínimo ocurre por lo general en, o muy cerca, de la composición estequiométrica. Por el contrario, a temperaturas elevadas, la variación de la dureza y de la resistencia a la deformación con respecto a la composición se invierte, de tal manera, que estas dos propiedades mecánicas presentan valores máximos a la composición estequiométrica. Este comportamiento se debe, a que a altas temperaturas, el movimiento de los átomos, y por ende, la formación y el movimiento de defectos puntuales tales como las vacancias, son procesos controlados por difusión. Por lo tanto, la deformación en estas aleaciones es un proceso controlado por difusión y las vacancias constitucionales presentes en aquellas aleaciones cuya composición es diferente de la estequiométrica, mejoran dicha difusión, reduciendo así el esfuerzo requerido para la deformación, lo cual no ocurre a temperatura ambiente.

En algunos compuestos como el CoAl y el FeAl, la magnitud del incremento en la resistencia y/o fortaleza no es el mismo hacia cada lado de la estequiometría como se puede ver en la figura 3.1.2.2. En el caso del compuesto intermetálico de NiAl en el estado binario, el incremento en la resistencia y/o fortaleza de la aleación, es más drástico hacia el lado rico en Al, lo cual también se observa en las aleaciones 1 a 5 ricas en Al, y este fenómeno se debe presumiblemente, a la mayor distorsión de la red cristalina, la cual se origina a partir de los defectos de la subestructura⁽⁷⁶⁾, observándose en este caso, valores altos de microdureza.

Es importante mencionar que las propiedades de resistencia mecánica y/o fortaleza, no necesariamente implican un valor alto o un valor bajo de dureza, ni tampoco un alto o bajo grado de ductilidad.

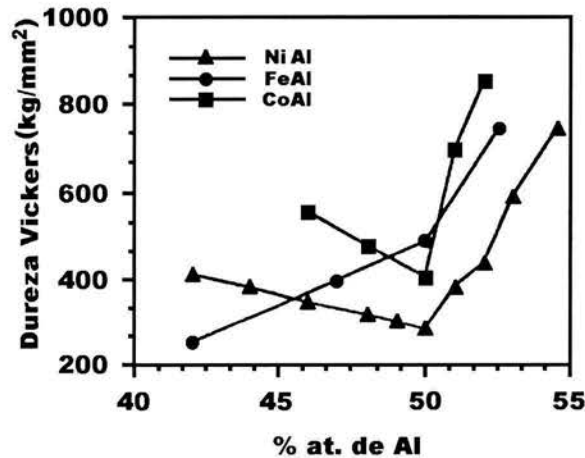


Figura 3.1.2.2. Variación de la microdureza Vickers para diversos compuestos intermetálicos del tipo B2, NiAl, FeAl y CoAl como función de la composición^(76,77).

3.1.3. Microestructura

La figura 3.1.3.1 exhibe el diagrama de equilibrio de fases ternario del sistema CuNiAl en el que se han localizado los sistemas de aleación bajo estudio: ricos en Al (aleaciones 1 a 5) y ricos en Ni (aleaciones 6 a 10), cada uno con su respectiva morfología microestructural. En la figura 3.1.3.2 se muestran con más detalle las microestructuras antes mencionadas.

En el inciso a) de la figura 3.1.3.2, se muestra una fotografía representativa de la microestructura existente en las aleaciones 1 a 4 de AlNi+Cu, y también en la aleación 5 de este mismo sistema. Se observa que se trata básicamente de una microestructura 100 % monofásica con la presencia de granos de fase β -Al(Ni,Cu) ricos en Al y con la aparición de porosidades.

Se aprecia una amplia región homogénea de fase β -Al(Ni,Cu) sin la presencia y/o aparición de una segunda fase con la variación de la composición, razón por la cual, los difractogramas de rayos-x de las aleaciones 1 a 5 mostrados en la figura 3.1.1.2 de la sección 3.1.1., muestran picos delgados e intensos.

La observación de una segunda fase se esperaba en la aleación 5, la cual se encuentra fuera del campo bajo estudio, sin embargo, esto no sucedió. Aún cuando se esperaba ver una fase diferente de la de β -Al(Ni,Cu) en esta aleación, el que no haya aparecido dicha fase no es sorprendente, ya que la aleación 5 se encuentra ubicada muy cerca del límite del campo de la fase β -Al(Ni,Cu), como se puede ver en la figura 3.1.3.1.

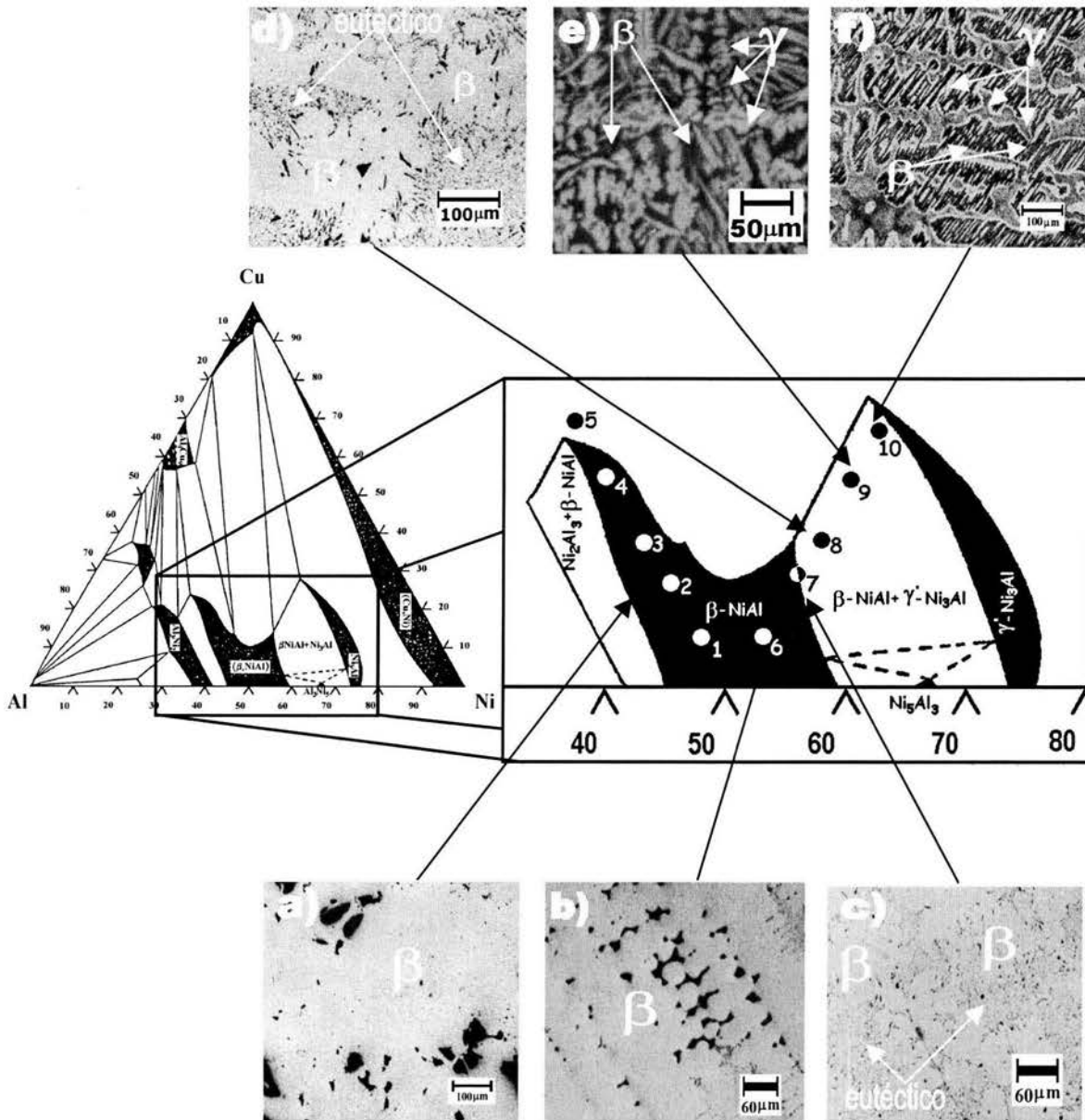


Figura 3.1.3.1 Microestructuras observadas en las aleaciones a) de AlNi+Cu ricas en Al (1 a 5) y b),c),d),e),f) de NiAl+Cu ricas en Ni (6 a 10).

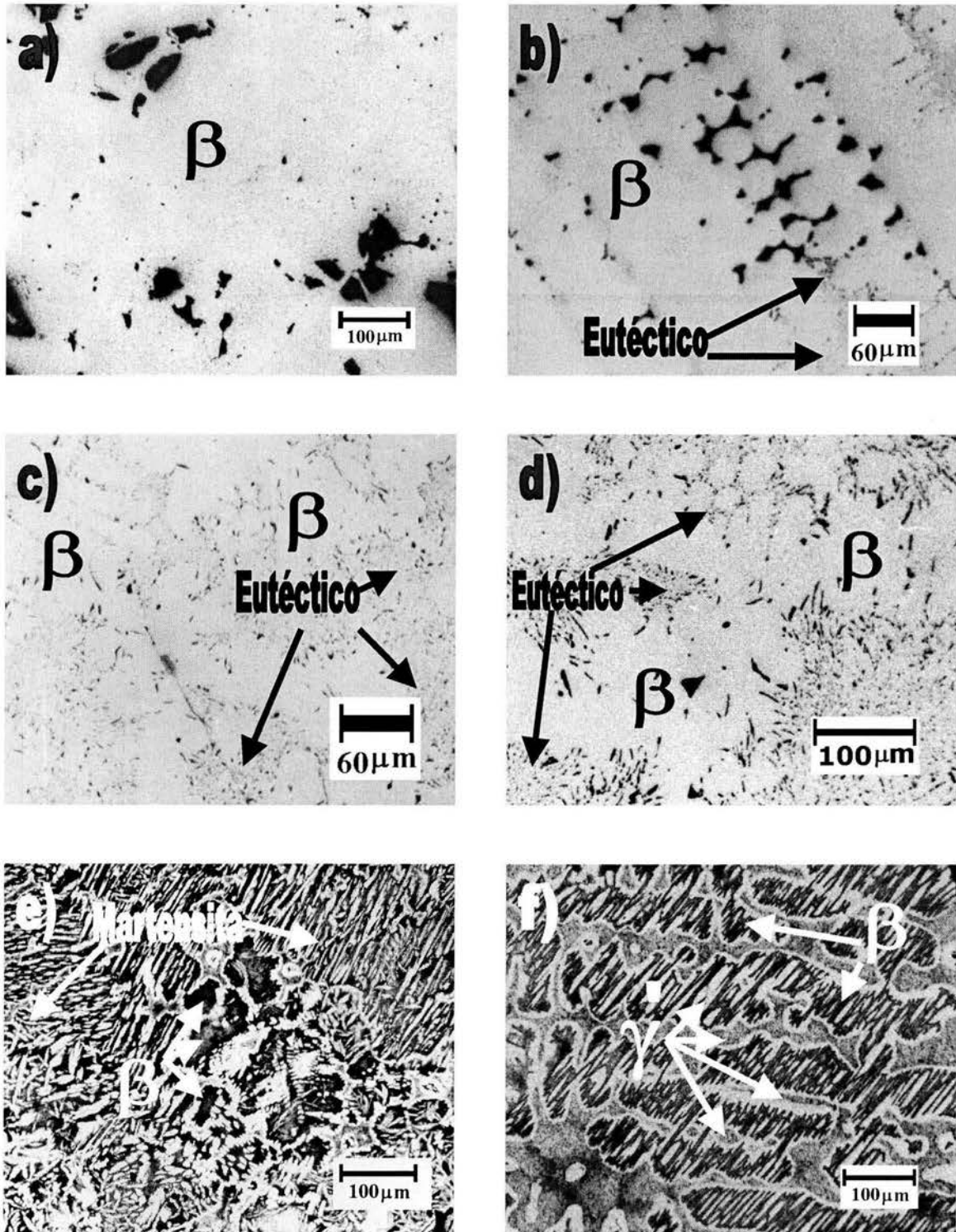


Figura 3.1.3.2. Detalles de las microestructuras observadas en la figura 3.1.3.1 a) Aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al (1 a 5); b) $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{45}\text{Cu}_5$; c) $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{40}\text{Cu}_{10}$; d) $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{35}\text{Cu}_{15}$; e) $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{30}\text{Cu}_{20}$; f) $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{25}$, ricas en Ni (6 a 10).

Por lo tanto, la aparición únicamente de la fase β -Al(Ni,Cu) en la aleación 5, se debe presumiblemente a la extensión del campo de dicha fase debido al proceso de solidificación, el cual, aún cuando fue realizado en una lingotera y sin más medio de enfriamiento que proporcionado por el medio ambiente (~ 25 °C), dicha lingotera era metálica y el volumen, así como la cantidad preparada de cada aleación eran relativamente pequeños (~ 1500 gr).

Como ya se mencionó, no se observaron fases secundarias en las cinco composiciones de aleación, sin embargo, lo que sí se observó fue un cambio en el parámetro de red de las cinco aleaciones, así como un incremento en la microdureza de las mismas, como se vio y se describió en las secciones 3.1.1 y 3.1.2.

Por su parte, las microestructuras observadas en las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu, se presentan también en la figura 3.1.3.2., incisos b), c), d), e) y f). Se puede apreciar que las aleaciones 6, 7 y 8 (ver tabla 2.1.1 para determinar la composición elemental) presentan una microestructura dendrítica constituida por la fase β -(Ni,Cu)Al, la cual es el constituyente principal de las mismas. Esta fase también forma parte de un eutéctico constituido por laminillas de β -(Ni, Cu)Al y de γ' -(Ni,Cu)₃Al, siendo esta última fase el constituyente menor en estas aleaciones, y el componente principal en las aleaciones 9 y 10 (Ver figura 3.1.3.2 en esta sección y 3.1.1.3. en la sección 3.1.1.).

En la aleación 6, la fase β -(Ni,Cu)Al ocupa aproximadamente el 96 % de la microestructura total, porcentaje que disminuye en la aleación 7 hasta aproximadamente 70 %. En la aleación 8, aproximadamente el 65 % es de fase β -(Ni,Cu)Al, siendo los porcentajes restantes de 4, 30 y 35 % los correspondientes a la fase eutéctica de β -(Ni,Cu)Al + γ' -(Ni,Cu)₃Al.

El modo de solidificación dendrítica equiaxiada en el que se observa una forma redondeada de las fronteras de la dendrita con la fase interdendrítica (eutéctico), es característico de las aleaciones que solidifican con gradientes térmicos muy bajos y con cierta agitación durante la colada⁽⁷⁸⁾, aunque se ha reportado también, que las estructuras dendríticas equiaxiadas se pueden originar debido a una baja temperatura de colada. En el presente caso no hubo agitación y la estructura dendrítica equiaxiada se pudo haber originado debido a dos posibles causas:

1. Que durante la solidificación, el metal líquido que rodeaba al metal sólido en crecimiento estaba subenfriado y por lo tanto se produjo un gradiente térmico negativo desde el líquido hacia la interfase sólido-líquido.
2. A una baja temperatura de colada, siendo esta opción la más probable para este trabajo.

En la figura 3.1.3.2 (b) – (d) se observa que las dendritas son grandes y el tamaño promedio de los brazos dendríticos oscila entre 40 μm y 60 μm .

En la misma figura, se observa que la fase eutéctica de $\beta\text{-(Ni,Cu)Al} + \gamma'\text{-(Ni,Cu)}_3\text{Al}$ es casi imperceptible en la aleación 6 y gradualmente aumenta de tamaño con el aumento de Cu en las aleaciones 7 y 8, para después desaparecer y dar paso a la formación de dos nuevas microestructuras en las aleaciones 9 y 10, ver figura 4.1.3.2 b), c), d), e) y f). El tamaño de las laminillas de la fase eutéctica, aumenta ligeramente con el incremento en el contenido de Cu y con la disminución del contenido de Al en la aleación desde 40 % at. Al para la aleación 7, hasta 35 % at. Al para la aleación 8.

Conforme disminuye el contenido de Al y aumenta el de Cu, la microestructura cambia de dendrítica + eutéctica en las aleaciones 6, 7 y 8, a una microestructura con morfología del tipo martensítica en las aleaciones 9 y 10 como lo muestra la figura 3.1.3.2 e) y f).

A este respecto, se encuentra reportado en la literatura^(3,8,12) que la aparición de martensita en el sistema binario de NiAl, ocurre únicamente en las aleaciones de NiAl con sobresaturación de Ni ($\text{Ni} < 60$ % at), sin embargo, en el presente trabajo, las aleaciones 1 a 6 tienen fijo el contenido de Ni en 50 % at. y se observa la presencia de martensita, lo cual sugiere que las adiciones de Cu y específicamente la macroaleación con este elemento favorece la formación y aparición de dicha estructura.

Al relacionar las microestructuras de las aleaciones 6, 7 y 8 con los resultados de rayos-x mostrados en la figura 3.1.1.3 de la sección 3.1.1., se puede ver que las aleaciones 6 a 8 exhiben predominancia de la fase $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}$, lo cual se observa en la figura 3.1.3.2. b), c) y d). En esta figura se aprecia que dicha fase es el constituyente principal de los granos dendríticos, junto con una cantidad pequeña de fase eutéctica de $\beta\text{-(Ni,Cu)Al} + \gamma'\text{-(Ni,Cu)}_3\text{Al}$ en los espacios interdendríticos.

En los difractogramas correspondientes a las aleaciones 7 y 8, se observan únicamente 2 picos de gran intensidad ($\beta\text{-(110)}$), siendo los demás picos de intensidades tan bajas, que son poco perceptibles, observándose además un ensanchamiento de los mismos.

En estas mismas composiciones de aleación, se logra apreciar que los picos del difractograma de la aleación 7 son ligeramente menos intensos y más anchos que los del difractograma de la aleación 8.

Se encuentra reportado en la literatura^(99,100,101), que la intensidad de los picos de difracción, así como su ensanchamiento, son función directa del tamaño de los granos y/o partículas presentes en la muestra, por lo que se determina que las laminillas de la fase eutéctica, así como la cantidad de esta fase, son de mayor tamaño en la aleación 8 que en la aleación 7. Estas observaciones se pueden corroborar verificando las microestructuras de las aleaciones 7 y 8 en la figura 4.1.3.2 incisos (c) y (d).

3.2. Aleaciones de CuNiAl con solidificación rápida

3.2.1. Obtención de muestras.

Terminada la caracterización de las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al (1 a 5) y de NiAl+Cu ricas en Ni (6 a 10) en la condición de "coladas en lingotera", se procedió a la realización de los experimentos de solidificación rápida. La técnica utilizada con estas aleaciones y por medio de la cual se obtuvieron los listones, fue la de bloque frío o melt-spinning.

Las figuras 3.2.1.1. y 3.2.1.2 muestran ejemplos de las cintas obtenidas con estos parámetros, siendo los de la figura 3.2.1.1., los correspondientes a las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al, y los de la figura 3.2.1.2, los de las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni.

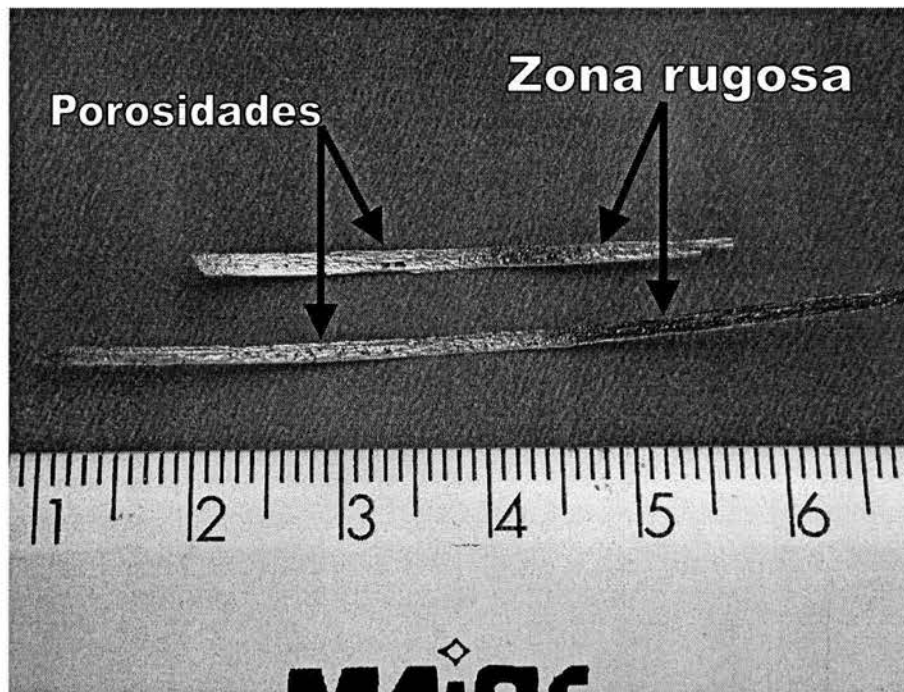
El tamaño de los listones de las aleaciones ricas en Al (1 a 5) fue variable, sin embargo, las dimensiones promedio calculadas fueron de $\sim 60\mu\text{m}$ de espesor, 1.13mm de ancho y $\sim 60.0\text{mm}$ de longitud. También se observa que dichas muestras exhiben una morfología ligeramente curva con cierta tendencia a ser rectilínea como se puede ver en la figura 3.2.1.1 a). En la misma figura se observa que la superficie es ligeramente rugosa, con presencia de poros, pero sin discontinuidades en las caras laterales del listón. Se considera importante mencionar que durante la inspección visual no fue posible determinar la zona o cara "chill" en estos listones, ya que ambas caras presentaban la misma morfología superficial.

La zona o cara "chill", es aquella zona o cara del listón que estuvo en contacto directo con la superficie de la rueda girante de cobre, y por lo tanto, la primera en solidificar. Así mismo se debe mencionar también que el manejo de estos listones en específico, fue de extremada dificultad, ya que eran demasiado frágiles y se fragmentaban al momento de tomarlos y/o intentar manipularlos, esto se muestra en la figura 3.2.1.1. (b).

Por otro lado, las fotografías correspondientes a las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni se muestran en la figura 3.2.1.2. Los listones obtenidos fueron de mayores dimensiones que los anteriores y se pudo efectuar una manipulación más fácil y menos cuidadosa.

Al igual que los listones de las aleaciones ricas en Al, los de las aleaciones ricas en Ni exhibieron dimensiones variables, siendo el promedio calculado en estos listones de $\sim 64\mu\text{m}$ de espesor, 3.5mm de ancho y $\sim 100.0\text{mm}$ de longitud, como se puede ver en la figura 3.2.1.2 a).

En estos listones se observó también una superficie rugosa aunque sin porosidad, sin embargo, si se observaron algunas salientes en forma de "espinillas" en las caras laterales del mismo.

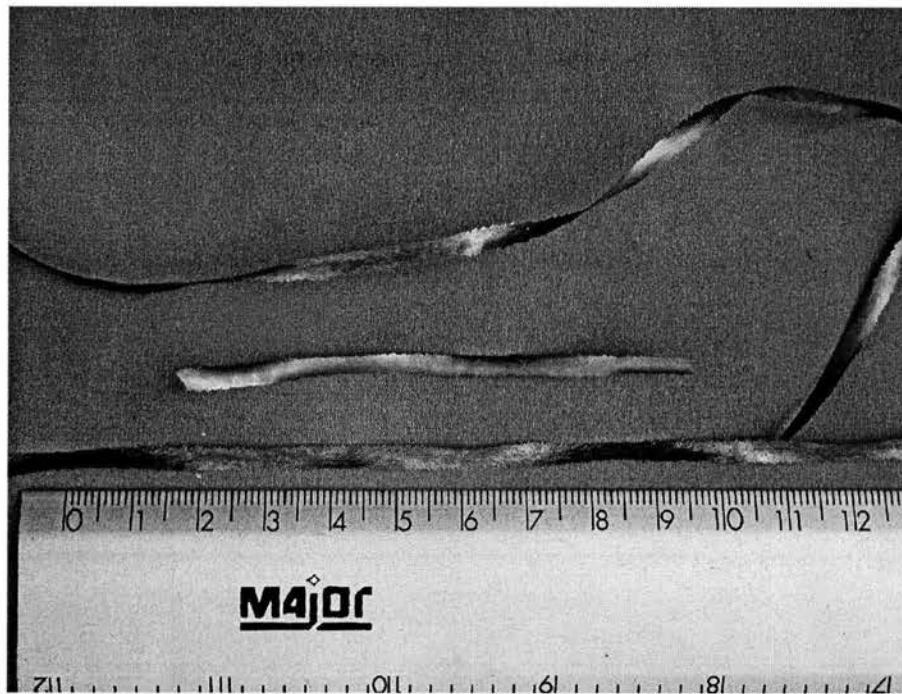


a)

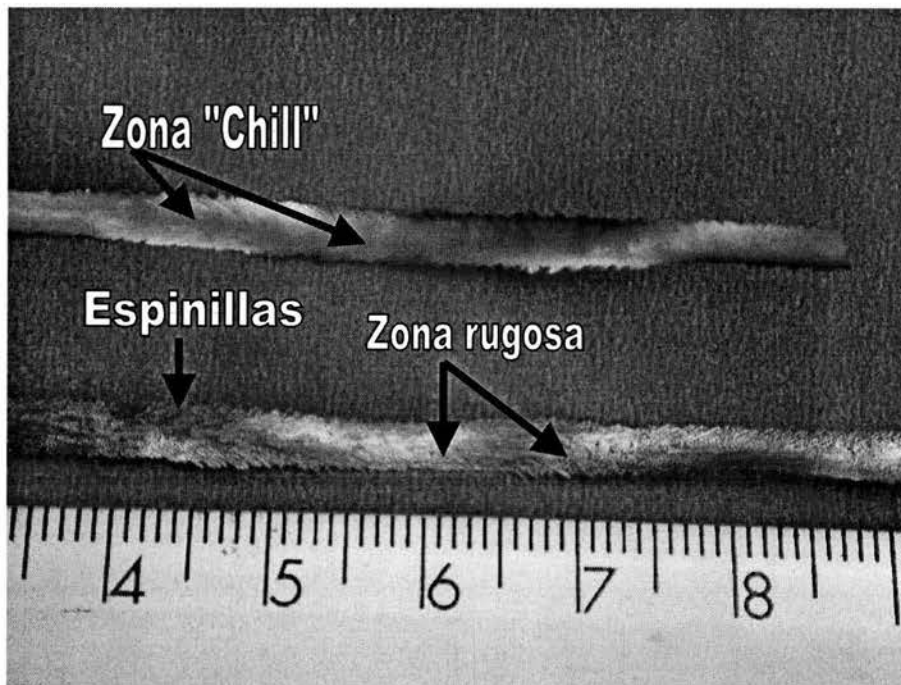


b)

Figura 3.2.1.1. Listones de aleación de AlNi+Cu ricos en Al, con solidificación rápida obtenidos mediante la técnica de bloque frío o melt-spinning.



a)



b)

Figura 3.2.1.2. Listones de aleación de NiAl+Cu con solidificación rápida obtenidos mediante la técnica de bloque frío o melt-spinning.

Estas espinillas forman un ángulo de aproximadamente 26° con respecto al eje longitudinal del listón y la presencia de estas "espinillas" facilitó la ruptura de los listones, ver figura 3.2.1.2 b).

Por otra parte, en estas aleaciones, si fue posible la identificación de la zona o cara "chill", como se puede observar en la figura 3.2.1.2 (b). La zona o cara "chill", se caracterizó por mostrar una superficie uniforme y libre de rugosidades. Ahora bien, como esta misma cara es la que estuvo en contacto directo con la rueda girante de Cu y la primera en solidificar, se esperaría observar microestructuralmente la presencia de granos equiaxiales en esta parte del listón (ver figura 3.2.1.3).

Por otro lado, la cara opuesta a la zona "chill", exhibe una superficie rugosa y las "espinillas" antes mencionadas que forman un ángulo de $\sim 26^\circ$ con respecto al eje longitudinal del listón, probablemente se formaron debido al movimiento giratorio de la rueda de Cu.

Tanto los listones de las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al (1 a 5) como los de NiAl+Cu ricos en Ni (6 a 10) exhibieron morfologías variables, siendo los del sistema AlNi+Cu los que presentaron la morfología más apropiada. Sin embargo, debido a la excesiva fragilidad y dureza de estas aleaciones además, de su escasa manejabilidad, se optó por su exclusión del presente trabajo de investigación. Por esta razón, a partir de este punto, se hará referencia únicamente a las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni (6 a 10).

La figura 3.2.1.3 muestra la microestructura característica presente en la sección transversal de los listones obtenidos. Se observa que la microestructura sigue siendo dendrítica y la presencia de este tipo de estructura después de la solidificación rápida⁽⁸⁰⁾ indica que la velocidad de enfriamiento estuvo en el rango de 10^6 - 10^7 Ks⁻¹. Sin embargo, cuando se calculó la velocidad de enfriamiento de acuerdo a la siguiente expresión⁽⁸¹⁾:

$$\varepsilon^{1/3} = 50 / d$$

de donde:

ε = velocidad de enfriamiento Ks⁻¹

d = espaciamiento dendrítico primario.

se encontró que la velocidad de enfriamiento estuvo en el rango de 10^5 - 10^6 Ks⁻¹.

Otro aspecto importante es que el tamaño de la dendrita en el listón es mucho menor (aproximadamente 50 veces) que el de la aleación "madre".

En la misma figura 3.2.1.3. se observa que la microestructura consta de 3 zonas denominadas A, B, y C, de donde las zonas A y C muestran una combinación de dendritas con un modo de crecimiento equiaxial, observándose además que las dendritas de la zona C son de menor tamaño que las dendritas de la zona A.

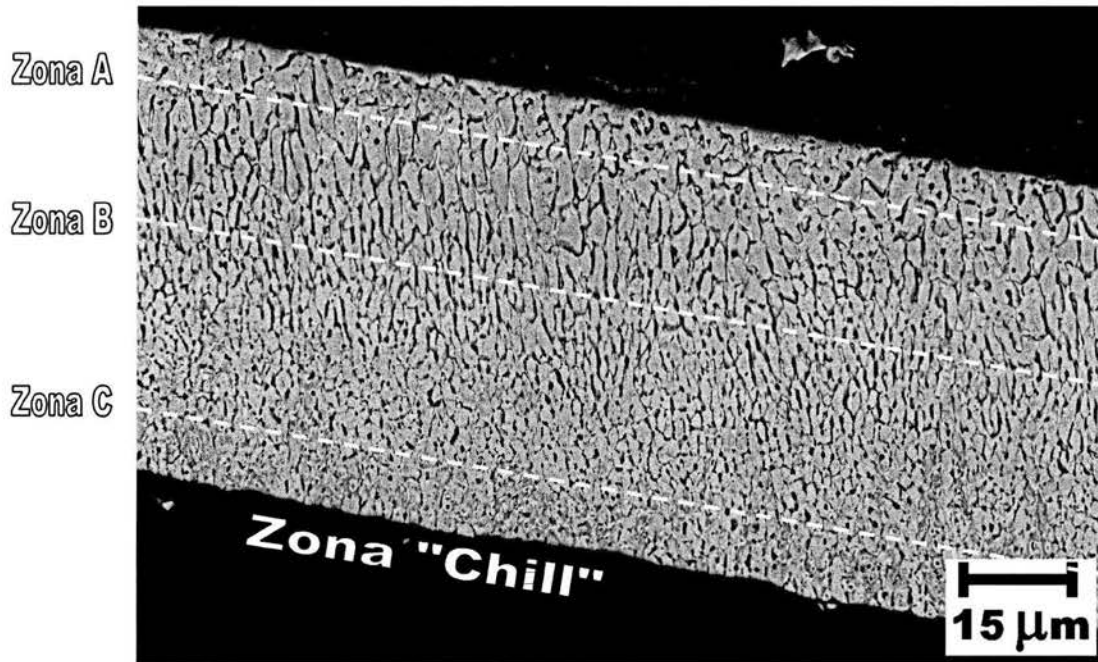


Figura 3.2.1.3. Imagen representativa de la microestructura transversal exhibida por los listones de NiAl+Cu ricos en Ni (6 a 10) con solidificación rápida.

Se encuentra reportado^(78,81,82) que el tamaño de los granos y/o dendritas así como su dirección de crecimiento, dependen fuertemente de la velocidad de extracción de calor y de la dirección de flujo del mismo. Se ha establecido que un grano o los brazos primarios de una dendrita, seguirán la dirección en la que haya una mayor pérdida o extracción de calor⁽⁸²⁾.

Por otra parte, con lo que respecta al tamaño de las dendritas en relación a la velocidad de extracción de calor o de enfriamiento, se ha determinado que, cuando la velocidad de enfriamiento del líquido es muy grande, se alcanzan también subenfriamientos muy grandes, lo cual da lugar a la formación de granos y/o dendritas más finas y pequeñas^(78,81,82). De lo anterior se deduce que los granos y/o dendritas de la zona C son los que solidificaron primero y en los que el subenfriamiento fue mayor.

A esta región se le denomina zona "Chill" debido a que esta zona fue la que estuvo en contacto directo con la superficie de la rueda girante de Cu, y por lo tanto la primera en solidificar. En esta zona, el flujo de calor del metal líquido al substrato, se distribuyó uniformemente en toda la superficie de la rueda, por lo tanto, los brazos de la dendrita crecieron siguiendo estas direcciones. Ahora bien, la diferencia de temperaturas entre el substrato y el metal fundido implica que el subenfriamiento en esta zona fue muy grande, y debido a esto, durante el proceso de solidificación, el líquido se encontraba a una temperatura inferior a la de la dendrita solidificada, de ahí el modo de crecimiento equiaxial así como el tamaño tan pequeño de los granos y/o dendritas.

En la zona B se observan granos alargados, que no son otra cosa que brazos dendríticos que crecieron unidireccionalmente en sentido contrario a la dirección del flujo o de extracción de calor. Estos granos y/o brazos dendríticos, crecieron sobre la zona de crecimiento equiaxial C o zona "Chill" la cual se comportó como un sumidero o disipador térmico, contribuyendo al flujo y transferencia del calor^(86,87,88). Por último, sobre la zona B de granos columnares, se observa la presencia de la zona A que está formada por granos equiaxiados. La posible explicación para la aparición de esta última zona es que conforme la interfase sólido-líquido avanzaba, el volumen de metal líquido disminuía y por consiguiente, la pérdida de calor en ésta se efectuaba en una forma más rápida y mejor distribuida originándose de esta forma el modo de crecimiento equiaxial.

3.2.2 Rayos-X

Del mismo modo que en las aleaciones con solidificación normal o en equilibrio se realizaron pruebas de difracción de rayos-x, en las aleaciones con solidificación rápida también se efectuaron dichos ensayos, sin embargo, es importante mencionar que tal prueba, se realizó únicamente en las aleaciones 7, 9 y 10 cuyos contenidos respectivos de Cu fueron 10, 20 y 25% at.

Se eligieron estas composiciones de aleación, ya que se encuentran en los límites de los campos de fases, por lo que se puede obtener una mayor información de las mismas. La aleación 8 se excluyó debido a que se encuentra muy cerca de la aleación 7 y en el mismo campo de fases. Los difractogramas resultantes se muestran en la figura 3.2.2.1.

La identificación de las fases presentes se realizó empleando las diversas tarjetas de JCPDS⁽⁸³⁾ correspondientes a los diferentes compuestos de Ni, Al y Cu.

Se observa que la aleación 7 está constituida predominantemente por martensita de β -(Ni,Cu)Al, con la presencia de una pequeña cantidad de γ' -(Ni,Cu)₃Al. La presencia de la fase martensítica disminuye en la aleación 9, ocurriendo lo contrario con la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al, la cual se incrementa en esta aleación hasta ser el principal constituyente en la aleación 10.

Haciendo referencia a los valores de d calculados a partir de los difractogramas de la figura 3.2.2.1., y tomando en cuenta que la martensita observada es de estructura tetragonal, se calcularon los parámetros de red a y c presentes en dicha fase, empleando para tal efecto la ecuación 3.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{-----} 3$$

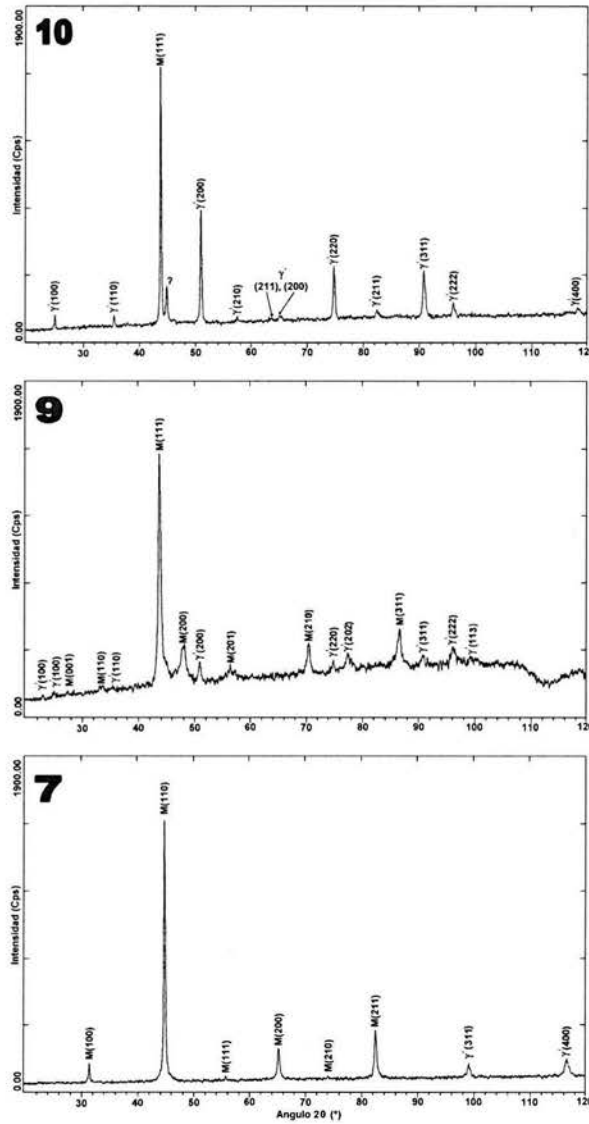


Fig. 3.2.2.1. Espectros de rayos-x obtenidos en las aleaciones 7, 9 y 10 en la modalidad de solidificadas rápidamente.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{-----} 4$$

Así mismo, la constante de red **a** para el Ni₃Al cúbico se calculó mediante la ecuación 4. Los parámetros de red obtenidos fueron: **a** = 3.3471Å, **c** = 4.2177 Å para la martensita tetragonal, y un valor de **a** = 3.5793 Å para el (Ni,Cu)₃Al cúbico. Se reporta en la literatura⁽⁷⁷⁾ que el NiAl rico en Ni y sobresaturado con este elemento en cantidades superiores a 60% at., puede transformar martensíticamente si se previene la descomposición y/o precipitación del Ni₃Al y/o Ni₅Al₃ mediante un

recocido a alta temperatura y un temple posterior a temperaturas muy bajas, lo cual fue confirmado por Cheng⁽³⁶⁾.

En el caso bajo estudio, todas las aleaciones son ricas en Ni, lo cual es una condición esencial para que se lleve a cabo la transformación martensítica, sin embargo, el contenido de este elemento, se encuentra fijo en 50 % at. en todas las aleaciones, y solamente varía en cada aleación cuando se adiciona el elemento Cu. Ahora bien, puesto que el átomo de Cu posee un radio atómico similar al del Ni⁽⁴⁹⁾ y viceversa, los dos son mutuamente solubles en un amplio rango de composición. Por lo tanto, el "contenido" de Ni en la aleación se puede tomar como la suma del % at. de Ni más el % at. de Cu. De esta forma, la aleación 7 tendría un "contenido" de (Ni,Cu) igual a la suma de 50 % at Ni + 10 % at. Cu lo cual da como resultado 60 % at. (Ni, Cu). Así mismo, las aleaciones 9 y 10 tendrían un contenido de (Ni,Cu) igual a 70 y 75 % at. respectivamente.

En teoría, no debería haber martensita en la aleación 7 ya que la cantidad de Ni+Cu no supera el 60 % at. que es una condición esencial⁽⁷⁷⁾ para la aparición de dicha fase, sin embargo, en esta aleación se observa una cantidad relativamente grande de la fase martensítica como se puede ver en el difractograma mostrado en la figura 3.2.2.1. Por lo tanto y puesto que la fase martensítica no apareció en las aleaciones con solidificación normal, la aparición de esta fase en grande proporción en la aleación 7, sugiere una posible contribución de las adiciones de Cu en la formación de dicha estructura, debido al proceso de solidificación rápida, además de una disminución del grado de sobresaturación con Ni.

Con lo que respecta a la aleación 9, ésta exhibió cierta cantidad de martensita y se esperaría observar la presencia de esta misma fase en la aleación 8, aunque en una cantidad diferente de la de la aleación 9. La aleación 10 por su parte se encuentra dentro del campo bifásico constituido por las fases β -(Ni,Cu)Al y γ' -(Ni,Cu)₃Al como se puede ver en el diagrama de fases de la figura 3.1.1.1. reportado por Bradley y Lipson⁽⁶⁸⁾.

En esta aleación también se supone la presencia de martensita, aunque en cantidades muy pequeñas y el difractograma de la figura 3.2.2.1 confirma esta suposición. Este patrón de difracción de rayos-x perteneciente a la aleación 10, exhibe únicamente un pico correspondiente a la fase martensítica. Este único pico indica la presencia de una cantidad muy pequeña de dicha fase lo cual reafirma la suposición de la posible contribución del proceso de solidificación rápida en la formación de la fase martensítica. Jackson *et al*⁽⁷⁷⁾, menciona que durante el proceso de solidificación rápida de compuestos intermetálicos, los átomos pudieran no tener tiempo suficiente para encontrar el sitio de menor energía

libre en el cristal, resultando de esto la obtención de un sólido con orden químico parcial o totalmente suprimido.

Cheng⁽³⁶⁾ por su parte, en su trabajo relaciona la velocidad de enfriamiento con respecto a la cantidad de martensita presente en una muestra de aleación de Ni-34.6 % at. Al, solidificada rápidamente encontrando que la velocidad de enfriamiento juega un papel determinante en la formación de la martensita. El experimento consistió en recocer muestras de la aleación antes mencionada, para después enfriarlas, empleando para ello 3 medios de enfriamiento y por lo tanto 3 velocidades de enfriamiento distintas. Efectivamente, encontraron que la formación de martensita de β -(NiAl) es fuertemente dependiente de la velocidad de enfriamiento, siendo 10 K/min la velocidad crítica para la transformación de β -(NiAl) en martensita, además de que los enfriamientos más violentos favorecen la formación de dicha fase.

De lo anterior se deduce que el proceso de solidificación rápida, en algunos casos puede favorecer la extensión o la contracción del campo de aparición de una fase dada, i.e. martensita, además de contribuir a la posible formación de nuevas fases y/o compuestos, pero sobre todo, este proceso implica grandes velocidades de enfriamiento, lo cual también es una condición importante para la transformación martensítica^(77,36).

Con base en las observaciones anteriores, debe quedar claro que las adiciones de Cu en las cantidades utilizadas en este trabajo, no inhiben la transformación martensítica y al parecer si la favorecen, ya que como se mencionó arriba, la transformación martensítica sólo sucede en el NiAl sobresaturado con Ni en cantidades superiores a 60% at.

Es importante destacar que si se desea obtener predominancia de fase martensítica en la aleación, las adiciones de Cu para sobrepasar el 60 % at de Ni en el NiAl deben ser pequeñas, no muy grandes y el elemento abundante debe ser el Ni. El Cu por si solo no puede inducir totalmente la transformación martensítica y tampoco la favorece en gran medida si no es con abundancia de Ni y con grandes velocidades de enfriamiento. Esto se debe a que el Cu actúa como complemento para la disminución de Ni ocupando sus sitios dentro de la red cristalina, evitando con esto las vacancias de Ni.

Analizando de manera comparativa los difractogramas de las aleaciones con solidificación rápida (SR) y los de las aleaciones con solidificación normal (SN) (ver figura 3.2.2.2), se puede apreciar que las primeras (SR) exhiben cambios sustanciales, es decir, mientras que la aleación 7 con (SN) está constituida por la fase β -(Ni,Cu)Al con estructura cúbica, la misma aleación pero solidificada rápidamente, está constituida por una fase martensítica con estructura tetragonal y parámetros de red

$a=3.3471\text{Å}$ y $c=4.2177\text{Å}$. Dicha martensita prevalece en la aleación 9 aunque en una cantidad menor y desaparece casi por completo en la aleación 10, la cual está constituida predominantemente por la fase $\gamma'-(\text{Ni,Cu})_3\text{Al}$.

De lo anterior y con fundamento en lo reportado en la literatura⁽³⁶⁾, se establece que el proceso de solidificación rápida induce un cambio de estructura cristalina de la fase $\beta-(\text{Ni,Cu})\text{Al}$, de una austenita cúbica a martensita tetragonal, lo cual es producto del choque térmico entre el metal líquido y la fría superficie de la rueda.

Ahora bien, este no es el único reporte de la formación de martensita en este sistema, existen reportes^(84,85,86,87,88,89) en donde se menciona la presencia de martensita en aleaciones de CuNiAl, la cual juega un papel importante en el fenómeno de memoria de forma y en donde las adiciones de Cu son vitales para la formación de la martensita.

Por último, es necesario mencionar que las muestras estudiadas por Cheng⁽³⁶⁾ fueron listones solidificados rápidamente y él no menciona que dichos listones hayan exhibido martensita después del proceso de solidificación, sino que indujo la presencia de la martensita mediante tratamientos térmicos de recocido y temple a las muestras. En el presente trabajo, las aleaciones bajo estudio no fueron tratadas térmicamente, puesto que exhibieron la presencia de martensita únicamente con el temple directo desde la fusión, por lo que se puede afirmar que la macroaleación con Cu y el proceso de solidificación rápida al menos en este sistema de aleación y en las composiciones bajo estudio, favorecen la formación de la martensita omitiendo el tratamiento térmico de recocido y temple posterior.

3.2.3. Microdureza Vickers.

Tabla 3.2.3.1. Valores de microdureza Vickers* y fases encontradas en las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni como función del contenido de Cu.

Aleación	Cu (% at.)	Microdureza Vickers y fases presentes			
		Sol.Norm	Fases	Sol.Ráp.	Fases
6	5	354.3	S/l **	354.3	S/l **
7	10	363.3	β -(Ni,Cu)Al	337.9	(M) β -(Ni,Cu)Al + γ' -(Ni,Cu) ₃ Al M >> γ'
8	15	337.3	S/l **	350.7	S/l **
9	20	326.7	γ' -(Ni,Cu) ₃ Al	381.6	(M) β -(Ni,Cu)Al + γ' -(Ni,Cu) ₃ Al M \approx γ'
10	25	355.2	γ' -(Ni,Cu) ₃ Al	368.9	γ' -(Ni,Cu) ₃ Al

* Los valores de microdureza exhibidos son el promedio de 10 lecturas realizadas sobre cada muestra.

** Sin información

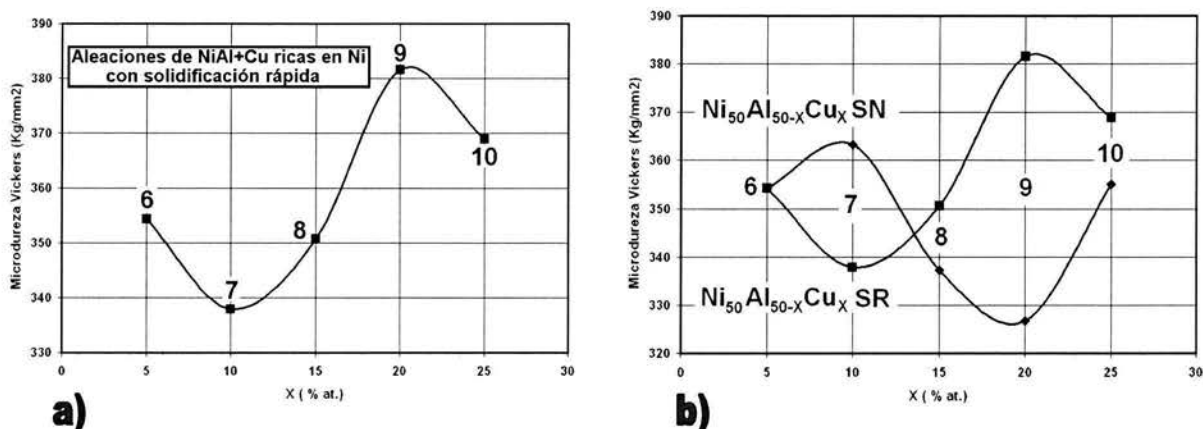


Figura 3.2.3.1. a) Valores de microdureza Vickers registrados en las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni (6 a 10) con solidificación rápida. b) Efecto del procesamiento (técnica de solidificación empleada) sobre la propiedad de microdureza Vickers en las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni (6 a 10), en donde SN= Solidificación Normal y SR,=Solidificación Rápida.

Los resultados de las pruebas de microdureza Vickers realizados sobre las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu ricas en Ni con solidificación rápida, se resumen en la tabla 3.2.3.1 y las curvas correspondientes a tales valores de microdureza, se muestran en la figura 3.2.3.1. a). En ésta se observan valores oscilatorios con una tendencia inicial a disminuir y un incremento posterior en función del contenido de Cu.

La aleación 6 exhibe un valor de microdureza igual a 354.3 kg/mm² HV, el cual decrece en la aleación 7, siendo la medida correspondiente a esta aleación, la mínima registrada en el sistema con solidificación rápida, e igual a 337.9 kg/mm². Posteriormente, la microdureza aumenta al igual que el

contenido de Cu, pasando por el valor de 350.7 kg/mm² HV correspondiente a la aleación 8, y prosigue hasta alcanzar la magnitud máxima que fue de 381.6 kg/mm² HV y que fue exhibida por la aleación 9. Después de este valor, la microdureza de la aleación decrece ligeramente en la aleación 10, misma que mostró un valor de ~368.9 kg/mm² HV.

Al comparar las curvas de microdureza de las aleaciones con solidificación normal "aleaciones madre", con las de solidificación rápida "listones", ver figura 3.2.3.1. b), se observó que, tanto el sistema de aleación con solidificación normal como el sistema con solidificación rápida, exhiben básicamente el mismo comportamiento oscilatorio, pero de manera inversa, es decir, cuando la microdureza de las aleaciones con solidificación normal aumenta, la microdureza de las aleaciones con solidificación rápida disminuye como se puede apreciar en la en la figura 3.2.3.1. b).

Se observa que en las aleaciones 7 y 9 específicamente, ocurren simultáneamente valores máximos y mínimos de microdureza, siendo los valores de mayor magnitud tanto mínima como máxima, los correspondientes a la aleación 9. El valor máximo de microdureza registrado en esta aleación fue de 382 kg/mm² HV en la condición de solidificada rápidamente y de ~327 kg/mm² HV para esta misma aleación pero con solidificación normal.

Relacionando estos valores de microdureza con los resultados de rayos-x descritos en las secciones anteriores (ver tabla 3.2.3.1), se determina que los valores más bajos de microdureza corresponden a la aleación 7 en la condición de solidificación rápida con la presencia de martensita como fase predominante y una cantidad muy pequeña de fase γ' -(Ni,Cu)₃Al, ver figura 3.2.2.2 y tabla 3.2.3.1; y también en la aleación 9 en la condición de solidificación normal con predominancia de γ' -(Ni,Cu)₃Al, la cual es el constituyente principal de esta aleación, misma que exhibe el valor más bajo de microdureza. Por su parte, la misma aleación 7 muestra un valor máximo de microdureza pero en la condición de solidificación normal con la presencia de β -(Ni,Cu)Al como fase predominante (ver figura 3.2.2.2 y tabla 3.2.3.1).

La aleación 9 exhibe el valor más alto de microdureza en la condición de SR, y en ella se observa la presencia de dos fases, a saber, martensita β -(Ni,Cu)Al y γ' -(Ni,Cu)₃Al, las cuales se encuentran casi en la misma proporción, ver figura 3.2.2.2 y tabla 3.2.3.1.

La dureza es una propiedad mecánica que se define como la resistencia que opone un material a ser penetrado por otro, y puesto que la penetración implica una cierta deformación, un material que es muy duro, también es muy difícil de deformar. Por lo tanto y usando el término dureza como la resistencia a la deformación y haciendo referencia a los valores de microdureza expuestos en la tabla 3.2.3.1., se

determina que la fase β -(Ni,Cu)Al en forma de martensita tetragonal, es más “suave” que la misma fase β -(Ni,Cu)Al en forma de austenita cúbica, como se puede observar en la aleación 7, ver figura 3.2.3.1.a), y sólo es superada en suavidad por la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al, presente en la aleación 9, la cual exhibe el valor más bajo de microdureza.

Este comportamiento es similar al observado por Cheng⁽³⁶⁾, en donde determinó que la fase martensítica es frágil, en comparación con la fase γ' la cual reportó como dúctil, sin embargo, existen algunas diferencias entre el reporte de Cheng y el presente trabajo. En la sección 3.2.4., se describirán estas diferencias.

El hecho de que la aleación 7 en la condición de solidificación normal, muestre un valor alto de microdureza, se debe a que está constituida principalmente por la fase β -(Ni,Cu)Al de estructura cúbica, la cual está reportada como una fase “dura”, sin embargo, surge la pregunta de por qué la aleación 9 exhibe el valor más alto de microdureza si está constituida por dos fases “suaves”. La posible explicación para este comportamiento se encuentra haciendo un análisis de la figura 3.2.3.1 b) y de la tabla 3.2.3.1. Nótese que la aleación 7 en la condición de S.R. (solidificada rápidamente) exhibe un valor bajo de microdureza y aún cuando también existen 2 fases como en la aleación 9 también con S.R., en la aleación 7 predomina la fase martensítica de β -(Ni,Cu)Al, siendo esta la fase mayoritaria, con lo cual los defectos tales como las dislocaciones, se pueden mover más fácilmente, puesto que la fase en la que están inmersas es única o en su defecto, predominante, y por lo tanto, no hay obstáculos que trunquen su recorrido.

Por otro lado, en la aleación 9 coexisten las fases: martensítica de β -(Ni,Cu)Al y γ' -(Ni,Cu)₃Al, las cuales se encuentran aparentemente en proporción similar, y dado que las dos fases poseen estructuras cristalinas diferentes (Cúbica y tetragonal), la red cristalina se encuentra altamente distorsionada y la movilidad de las dislocaciones se ve obstaculizada, debido a esta distorsión, lo cual da como resultado una elevada resistencia a la deformación y por ende una alta microdureza.

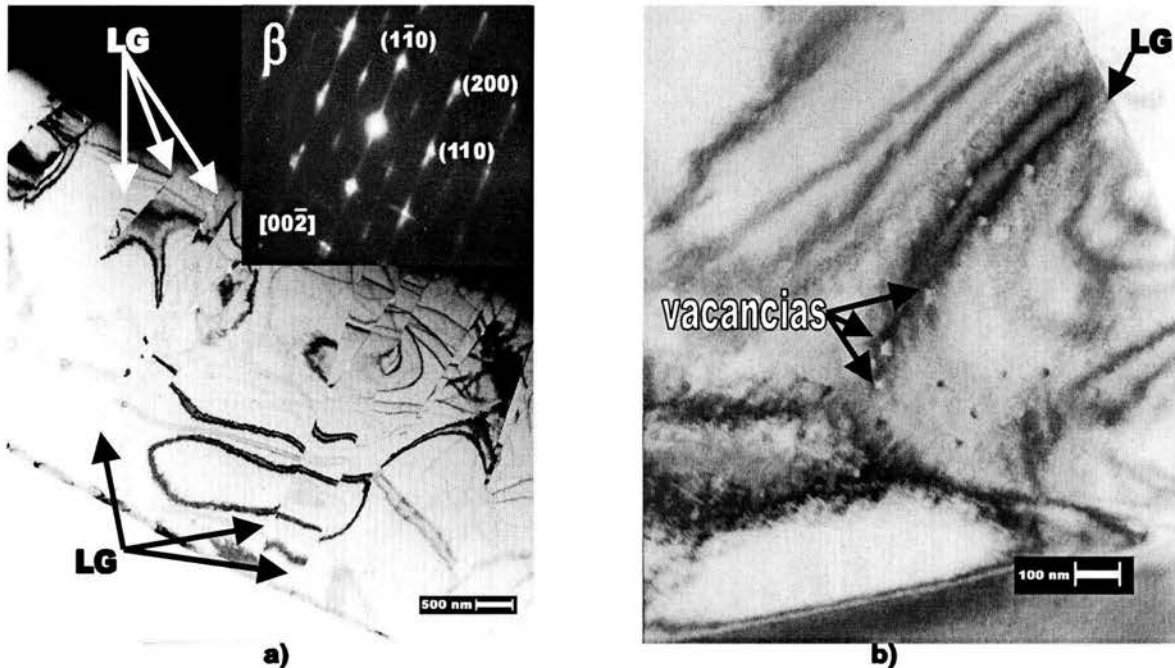


Figura 3.2.4.1. Imágenes de campo claro mostrando la microestructura típica de las aleaciones 1 a 5 de AlNi+Cu ricas en Al. a) Granos alargados de fase β -Al(Ni,Cu) (con su respectivo patrón de difracción de electrones) en los que se puede apreciar la poca cohesión entre los mismos. b) Agrupamientos de vacancias cercanos al límite de grano(LG).

3.2.4. Observaciones de TEM.

Las observaciones de TEM se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol, modelo JSM-T200 de 200 KV. Se considera importante mencionar que aunque las aleaciones 1 a 5 de AlNi+Cu ricas en Al fueron excluidas del presente trabajo debido a su excesiva fragilidad y dureza, sobre estas aleaciones también se hicieron observaciones de TEM.

La figura 3.2.4.1 (a, y b) muestra dos micrografías y un patrón de difracción de electrones, representativas de la microestructura exhibida por estas aleaciones. En el inciso (a) se aprecia la presencia de granos elongados de fase β -Al(Ni,Cu), cuya longitud promedio aproximada es de ~ 4500 nm de largo por 1200 nm de ancho. El inciso (b) es un acercamiento a uno de estos granos en el que se pueden apreciar grupos o clusters de vacancias estructurales muy cerca del límite de grano. Se deduce que son grupos de vacancias y no precipitados de una segunda fase, ya que el microanálisis realizado sobre estas zonas, no muestra variaciones en composición, y el patrón de difracción de electrones no indica la presencia de una fase distinta a la fase madre de β -Al(Ni,Cu).

La presencia de vacancias en las aleaciones 1 a 5 de AlNi+Cu, se debe a que las mismas son ricas en Al y el exceso de átomos de Al sustituye a los átomos de Ni ocupando su sitios, sin embargo, el átomo

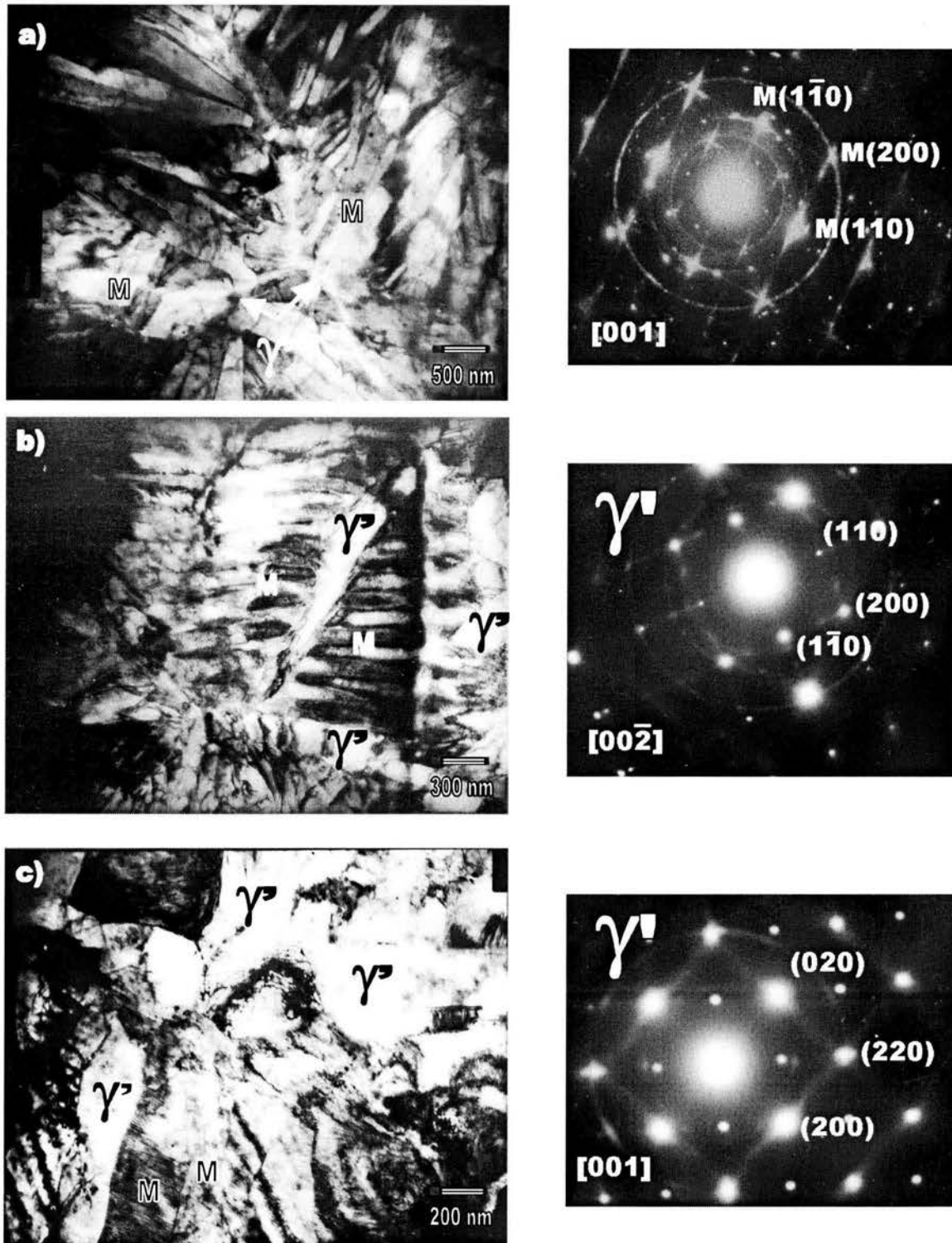


Figura 3.2.4.2. Imágenes de campo oscuro mostrando las microestructuras observadas en las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu ricas en Ni. a) Aleación 7 mostrando granos de martensita rodeados de una delgada película de fase γ' -(Ni,Cu)₃Al. b) Aleación 9 en donde se observa una disminución de la fase martensítica y un incremento de la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al. c) Aleación 10 misma que muestra predominancia de la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al con algunas agujas remanentes de martensita.

de Al es mucho más grande que el de Ni por lo que esta diferencia de tamaños implica la aparición de espacios y/o sitios vacantes de Ni. Por esta razón, la presencia de vacancias de Ni en el lado rico en Al es inevitable. El recuadro de la figura 3.2.4.1 a) muestra un patrón de difracción de electrones correspondiente a la fase β -Al(Ni,Cu).

Por su parte, las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu ricas en Ni exhibieron también resultados interesantes. Se tomaron micrografías de las aleaciones 7, 9 y 10 cuyos contenidos respectivos de Cu fueron 10, 20 y 25 % at., la figura 3.2.4.2 exhibe las microestructuras observadas.

Se puede apreciar en la aleación 7, la presencia de granos constituidos por una estructura martensítica. Dichos granos están rodeados por una delgada película de fase γ' -(Ni,Cu)₃Al.

La estructura martensítica rodeada de la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al, es sensible al calor del haz de electrones ya que al dejar fija la imagen, después de aproximadamente 20 ó 30 segundos, dicha estructura comenzó a transformarse, de martensita, a la fase madre o de origen la cual desde este momento será referida como austenita, ver las figuras. 3.2.4.3 a) y b). Al ocultar la imagen moviendo la zona de la muestra fuera del haz de electrones y enfocándola posteriormente, se observa nuevamente la aparición de la estructura martensítica.

La literatura menciona la existencia de una gran variedad de martensitas^(102,103,104,105), entre las que figuran las martensitas no ferrosas y de las cuales, muchas son termoelásticas. La martensita, es el resultado de una transformación de fase de estado sólido, la cual tiene lugar durante el enfriamiento de algunas aleaciones metálicas, entre las que figuran, las aleaciones ferrosas con ciertos contenidos de carbón (aceros), y también algunas aleaciones no ferrosas como las aleaciones de CuNiAl. Dentro de las martensitas no ferrosas, existe un tipo de martensita denominada termoelástica, debido a que tiene la propiedad de retransformarse a la estructura madre llamada austenita, mediante un calentamiento o mediante la liberación de un esfuerzo aplicado. Por lo tanto y en base a lo descrito, el comportamiento de la aleación observada en el microscopio (TEM), sugiere que la transformación martensítica es de carácter reversible, ya que la estructura martensítica desaparece y aparece conforme se expone y se oculta del haz de electrones.

A mayor amplificación se observó que la martensita está internamente maclada, con un espaciado entre maclas de $\sim 5.474 \text{ \AA}$. La presencia de la fase martensítica dentro de una matriz de γ' -(Ni,Cu)₃Al indica que la martensita β -(Ni,Cu)Al, al parecer se forma a partir de la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al, ver figura 3.2.4.3 a) y b).

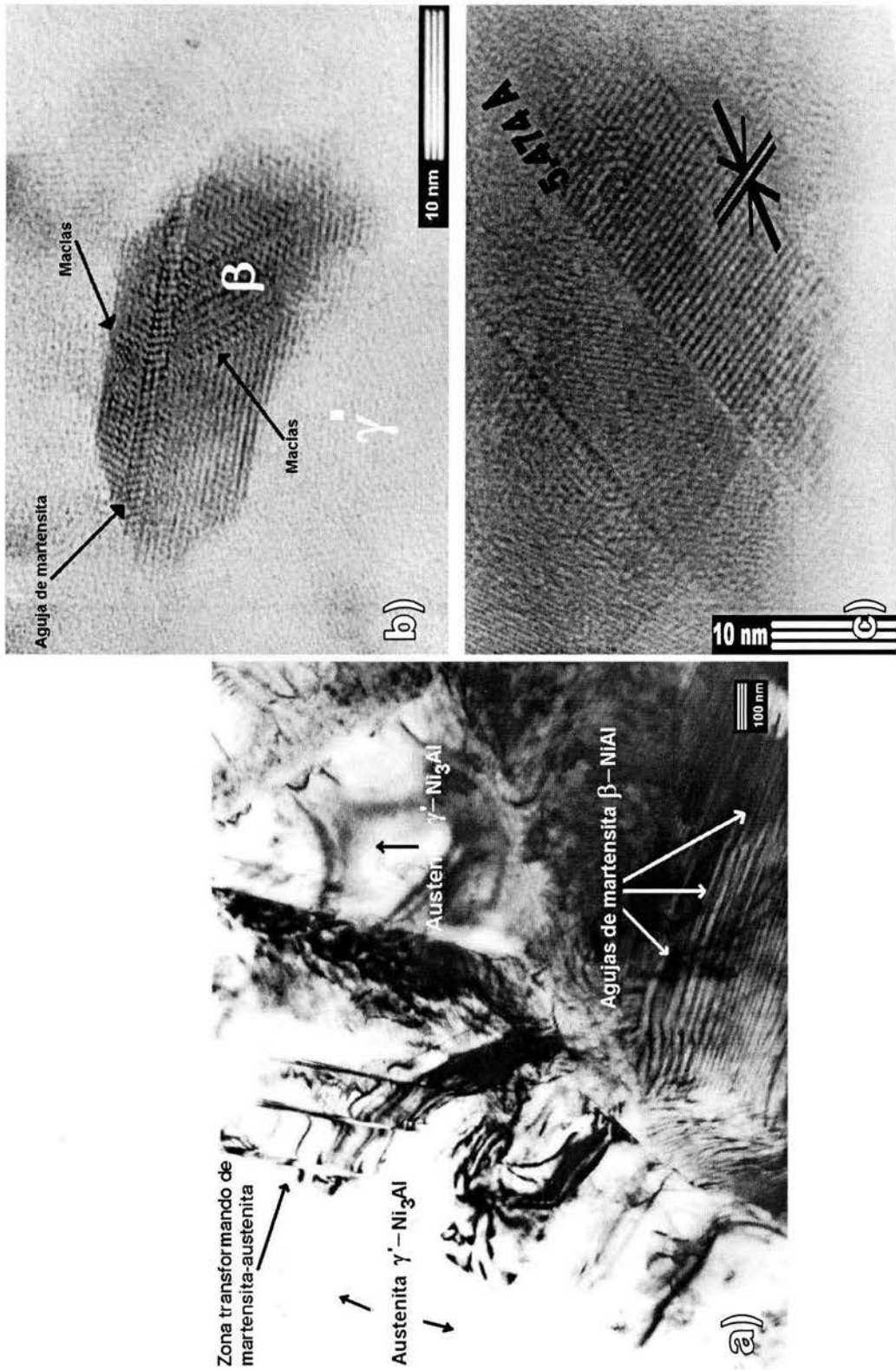


Figura 3.2.4.3 Imágenes de TEM y HRTEM de la aleación 7 con 60 % at. de (Ni,Cu) y 40 % at. de Al. a) Imagen de TEM mostrando regiones de estructura martensítica y austenítica y una zona en transformación de martensita a austenita. b) Disolución de una aguja de martensita dentro de una matriz de γ' -(Ni,Cu)₃Al. c) Espaciamiento entre maclas.

Por otra parte, en la aleación 9 (fig. 3.2.4.2 b) también se observa una estructura bifásica con la presencia de algunas agujas de martensita, rodeadas de la fase $\gamma'-(\text{Ni,Cu})_3\text{Al}$. En esta misma fotografía se puede apreciar que la cantidad de martensita disminuyó mucho y aumentó la cantidad de $\gamma'-(\text{Ni,Cu})_3\text{Al}$, hasta alcanzar cualitativamente proporciones casi idénticas.

Con lo que respecta a la aleación 10 (fig. 3.2.4.2 c), ésta exhibe la predominancia de la fase $\gamma'-(\text{Ni,Cu})_3\text{Al}$.

La literatura menciona que las aleaciones de NiAl ricas en Ni (arriba de 58 % at) se caracterizan por exhibir estructuras martensíticas^(22,23) macladas internamente^(24,26), las cuales afectan de manera importante la ductilidad de la misma⁽²⁶⁾. En el caso bajo estudio, las aleaciones 6 a 10 son ricas en Ni, sin embargo, el contenido de este elemento se encuentra fijo en 50 % at. y aún así se observa la aparición de martensita en las aleaciones 7 y 9.

Si bien es cierto que las aleaciones 6 a 10 tienen fijo en 50 % at. el contenido de Ni, también es cierto que dichas aleaciones no son binarias sino ternarias y que están macroaleadas con Cu. Ahora bien, el átomo del elemento Cu posee radio atómico similar al del Ni y por esta razón, los dos forman una solución sólida de (Ni,Cu), la cual se comporta como si fuera de un solo elemento, de ahí que la fórmula de las fases binarias $\beta\text{-NiAl}$ y $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ sea $\beta\text{-(Ni,Cu)Al}$ y $\gamma'\text{-(Ni,Cu)}_3\text{Al}$ para las fases ternarias.

Los estudios termogravimétricos realizados sobre la aleación 7, ver figura 3.2.4.4., indican que la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s para esta composición de aleación es de aproximadamente 470 °C. Este resultado sugiere que es posible alcanzar una alta temperatura con el calor generado por el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, de manera local, con el haz enfocado, sobre una superficie aproximada de 0.01 μm^2 y un tiempo de exposición de aproximadamente 20 – 30 segundos o quizás un poco más.

Con la finalidad de sustentar lo anterior, se consultó con varios expertos en microscopía electrónica de transmisión, así como con expertos en física^(110,111,112,113) y todos coincidieron en que sí es factible alcanzar una alta temperatura con un haz de electrones, al menos de manera puntual y bajo ciertas condiciones como las anteriormente descritas. Así mismo, se buscó también información bibliográfica al respecto y se encontraron reportes en donde se ha observado y estudiado *in situ* este tipo de transformaciones de fase en el interior del TEM con el calor generado por el haz de electrones o más propiamente dicho, por irradiación del haz de electrones^(105,106). Ahora bien, es importante considerar además que una variable tal como es la presión, afecta de manera significativa la temperatura de transformación, ya sea aumentándola o disminuyéndola según su variación por arriba o

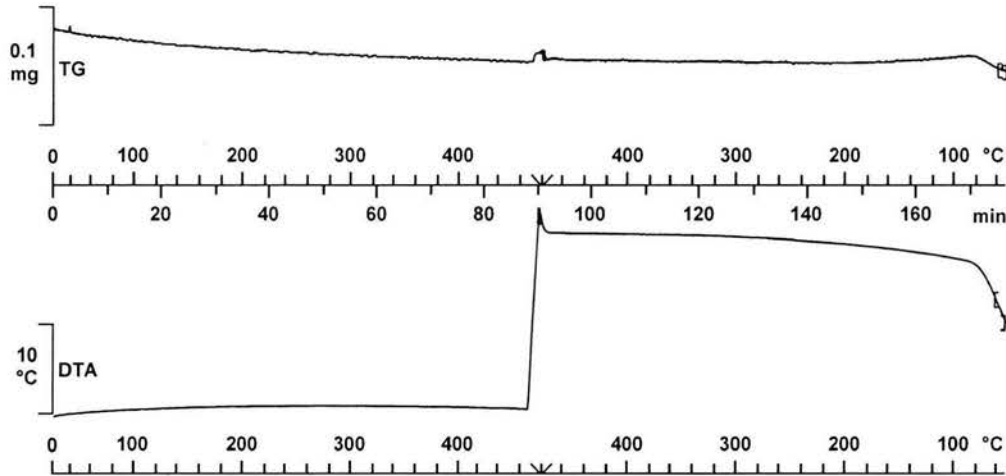


Figura 3.2.4.4. Termograma obtenido de la aleación 7, en donde se aprecia la temperatura de inicio de transformación martensítica ocurrida en la aleación en cuestión.

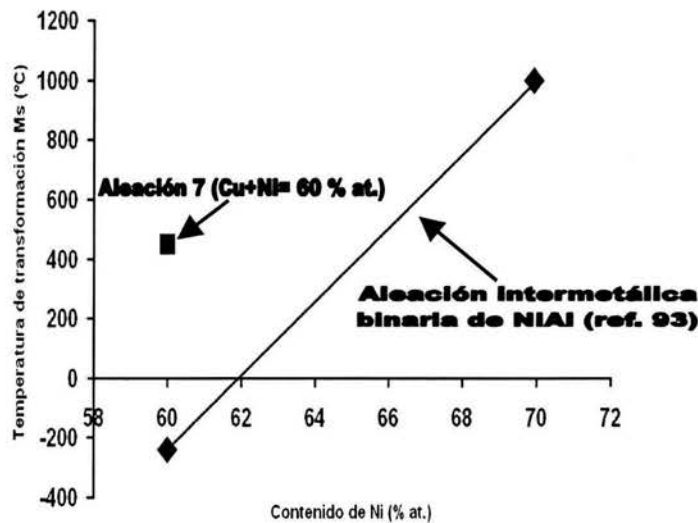


Figura 3.2.4.5. Variación de la temperatura de inicio de transformación martensítica como función del contenido de Ni en la aleación⁽⁷⁴⁾.

por debajo de un valor determinado. Se encuentra reportado en la literatura⁽⁹³⁾ que la temperatura de inicio de transformación martensítica para el NiAl binario se incrementa linealmente con el incremento en la supersaturación de Ni desde aproximadamente $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 60% at. Ni, hasta cerca de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 70 % at. Ni, lo cual es una variación de temperatura muy grande en un estrecho rango de composición y que concuerda con nuestras observaciones. Por lo tanto, se establece que con la adición de Cu, la temperatura de inicio de la transformación martensítica, aumentó desde $\sim -240\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la composición binaria de 60 % at. Ni y 40 % at. Al, hasta aproximadamente $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ para la composición ternaria de 60 % at. (Ni,Cu) y 40 % at. Al correspondiente a la aleación 7. Lo anterior se puede observar

en la figura 3.2.4.5. Kainuma *et al*⁽⁹⁵⁾ reporta que las adiciones de elementos tales como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Nb, Mo, Ta, W y Si, estabilizan la fase matriz β , disminuyendo la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s . Por el contrario, la adición de elementos tales como Co, Cu y Ag desestabilizan la fase β incrementando la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s , lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio.

Chiba⁽⁹⁶⁾ *et al*, reporta que la adición de elementos aleantes tales como el Fe y el Cu al compuesto intermetálico y/o fase γ' -Ni₃Al produce una disminución de la energía de ordenamiento observándose también un mejoramiento de la ductilidad. Sobre esta base, él propuso y encontró que efectivamente al disminuir la energía de ordenamiento se pueden obtener mejores ductilidades.

Por su parte, Enomoto y Harada⁽⁹⁹⁾ realizaron un estudio sobre la variación de la temperatura de transformación orden-desorden en función de la concentración elemental de Nb, Mo, Cu y Fe. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.2.4.6. En esta se puede apreciar que el Nb no es un elemento que reduzca la temperatura de transformación orden-desorden, no así los elementos Cu y Fe, los cuales la disminuyen y en nuestro caso, con la adición de Cu se observó un ligero incremento de la ductilidad, por lo que nuestros resultados están en concordancia con lo reportado por Chiba.

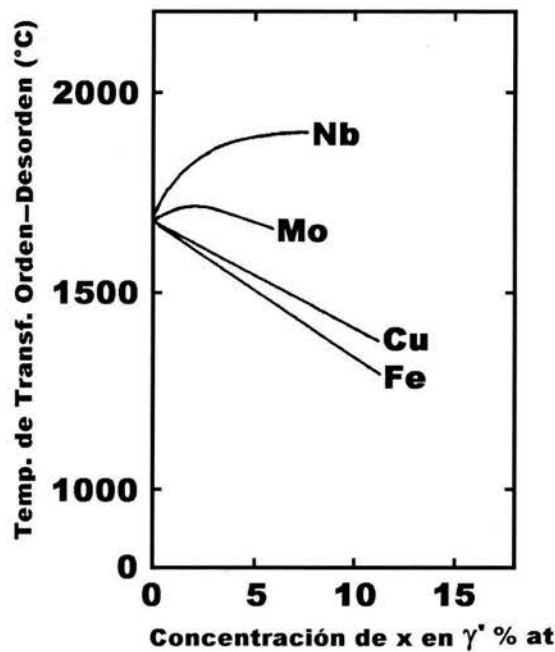


Figura 3.2.4.6 Variación de la temperatura de transformación orden-desorden como función de la concentración de elementos aleantes en el compuesto intermetálico γ' -Ni₃Al.

Ahora bien, observando la gráfica de la figura 3.2.4.6, se puede apreciar que el elemento Fe al igual que el elemento Cu disminuye la temperatura de transformación orden-desorden, sin embargo, el primero produce una mayor disminución, lo que sugiere que con las adiciones del elemento Fe, se podrían obtener ductilidades mayores a las obtenidas con la adición de Cu.

3.2.5. Ensayos de tensión.

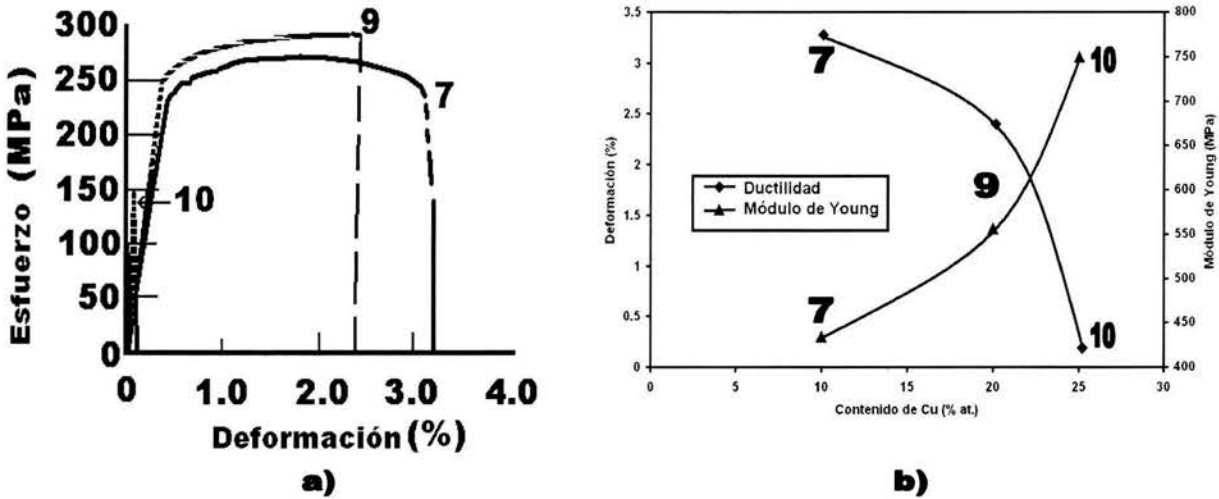


Figura 3.2.5.1. a) Curvas de esfuerzo vs. Deformación obtenida en las aleaciones bajo estudio. b) Variación de los valores de ductilidad y módulo de Young como función del contenido de Cu en las aleaciones de NiAl+Cu.

Los ensayos de tensión fueron efectuados únicamente sobre las aleaciones 7, 9 y 10 de NiAl+Cu ricas en Ni, mientras que las aleaciones 6 y 8 fueron excluidas del ensayo, debido a que mostraron cierta fragilidad, la cual fue superior a la de las aleaciones 7, 9 y 10. Esto dificultó su manejo, pues al colocar la muestra en las mordazas de la máquina de tensión, ésta se rompía muy fácilmente, aún con el arreglo descrito en la sección 2.3.6. Tal exceso de fragilidad impidió la correcta realización de las pruebas de tensión y no se obtuvieron resultados aceptables, además de que era evidente la carencia de ductilidad de estas aleaciones.

Los resultados de los ensayos de tensión realizados en las aleaciones 7, 9 y 10 se muestran en la figura 3.2.5.1.(a). Se observa que el % de deformación es mayor en la aleación 7 en donde alcanza su valor máximo e igual a 3.28 %, con un contenido de Cu igual a 10 % at. A este valor le precede el de ~2.4 % de deformación, correspondiente a la aleación 9 cuyo contenido de Cu es de 20 % at., y finalmente la ductilidad más baja fue encontrada en la aleación 10, con contenido de Cu igual a 25 % at. y cuyo % de deformación no alcanzó al menos 0.5. La observación de estos resultados indica que existe una dependencia de las propiedades mecánicas con respecto al contenido de Cu, siendo la

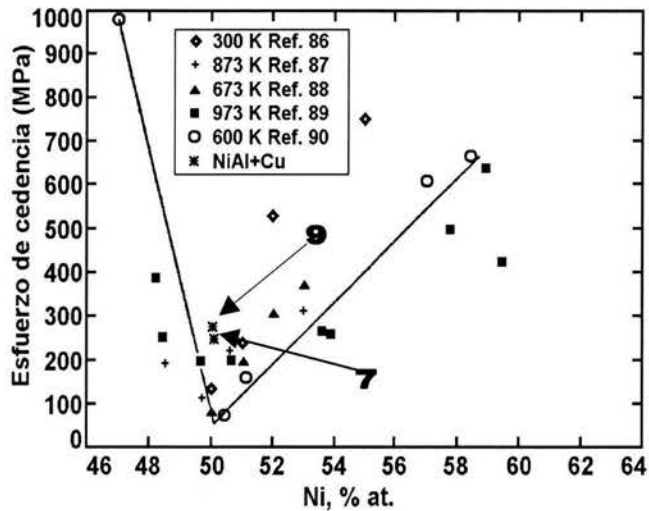


Figura 3.2.5.2. Esfuerzo de cedencia del compuesto intermetálico de NiAl reportado por diversos investigadores, en función de la estequiometría⁽³⁾.

variación del incremento en ductilidad, inversamente proporcional al contenido de Cu en la aleación. Esto se puede observar con mayor claridad en la figura 3.2.5.1.(b), en esta figura se muestra el módulo de Young para las tres composiciones de aleación. La aleación 7 mostró un valor bajo (438 Mpa) como módulo de Young, lo cual indica poca rigidez y consecuentemente una mayor ductilidad de esta aleación, a diferencia de la aleación 10, la cual mostró el valor más bajo de ductilidad y por lo tanto la mayor rigidez (750 Mpa). La aleación 9 por su parte exhibió un módulo de Young igual a 555 Mpa y una ductilidad intermedia (~2.4 %).

Los valores del esfuerzo de fluencia obtenidos en las aleaciones 7 y 9 fueron 249 Mpa y 264 Mpa respectivamente. Como se puede ver, hay una diferencia relativamente grande entre estas dos composiciones de aleación, tanto en el valor de ductilidad como en el del esfuerzo de fluencia, lo cual indica que la macroaleación con Cu, si afecta de manera significativa las propiedades mecánicas del compuesto intermetálico de NiAl. Ahora bien, estos valores del esfuerzo de fluencia obtenidos en las aleaciones 7 y 9, no están muy alejados de los reportados en la literatura para el compuesto intermetálico de NiAl a la composición estequiométrica. Sin embargo, sí son ligeramente superiores como se puede ver en la figura 3.2.5.2. Esta ligera discrepancia de los valores del esfuerzo de cedencia obtenidos en el presente trabajo con los reportados para el NiAl estequiométrico, se debe a que en el presente trabajo, el compuesto intermetálico de NiAl está macroaleado con Cu.

Se ha reportado^(3,9,12,31) que hay inconsistencias en el esfuerzo de cedencia obtenido por diversos investigadores, esto se aprecia en la figura 3.2.5.2., ahora bien, la razón de estas inconsistencias es que las propiedades mecánicas del compuesto intermetálico de NiAl y específicamente el esfuerzo de

cedencia, son altamente sensibles a variables tales como la composición (desviación de la estequiometría), la velocidad de deformación, el tamaño de grano, la velocidad de enfriamiento, el acabado superficial, el proceso de fabricación y la temperatura, pudiéndose apreciar también en la figura 3.2.5.2. este último parámetro.

En el presente caso, los ensayos de tensión se realizaron a temperatura ambiente, sin atmósfera de prueba y a una velocidad de cabezal igual a 0.02 mm/min. El acabado superficial del listón no fue modificado, esto es, el acabado superficial fue tal y como se obtuvo después del proceso de solidificación rápida.

En la figura 3.2.5.2., se observa un incremento en el esfuerzo de cedencia asociado a las variaciones en composición tanto hacia el lado rico en Ni como hacia el lado rico en Al, sin embargo, la magnitud de dicho incremento no es equivalente y es más pronunciado hacia el lado rico en Al, lo cual sugiere que las vacancias, producto del exceso de átomos de Al, proporcionan una mayor resistencia al movimiento de las dislocaciones y en consecuencia, una mayor resistencia a la deformación. Por otra parte, hacia el lado rico en Ni el incremento no es tan abrupto, lo que indica que la movilidad de las dislocaciones es mayor en una matriz con la presencia de átomos antiestructura, que en una matriz con exceso de vacancias.

En el sistema bajo estudio, las aleaciones de NiAl están macroaleadas con Cu y como se vio en la sección 3.2.2 correspondiente a la difracción de rayos-x, el átomo de Cu, aunque es similar al átomo de Ni, es de mayor tamaño, y debido a esto, la adición de Cu produce una fuerte distorsión de la red cristalina. Esta distorsión promueve la generación de defectos tales como los átomos antiestructura principalmente y también las vacancias de Ni (V_{Ni}) las cuales dificultan la movilidad de las dislocaciones. Esta es la razón por la que se observan valores relativamente altos del esfuerzo de fluencia y de ductilidad, al menos en la aleación 7.

El comportamiento de esta aleación (7), concuerda con los resultados observados por Jacobi⁽⁷³⁾ en donde reporta el estudio y predicción de la concentración de defectos en la red cristalina, como función de la composición en el compuesto intermetálico de NiAl con adiciones de Cu, Co y Fe. Con las adiciones de Cu, el parámetro de red del NiAl aumenta de manera proporcional al incremento en el contenido de este elemento en la aleación. Esto ya fue expuesto en la sección 3.2.2. correspondiente a la difracción de rayos-x.

Dentro del mismo trabajo, Jacobi⁽⁷³⁾ reporta que la adición de Cu, incrementa el número de vacancias de Ni (V_{Ni}) y este incremento continúa conforme aumenta el contenido de Cu en la aleación, esto se

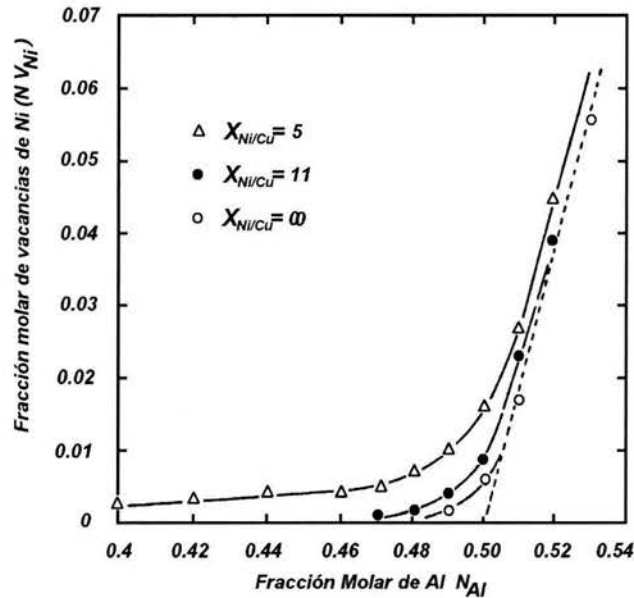


Figura 3.2.5.3. Concentración experimental de vacancias de Ni (V_{Ni}) en aleaciones ternarias del tipo β -(Ni-Cu-Al) con diversas concentraciones de Cu⁽⁶⁵⁾.

puede apreciar con más claridad en la figura 3.2.5.3. Es importante mencionar que la exhibición de esta gráfica es solamente para ilustrar el efecto de la adición del elemento sobre la concentración de vacancias en el compuesto intermetálico de NiAl y que el caso bajo estudio no se ha situado dentro de la gráfica de esta figura, ya que para poder hacerlo, se requiere la realización de una extensa serie de experimentos de difracción de rayos-x y de otras técnicas específicas, además de que la determinación de concentración de defectos dentro de la red cristalina no es el objetivo del presente trabajo.

Un punto importante a destacar es que, independientemente de lo expuesto arriba, en las aleaciones 7 y 9 hay una coexistencia de 2 fases, a saber, martensita de β -(Ni,Cu)Al y la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al (Ver figura 3.2.2.2 y tabla 3.2.3.1), siendo la primera fase la más abundante en la aleación 7 y observándose con ello el valor de ductilidad más alto e igual a 3.28 %.

Por otra parte, en la aleación 9 que exhibió un valor de ductilidad ligeramente inferior al de la aleación 7 (~2.4%), se observa la presencia de las dos fases, β -(Ni,Cu)Al + γ' -(Ni,Cu)₃Al, en proporciones casi idénticas (Ver figura 3.2.2.2 y tabla 3.2.3.1).

Por último, la aleación 10 que fue la que exhibió la menor ductilidad (cercana a cero), mostró la presencia de la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al como constituyente principal.

Como ya se ha visto, muchos de los resultados obtenidos en el presente estudio, concuerdan con los obtenidos por Cheng⁽³³⁾, sin embargo, he aquí la primera discrepancia: Cheng encuentra que la fase

martensítica de β -(NiAl) es frágil y reporta un valor de ductilidad inferior a 1.8 %⁽³⁶⁾. Por otra parte, la fase γ' -(Ni₃Al) es reportada como dúctil por él mismo, observando valores de ductilidad de aproximadamente 7.6%.

Existen 2 razones por las que nuestros resultados discrepan. La primera, es que la aleación con la que Cheng trabajó es una aleación binaria de NiAl sin la adición de un tercer elemento aleante. En el presente trabajo, la aleación bajo estudio es de NiAl pero macroaleada con Cu, lo cual alteró de manera sustancial la red cristalina, distorsionándola y por consiguiente, las propiedades mecánicas de las aleaciones bajo estudio cambiaron. La segunda es, que el método de ensayo y/o técnica con la que se evaluó la ductilidad de las aleaciones, también son diferentes, ya que Cheng empleó la técnica de Bending Test y en el caso bajo estudio, los ensayos se realizaron con una máquina universal para ensayos de tensión. De cualquier forma, la aparición de estas fases en las aleaciones bajo estudio es de vital importancia y tienen una estrecha relación con el incremento y/o disminución de la ductilidad, especialmente la presencia de la martensita, ya que como se vió en la sección anterior, dicha martensita es termoelástica y también se puede inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un esfuerzo.

Capítulo 4

Resumen y conclusiones

4.1 Resumen

En el presente trabajo se investigó el efecto conjunto que tienen, la macroaleación con Cu y la solidificación rápida sobre las propiedades mecánicas a temperatura ambiente del compuesto intermetálico NiAl. Para tal efecto se exploraron los lados rico en Al y rico en Ni del rango de composición correspondiente a dicho compuesto.

Se encontró que la macroaleación con el elemento Cu produce cambios sustanciales hacia ambos lados de la composición estequiométrica correspondiente a Ni- 50 % at y Al- 50 % at.

Las aleaciones 1 a 5 de AlNi macroaleadas con Cu (AlNi+Cu ricas en Al), son muy frágiles y están constituidas en su totalidad por solución sólida de β -Al(Ni,Cu) sin la presencia de una segunda fase como es el caso de las aleaciones 6 a 10 de NiAl ricas en Ni (NiAl+Cu), las cuales presentan una estructura bifásica. Así mismo, se observó también un incremento en el parámetro de red de la fase β -Al(Ni,Cu), desde 2.884 Å para la aleación 1 con el menor contenido de Cu (5% at.), hasta 2.907 Å para la aleación 5 con el contenido de Cu más alto (25 % at). Estos resultados están en buena concordancia con lo reportado en la literatura por Noebe et al⁽⁶⁶⁾ y Jacobi et al⁽³³⁾.

Noebe realizó una recopilación de los parámetros de red reportados por diversos investigadores para el compuesto intermetálico NiAl en todo el rango de composición, encontrando ligeras variaciones en los parámetros de red publicados. Sin embargo y a pesar de tales variaciones, el comportamiento de dicho parámetro con respecto a la variación en composición es muy definido, es decir, hacia el lado rico en Al y con contenidos de Ni menores a 50 % at., el parámetro de red *a* tiende a incrementarse con el aumento en el contenido de Ni, hasta alcanzar su valor máximo e igual a 2.887 Å, correspondiente a la composición estequiométrica. Posteriormente y con concentraciones de Ni superiores a 50 % at., el parámetro de red disminuye, tal y como se observó en el presente trabajo.

Por su parte, Jacobi⁽³³⁾ reportó el comportamiento del espaciamiento interplanar del compuesto intermetálico NiAl macroaleado con Cu en el lado rico en Al. Menciona que dicho espaciamiento, aumenta con el incremento en el contenido de Cu, y estos resultados están en buena concordancia con los obtenidos en la presente investigación, ver figuras 3.1.1.4 (a) y 3.1.1.5. Estos cambios a su vez afectaron en gran medida la propiedad mecánica de la microdureza en las 10 aleaciones, tanto hacia el lado rico en Al como hacia el lado rico en Ni.

La fragilidad observada en las aleaciones 1 a 5 de AlNi+Cu ricas en Al concuerda con Sauthhoff⁽²⁵⁾ “la fragilidad de las fases intermetálicas se incrementa con el decremento en la simetría de la red y con el aumento en el tamaño de la celda unitaria”. Esta distorsión de la red cristalina, produce que las aleaciones de AlNi+Cu (1 a 5) ricas en Al, en la condición de solidificación normal y también en la condición de solidificadas rápidamente, exhiban valores de microdureza muy superiores a los reportados en la literatura⁽⁴⁾ para el compuesto intermetálico NiAl en todo el rango de composición (ver tabla 3.1.2.1 y figura 3.1.2.1).

Los valores más bajos de microdureza registrados en las aleaciones ricas en Al y ricas en Ni fueron 407 kg/mm² y 337.9 kg/mm² respectivamente. La composición estequiométrica Ni-50 % at. y Al-50 % at., permanece todavía como la más “suave”, es decir, su microdureza⁽⁴⁾ (304 kg/mm²) es todavía menor que la de las aleaciones bajo estudio.

Por su parte, las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu ricas en Ni en las condiciones de solidificación normal y solidificadas rápidamente, muestran una estructura bifásica constituida por las fases β -(Ni,Cu)Al y γ' -(Ni,Cu)₃Al, mostrando la primera, una estructura cristalina cúbica en la condición de solidificación normal y una estructura cristalina tetragonal (martensita) en la condición de solidificada rápidamente. La variación del parámetro de red a para la fase β -(Ni,Cu)Al en estas aleaciones (6 a 10) en la condición de solidificación normal, fue inversamente proporcional al contenido de Cu en las mismas, es decir, al aumentar el contenido de Cu en las aleaciones, el parámetro de red disminuía.

Los valores mayor y menor del parámetro de red para la fase β -(Ni,Cu)Al de estructura cristalina cúbica fueron $a=2.8732 \text{ \AA}$ para la aleación 6 y $a=2.8546 \text{ \AA}$ para la aleación 9. Así mismo, los valores de a y c de la fase β -(Ni,Cu)Al con estructura cristalina tetragonal fueron respectivamente 3.3471 \AA y 4.2177 \AA .

La literatura⁴ menciona que la transformación martensítica se da únicamente en las aleaciones de NiAl sobresaturadas con Ni (arriba de 60 % at), sin embargo, en el caso bajo estudio, las aleaciones ricas en Ni contienen menos de 60 % at. de Ni, y se puede observar la presencia de martensita. Este hecho sugiere que el elemento Cu, posee la propiedad de inducir la transformación martensítica, al menos en las aleaciones de NiAl ricas en Ni.

El Cu actúa como complemento para la disminución de Ni ocupando sus sitios dentro de la red cristalina, evitando con esto la generación de sitios vacantes de Ni. Esto se debe a que el Cu y el Ni poseen una solubilidad sólida mutua en un rango de composición muy amplio, ya que el tamaño de sus radios atómicos es muy similar ($r_{\text{AlCu}}=1.412 \text{ \AA}$ y $r_{\text{AlNi}}=1.377 \text{ \AA}$). Por lo tanto, el “contenido” total de Ni se puede tomar como la suma del % at. de Ni más el % at. de Cu, de ahí que la aleación 7 con (Ni,Cu)- 60

% at. y Al- 40 % at. cumpla con la condición de sobresaturación de Ni (60 % at) y se observe la fase martensítica.

También se debe mencionar que el Cu, además de inducir la transformación martensítica, también aumenta la temperatura de inicio de transformación M_s , desde aproximadamente -240 °C para la composición binaria de Ni-60 % at y Al-40 % at, hasta aproximadamente 470 °C para la composición ternaria de (Ni,Cu)-60 % at y Al-40 % at, correspondiente a la aleación 7. De esto se deduce que en la aleación 7 se puede tener la presencia de martensita a temperatura ambiente, lo cual no ocurre en la aleación binaria.

Como ya se mencionó en el capítulo 3 de resultados y discusión, las adiciones de Cu para alcanzar y/o sobrepasar el 60 % at. de Ni deben ser pequeñas y el elemento abundante debe ser el Ni, ya que el Cu por sí solo no induce la transformación martensítica y tampoco la favorece si no es con abundancia de Ni.

La ausencia de la fase martensítica en las aleaciones 1 a 5 de AlNi+Cu, indica que la adición del elemento Cu no favorece la formación de martensita en las aleaciones ricas en Al (Al \geq 50 % at.), es decir, no induce la transformación martensítica en las aleaciones con bajo contenido de Ni. Sin embargo, la adición de Cu si produce una distorsión de la red cristalina de estas aleaciones ya que los átomos de Cu aún cuando tienen radio atómico similar al del Ni, son ligeramente más grandes ($r_{atCu}=1.412 \text{ \AA}$ y $r_{atNi}=1.377 \text{ \AA}$).

Por otra parte, la adición de Cu a las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni (6 a 10) si favorece la formación de martensita e incrementa la temperatura de inicio de transformación martensítica M_s . Con esta observación se concluye que el Cu tiene un efecto inductor de la transformación martensítica únicamente en las aleaciones de NiAl con alto contenido de Ni (Ni \geq 50 % at.), siendo este efecto nulo en las aleaciones ricas en Al.

Por su parte, las aleaciones 6 a 10 de NiAl+Cu ricas en Ni, también exhiben cierto grado de fragilidad y dureza, sin embargo, tales propiedades, son muy inferiores a las observadas en las aleaciones 1 a 5 de AlNi+Cu ricas en Al. Por lo tanto y tomando como referencia el análisis hecho en la sección 3.3.1 en donde se relacionaron los valores de microdureza de ambos grupos de aleación con las fases encontradas en las mismas, y tomando en cuenta también los resultados de los ensayos de tensión realizados sobre las aleaciones 7, 9 y 10 (ver figura 3.2.5.1), se concluye que las aleaciones con alto contenido de Ni poseen propiedades mecánicas superiores a las de las aleaciones ricas en Al.

La información metalográfica, de rayos-x y de TEM, ver figs. 3.1.1.2., 3.1.3.2 (a) y 3.2.4.1 obtenida sobre las aleaciones de AlNi+Cu (1 a 5) ricas en Al en la condición de, solidificación normal y solidificación rápida, muestra que éstas están constituidas totalmente por la fase β -Al(Ni,Cu) sin la presencia una segunda fase como es el caso de las aleaciones de NiAl+Cu (6 a 10) ricas en Ni con solidificación normal, las cuales implican la presencia, ya sea sola o combinada, de dos fases, a saber, las fases: β -(Ni,Cu)Al y γ' -(Ni,Cu)₃Al, una en forma de eutéctico de β -(Ni,Cu)Al + γ' -(Ni,Cu)₃Al, inmerso en la segunda fase que es β -(Ni,Cu)Al y que es la matriz, ver figuras 3.1.1.3 y 3.1.3.2 (b, c, d).

En las aleaciones 7 a 10 pero en la condición de, solidificadas rápidamente, se observa también la aparición de las dos mismas fases β -(Ni,Cu)Al y γ' -(Ni,Cu)₃Al, pero la primera ahora en forma de martensita con estructura tetragonal, ver figuras 3.2.2.1 y 3.2.4.2. Ahora bien, acompañando a estas fases, se observa también una mejoría de las propiedades mecánicas, las cuales son comparativamente superiores a las mostradas por las aleaciones ricas en Al, esto ya se mencionó arriba.

Como se recordará, la aleación 6 posee una microdureza de 369 kg/mm², ver tabla 3.2.3.1 y figura 3.2.3.1(b), y está constituida únicamente por la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al. En la aleación 9 se observa la presencia de γ' -(Ni,Cu)₃Al + martensita β -(Ni,Cu)Al con un valor de microdureza de 382 kg/mm² y una elongación tensil de aproximadamente 2.4 % (ver figura 3.2.5.1), siendo γ' -(Ni,Cu)₃Al la fase predominante. Por último, en la aleación 7, se observa la predominancia de martensita β -(Ni,Cu)Al del mismo modo que un valor bajo de microdureza, 338 kg/mm² y también la mayor elongación tensil (3.28%) ver figura 3.2.5.1. Nótese que la microdureza disminuye tanto como aumenta el contenido de martensita en la aleación ver figuras 3.2.2.1 y 3.2.3.1(b), es decir, la mejoría en las propiedades mecánicas de la aleación depende, aparentemente, del contenido de martensita presente en la misma.

De lo anterior se desprende que las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni exhiben un aumento en ductilidad en comparación con las aleaciones ricas en Al, las cuales son completamente frágiles. Este incremento en ductilidad se debe presumiblemente a la presencia de martensita β -(Ni,Cu)Al. Tal suposición, se basa en el hecho de que conforme aumenta la cantidad de martensita β -(Ni,Cu)Al en las aleaciones, las propiedades mecánicas tales como la microdureza y la ductilidad mejoran.

Ahora bien, cuando en una misma muestra o composición de aleación coexisten dos fases de estructuras cristalinas distintas, por ejemplo la martensita β -(Ni,Cu)Al de estructura tetragonal y la fase γ' -(Ni,Cu)₃Al de estructura cúbica, ambas mostrando valores bajos de microdureza (ver tabla 3.2.3.1), se pueden observar valores altos de microdureza así como una ductilidad relativamente baja, como es

el caso de la aleación 9, ver figura 3.2.5.1. Esto se debe a que la red cristalina se encuentra altamente distorsionada por las estructuras cristalinas diferentes, lo cual da lugar a que la movilidad de los defectos estructurales tales como las dislocaciones, involucradas en el deslizamiento de planos y por lo tanto en la deformación, se vean altamente obstaculizados, dando como resultado la obtención de valores altos de microdureza, así como una baja ductilidad.

En el caso de la aleación 7 con composición de Cu-25 % at. Al-40 % at. Ni-50 % at., se observó que la fase martensítica de β -(Ni,Cu)Al, es la fase predominante y puesto que su estructura cristalina es predominante, los defectos estructurales tales como las dislocaciones se pueden mover más fácilmente. De aquí que esta composición de aleación haya mostrado el valor mínimo de microdureza y la mayor elongación tensil (3.28 %). Por lo tanto, los resultados obtenidos concluyen que el cambio de ductilidad cero a un grado dado de ductilidad de las aleaciones ricas en Ni, es debido a la presencia de la fase martensita β -(Ni,Cu)Al.

La fractografía realizada sobre las aleaciones 7 y 9, (ver figuras 4.1.1 a y 4.1.2 a, b.), muestra un tipo de fractura transgranular con patrones o huellas de clivaje y patrones de río muy discretos. A este respecto, la escasa definición de los patrones de río, sugiere que el tipo de fractura puede ser cuasiclivaje.

Los patrones de clivaje y de río son más marcados en la aleación 9 que en la aleación 7. En la figura 4.1.1 (b) correspondiente a la aleación 7, se observan zonas con la presencia aparente de dimples (hoyuelos) en la superficie fracturada. Se observaron también huellas y/o marcas de deslizamiento (ver figura 4.1.1. c), el cual, está reportado en la literatura, como un indicio de deformación plástica⁽¹⁰⁸⁾

La ausencia de dimples en una superficie fracturada, no necesariamente implica que un material sea totalmente frágil y/o carente de ductilidad, de hecho, existen publicaciones^(107,108,109) en donde se reportan los efectos de diversos medios de prueba sobre el comportamiento mecánico de algunos compuestos intermetálicos como por ejemplo el Fe_3Al , en donde se observan y se reportan incrementos o disminuciones de la ductilidad de los mismos, sin embargo, las fractografías presentadas, muestran en su mayoría fracturas transgranulares con clivaje. Probablemente un factor decisivo en la generación de dimples sea el mecanismo, por medio del cual se deforma el material en cuestión.

En el presente estudio, la aleación 7 se deformó mediante una transformación martensítica inducida por esfuerzo. Como se recordará, la martensita observada en estas aleaciones se identificó como termoelástica y/o inducida por un esfuerzo. La literatura menciona que, en muchas aleaciones no ferrosas, al templar un cristal desde la fase madre (la cual es la fase austenítica), éste se transformará en placas de martensita con muchas orientaciones aleatorias^(100, 101, 102).

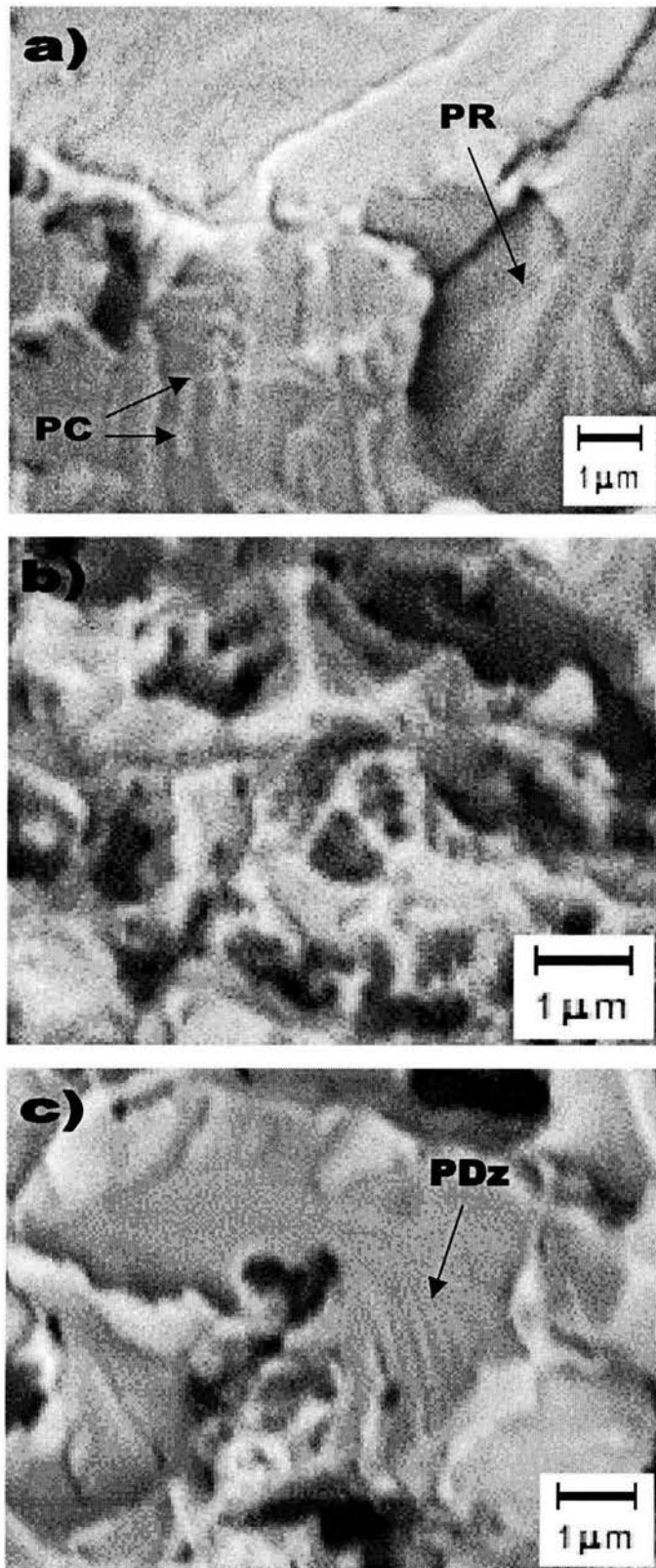


Figura 4.1.1. Micrografías mostrando los modos de fractura observados en la aleación 7, con solidificación rápida, en donde la notación utilizada es como sigue: PR- patrones de río, PC- patrones de clivaje, PDz- patrones de deslizamiento.

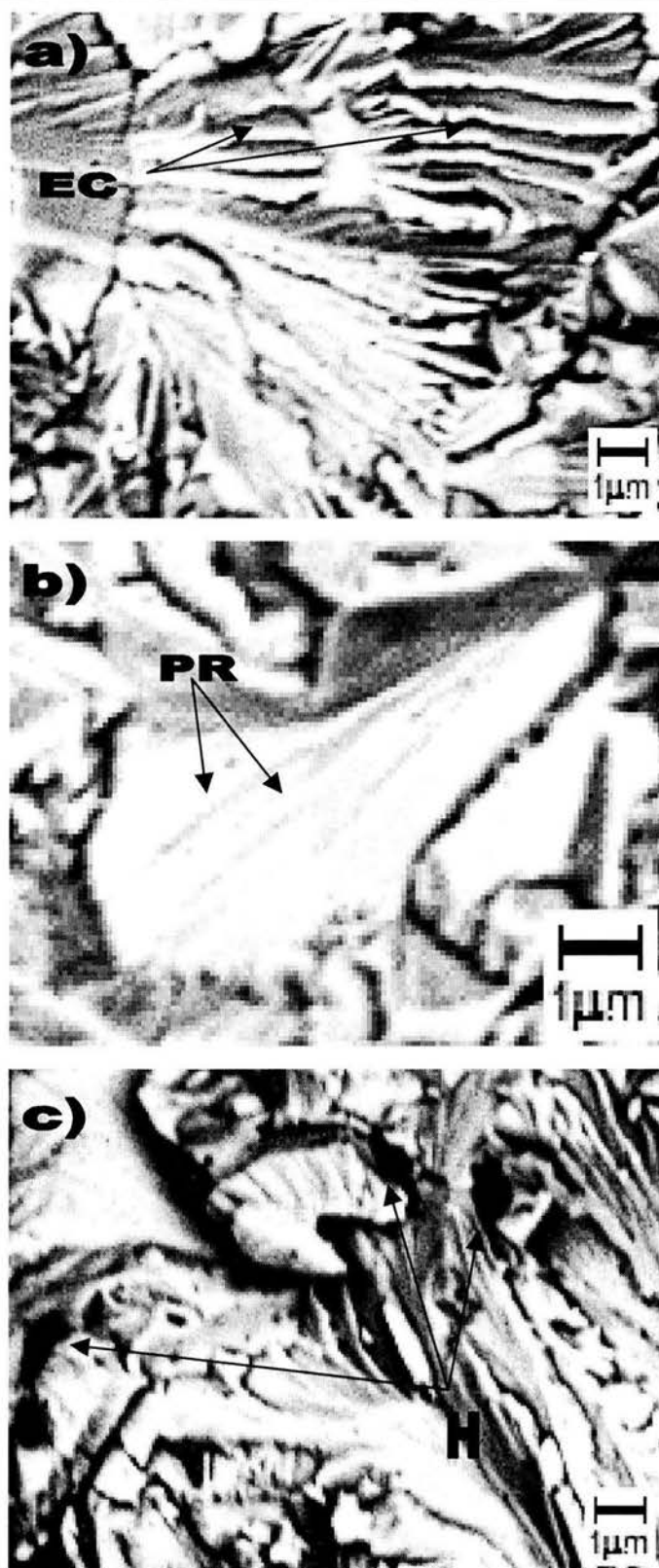


Figura 4.1.2. Modos de fractura observados en la aleación 9, con solidificación rápida, en donde la notación utilizada es como sigue: EC- escalones de clivaje, PR- patrones de río, H- huecos o poros.

Esta misma martensita aleatoriamente multiorientada, se puede obtener también mediante la aplicación de un esfuerzo mecánico. En el presente trabajo se obtuvo mediante el proceso de solidificación rápida, lo cual no se encuentra reportado en la literatura.

Cuando la transformación martensítica ocurre mediante la aplicación de un esfuerzo, este produce una cierta deformación, la cual es observada en la curva esfuerzo deformación como un incremento en la ductilidad del material en cuestión. Si el esfuerzo aplicado continúa, las placas multiorientadas de la martensita se reorientan en la dirección del esfuerzo aplicado, observándose un incremento adicional en la deformación del material. Ahora bien, hasta este punto, si el esfuerzo aplicado continúa, la muestra se romperá, por el contrario, si el esfuerzo aplicado es relevado, la muestra no se rompe, pero tampoco regresa a su estado original, si no es mediante la aplicación de energía calórica. Lo anteriormente descrito se resume en el diagrama de la figura 4.1.3.

A las aleaciones que presentan este tipo de transformación martensítica y por defecto, este mecanismo de deformación, se les denomina aleaciones con efecto de memoria de forma, siendo la aleación 7 uno de estos casos.

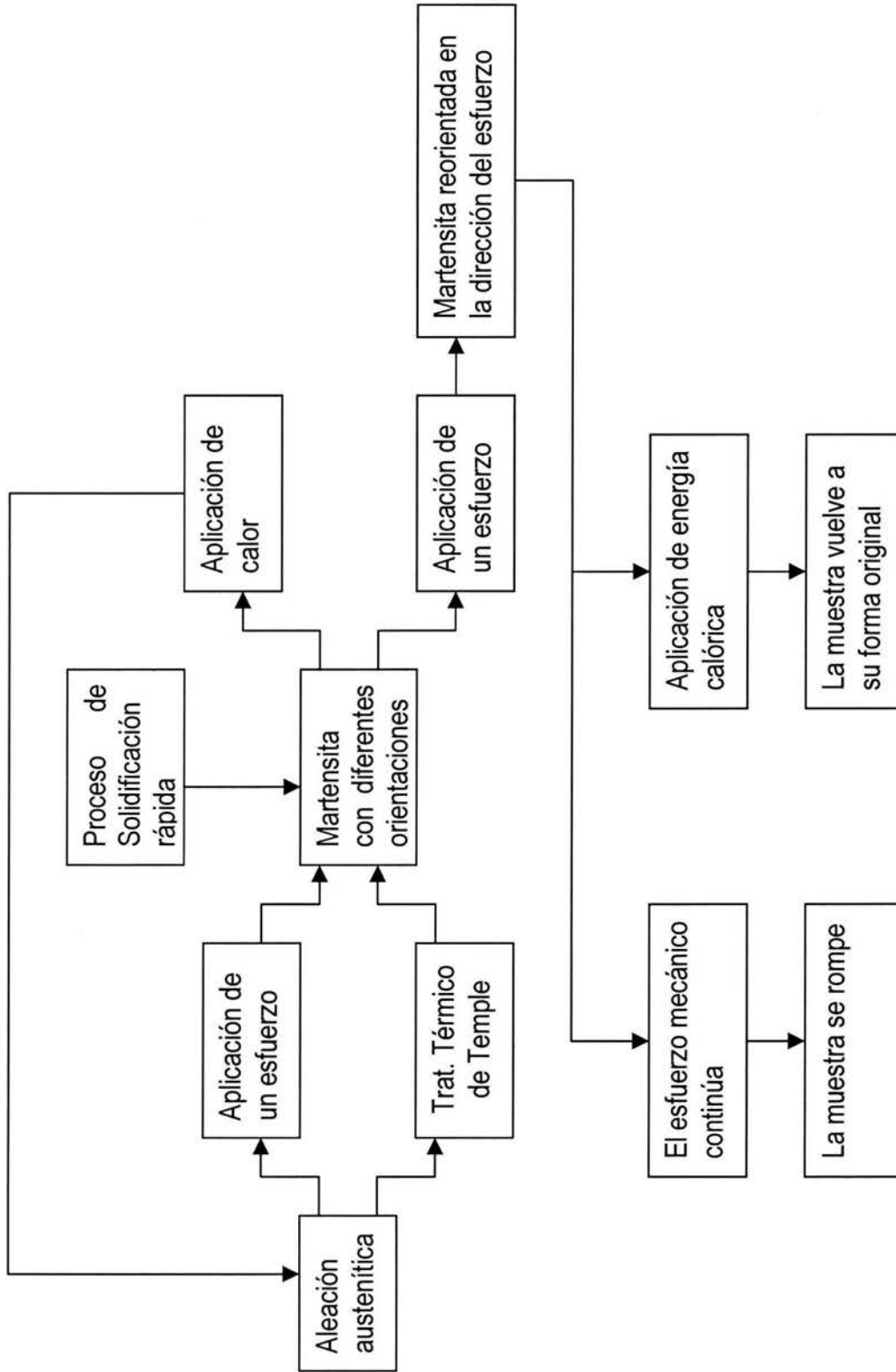


Figura 4.1.3. Diagrama esquemático en donde se muestran las posibles rutas para la obtención de martensita a partir de una estructura austenítica y su comportamiento posterior con la aplicación de un esfuerzo mecánico o con la aplicación de energía calórica.

4.2 Conclusiones

- El análisis de los resultados experimentales indica que es posible incrementar la ductilidad a temperatura ambiente del compuesto intermetálico de NiAl hasta un 3.28 % cuando se emplea la técnica de solidificación rápida de melt-spinning y la macroaleación con Cu en el lado rico en Ni del dominio de estabilidad ternaria (Ni,Cu)Al.
- Las adiciones de Cu tienen un efecto inductor de la transformación martensítica en las aleaciones de NiAl+Cu ricas en Ni, siendo este efecto nulo en las aleaciones de AlNi+Cu ricas en Al.
- La macroaleación con Cu altera el parámetro de red a del compuesto intermetálico NiAl, aumentando hacia el lado rico en Al y disminuyendo hacia el lado rico en Ni.
- Las adiciones de Cu al compuesto intermetálico NiAl, producen un drástico incremento de la microdureza Vickers en el lado rico en Al, observándose una fragilidad excesiva en estas aleaciones, así como poca o nula deformabilidad.
- Las adiciones de Cu en el lado rico en Ni, producen una ligera variación de la microdureza Vickers, observándose un comportamiento oscilatorio, es decir, valores altos y bajos de microdureza con respecto al contenido de Cu en la aleación, siendo las aleaciones más representativas en este sistema, las número 7 y 9. Es importante mencionar que estos valores de microdureza Vickers no son más altos que los reportados en la literatura para el compuesto intermetálico de NiAl en todo el rango de composición, sin embargo, sí son ligeramente más grandes que el correspondiente a la composición estequiométrica de 50 % at Al, 50 % at Ni.
- El incremento en ductilidad es el resultado de la presencia de un microconstituyente metaestable martensítico de naturaleza termoelástica. Las adiciones de Cu y el proceso de solidificación rápida favorecen la formación de este microconstituyente, cuya transformación es de carácter reversible. Se considera importante destacar que en el presente trabajo, la estructura martensítica no fue obtenida mediante un tratamiento térmico de temple o mediante la aplicación de un esfuerzo mecánico como se encuentra reportado en la literatura, sino que se obtuvo por medio del proceso de solidificación rápida.

- Las adiciones de cobre promueven la presencia del microconstituyente martensítico debido a que inducen un aumento de la temperatura de inicio de transformación martensítica desde aproximadamente $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el compuesto intermetálico binario de NiAl, hasta aproximadamente $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el mismo compuesto de NiAl pero macroaleado con cobre.

Referencias.

- [1]. MORTIMER, CH., Química, Muhlenberg College, Grupo Editorial Iberoamérica
- [2]. CHOPIN R.G. and SUMMERLIN R.K., Química, 13ª reimp. México, Cultural, 1999.
- [3]. NOEBE R.D., BOWMAN R.R. and NATHAL M.V., Inter. Mater. Rev., 38 (1993) 193.
- [4]. FIELD R.D., LAHRMAN D.F., and DAROLIA R., Acta metall. Mater. 39 2951, 1991
- [5]. ASKELAND D. R., "La ciencia e ingeniería de los materiales", Iberoamericana 1994.
- [6]. MARCINKOWSKI M.J., "Ordered Structures" in ASM Handbook Metallography and Microstructures, Vol. 9, pp.681-683.
- [7]. WESTBROOK J.H., Structural intermetallics: their origins, status and future, in Structural Intermetallics, proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics sponsored by The TMS High Temperature Alloys Committee, edited by R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal, 1993, p.9
- [8]. SAUTHOFF G. "Intermetallics" in Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Structure and properties of nonferrous alloys. Volume editor Karl Heinz Matucha, Vol 8, Ed.VCH, 1996. pp 647,648,649.
- [9]. NAKAMURA M, "Elastic Properties" in Intermetallic Compounds. Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds. Chap 1 p,13. Ed. John Wiley & Sons, LTD.
- [10]. ROBINSON M. Peter, "Thermodynamic Properties " in Intermetallic Compounds. Edited by J.H. Westbrook. Ed. Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1967. pp 38-76 (Chap 3)
- [11]. BAKER I. and MUNROE P.R., " Properties of B2 compounds " in High Temperature Aluminides and Intermetallics, Proceedings of the 1989 Symposium on High Temperature Aluminides and Intermetallics, edited by Whang S.H., Liu C.T. Pope D.P. and Stiegler J.O. A Publication of TMS, 1990.
- [12]. SAUTHOFF G. "Intermetallics" in Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Structure and properties of nonferrous alloys. Volume editor Karl Heinz Matucha, Vol 8, Ed.VCH, 1996. pp 1-14.
- [13]. VERHOEVEN JOHN, Fundamentals of physical metallurgy, Ed. John Wiley and Sons, 1975.
- [14]. WESTBROOK J.H., Structural intermetallics: their origins, status and future, in Structural Intermetallics, proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics sponsored by The TMS High Temperature Alloys Committee, edited by R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal, 1993, p. 12.

-
-
- [15]. BARRETT CH. And MASSALSKI T.B., " The structure of metals and alloys" in Structure of Metals, 3rd rev. ed., Pergamon Press, 1993, pp.225.
- [16]. FERRO R. and SACCONI A., " Structure of Intermetallic compounds and phases " in Materials Science and Technology, Structure of Solids Edited By R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, Vol 1, Ed. VCH, 1993 p 125-212.
- [17]. BROWN N., " Lattice Defects " in Intermetallic Compounds, edited by J.H. Westbrook, Wiley, New York, 1967, pp. 269-281.
- [18]. NOVION C.H., " Point defects " in Intermetallic Compounds, Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, Jhon Wiley and Sons, LTD, 2000, pp. 131-153.
- [19]. BEELER J. "Antiphase boundaries and Domains " in Intermetallic Compounds, edited by J.H. Westbrook, Wiley, New York, 1967, pp. 233-168.
- [20]. SUN, Young-Qian, " Structure of Antiphase Boundaries and Domains " in Intermetallic Compounds: Principles, Vol. 1., Edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleisher, 1994 John Wiley and Sons Ltd.
- [21]. KEAR B.H., SIMS C. T., STOLOFF N.S., and WESTBROOK J.H., Ordered Atoms-Structural Application and Physical Metallurgy, Claitor's Publishing, 1970.
- [22]. BEAUCHAMP P., DIRRAS G., " Calculation of antiphase boundaries on {110} planes in a B2 ordered compound by the cluster variation method ", Philosophical Magazine A. 1992, Vol.65, No 2, 477-496.
- [23]. MIRACLE, D.B., Acta metall. Mater. 39, 1457 (1991)
- [24]. BOWMAN, R., NOEBE, R., and DAROLIA, R., in HITEMP Review, NASA Conference Pub. 10039, 47 – 1 (1989).
- [25]. SCHULSON, E., in "High temperature Ordered Intermetallic Alloys-I", Koch, C.C., Liu, C.T., and Stoloff, N.S., eds., Materials Research Soc., Pittsburg (1985) 193-204.
- [26]. MIRACLE D.B., Acta metall. Mater., Vol. 41, No 3, pp. 649-684, 1993.
- [27]. ZALUZEC, N.J., Scripta metall. 8, 1049 (1974).
- [28]. LOUTHAN, M.R. in "Tensile Testing", Edited by Patricia Han, ASM International USA. 3rd edition, (1996) 61-102.
- [29]. POLKIN, I.S. and BORZOV, A. B., Advanced Performance Materials, 2, 99-109 (1995).
- [30]. BALL A.and SMALLMAN R.E., Acta metall. 14, 1349 (1966).

-
-
- [31]. NOEBE R.D., BOWMAN R.R., CULLERS C.L. and RAJ S.V. in High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV. (edited by L. Johnson J.O. Stiegler, and D.P. Pope), MRS Proc., Vol 213, p.589 (1991).
- [32]. WITTENBERGER J.D., RAY R. and JHA S. in High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV. (edited by L. Johnson J.O. Stiegler, and D.P. Pope), MRS Proc., Vol 213, p.589 (1991).
- [33]. BAKER I. and SCHULSON E.M., Metall. Trans. 15A, 1129 (1984).
- [34]. A. BALL and R.E.SMALLMAN, Acta metall. 14, 1349 (1966).
- [35]. TAMURA I, in Martensite.(edited by G.B. Olsons and W.S. Owen) ASM International, Chap. 12, pp.227-240. (1992).
- [36]. CHENG T. Journal of Materials and Science 30(1995) 2877 2887.
- [37]. JIANG Q. and XU H. Acta metall. Mater. Vol 40, No4 pp607-613, 1992.
- [38]. LIU, C.T., Met trans. 4 (1973) 174.
- [39]. POPE, D.P. in "Intermetallic Compounds – Structure and Mechanical Properties", Proc. Of Int'l Symp., JIMIS-6, Sendai, Japan, Japan Institute of Metal (1991) P. 301-309.
- [40]. AOKI, A. And Izumi, O, Nippon Kinzoku Gakkaishi 43 (1979) 1190.
- [41]. GRALA, E.M. in "Mechanical properties of intermetallic compounds" (edited by J.H. Westbrook), p. 358. Wiley, New York, (1960).
- [42]. DAROLIA, R. , J. Metals 43, 44 (1991).
- [43]. BALL A. and R.E.SMALLMAN, Acta metall. 14, 1517 (1966).
- [44]. RACHINGER W.A. and A.H. COTTRELL, Acta metall, 4, 109 (1956).
- [45]. WASILEWSKI R.J., S.R. BUTLER and J.E. HANLON, Trans. AIME 239,1357 (1967).
- [46]. FIELD, R.D., LAHRMAN D.F., and DAROLIA, R., Acta metall. Mater. Vol. 39, No.12, pp. 2961-2969, 1991.
- [47]. STOVER, E.R. and SEYBOLT, A.U., WADC TR 60-184, Part VII (1966).
- [48]. BAKER, I., NAGPAL, P., LIU, F. and MUNROE, P.R. Acta metall. Mater. Vol.39, No.7, pp. 1637-1664, 1991.
- [49]. ASM Handbook Alloys Phase Diagrams. Vol 3, ASM International.

-
-
- [50]. MIRACLE b. and DAROLIA R. "NiAl and it's alloys" in Intermetallic Compounds. Structural Applications of Intermetallic Compounds. Edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer. Chap 3 pp 55. Ed. John Wiley & Sons, LTD.
- [51]. BRADLEY E.F. Superalloys. A technical Guide. Chap 4, p. 53-74, ASM International. Metals Park, OH 44073.
- [52]. LEE, J.H., CHOE, B.H., and KIM, H.M., Mat. Science and Eng., A 152, (1992) 253-257.
- [53]. SAKATA T. YASUDA H.Y., and UMAKOSHI Y., Control of microstructure and orientation distribution in Ni-Al-based (/ ') two phase alloys by thermomechanical processing, Acta Mater. 49 (2001) 4231-4239.
- [54]. GEORGE E.P. and LIU C.T., J. Mater. Res., Vol. 5, 1990, p. 754.
- [55]. GUO, J., HUI, L., CHAO, S., WANG, S. REN, D., XIONG, L. and JIANG, J., Mat. Science and Eng., A 152, (1992), 120-125.
- [56]. CHIBA, A., HANADA, S. and WATANABE, S., Mat. Science and Eng., A 152 (1992) 108-113.
- [57]. AOKI, K., ISHIKAWA, K., MASUMOTO, T. Mat. Science and Eng. A 192/193, (1995), 316-323.
- [58]. MIRACLE D.B., RUSSEL S. and LAW C.C., in High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 133, C.T.Liu, A.I. Taub, N.S. Stoloff, and C.C. Kock, Ed., Materials Research Society, 1989, p. 225 – 230.
- [59]. DAROLIA R., LAHRMAN, FIELD R.D., and FREEMAN A.J., in High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, Materials Research Society Symposia Proceedings, Vol. 133, C.T.Liu, A.I. Taub, N.S. Stoloff, and C.C. Kock, Ed., Materials Research Society, 1989, p. 113 – 118.
- [60]. SAUTHOFF, G., " Mechanical properties of intermetallics at high temperatures" in High temperatures aluminides and Intermetallics, edited by S.H. Whang, C.T. Liu, D.P. Pope and J.O. Stiegler. The Minerals, Metals and Materials Society, 1990.
- [61]. MIRACLE D.B. and DAROLIA R. "NiAl and it's alloys" in Intermetallic Compounds. Structural Applications of Intermetallic Compounds. Edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer. Chap 3 pp 60-65. Ed. John Wiley & Sons, LTD.
- [62]. ISHIDA K., KAINUMA R., UENO N. and NISHIZAWA, Ductility enhancement in NiAl (B2)-Base alloys by microstructural control, Metall. Trans. A, Vol. 22A, 1991, pp. 441-446.
- [63]. BERGMAN H.W and FRITSCH H.U. en Rapidly Solidified Metastable Materials., Materials Research Society Symposia Proceedings, Volume 28. Edited by Kear Bernard H. and Giessen Bill C. North-Holland, 1984, pp 3-13.
- [64]. ASM Handbook vol. 10, "Materials characterization".

- [65]. PETZOW G., Metallographic Etching, American Society for Metals, 1978. p.16.
- [66]. AMELINCKX S, Electron Diffraction and Transmission Electron Microscopy in Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Characterization of Materials, Vol. 2A Volume editor E. Lifshin, Ed.VCH.
- [67]. YACAMÁN M.J., REYES J. Microscopía Electrónica. Una Visión del Microcosmos, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, México.
- [68]. BRADLEY, A.J. and LIPSON, H., Proceedings of the Royal Society of London, Series A, 167 A, 421-438, (1938).
- [69]. CULLITY, B.D., en Elements of x-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 2001.
- [70]. BARRETT CH. And MASSALSKI T.B., " Diffraction of x-rays by crystals" in Structure of Metals, 3rd rev. ed., Pergamon Press, 1993, pp. 80
- [71]. HAROLD P. and LEROY E.A., " Elementary Crystallography " in X-Ray Diffraction Procedures, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2000, pp. 34-38.
- [72]. LORETTO M.H., " Interplanar distances and angles in crystals. Cell volumes. Diffraction group symmetries " in Electron Beam Analysis of Materials, 2nd ed., Chapman & hall, 1994, pp. 238-242.
- [73]. JACOBI H. and ENGELL H.J., Acta met. Vol 19, July 1971 pp 701-711.
- [74]. GARCÍA-GALÁN S., GONZÁLEZ-RIVERA, C., ALVAREZ-FRAGOSO, O. and JUÁREZ-ISLAS J.A., Materials Science and Engineering, A329-331 (2002) 675-679.
- [75]. COOPER M.J., "An investigation of the Ordering of the phases CoAl and NiAl", Philos. Mag., 8, 805-810 (1963).
- [76]. BAKER I. and MUNROE P., "Properties of B2 compounds" in High Temperature Aluminides and Intermetallics, Proceedings of the 1989 Symposium on High Temperature Aluminides and Intermetallics, edited by Whang S.H., Liu C.T. Pope D.P. and Stiegler J.O. A Publication of TMS, 1990. pág.435
- [77]. SMIALEK J.L. and HEHEMANN, R.F., (1973), Met. Trans. 4, 1571-1575
- [78]. FLEMINGS, M.C., "Solidification Processing" in Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Processing of Metals and alloys. Volume editor Robert W. Cahn, Vol 15, Ed.VCH, 1991.
- [79]. KLUG, H. and LEROG, A. in "X-ray Diffraction Procedures", 2nd Ed. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, 1974.
- [80]. DOBATKIN, V.I., ELAGIN V.I. and FEDOROV, V.M., "Structure of rapidly solidified Aluminum Alloys" in Advanced Performance Materials, 1995 Kluwer Academic Publishers, Boston.

-
-
- [81]. FLEMINGS, M.C., "Solidification Processing" , McGraw-Hill in Materials Science and Engineering. Editorial Board Stephen M. Copley, M.E. Shank, Charles A. Wert and Garth L. Wilkes. Pp.148-154.
- [82]. VINEYARD H., "Liquid Metals and Solidification". 1958: Cleveland, O. (ASM)
- [83]. 1997. JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- [84]. KOVAL Y.N. and TITOV P.V. Scripta materialia, vol 39, No 12, pp 1693-1697, 1998.
- [85]. SAPOZHNIKON K., GOLYANDIN S., KUSTOV S., HUMBEEK J. and DE BATISTA, Acta mater. 48(2000), pp 1141-1151.
- [86]. SAPOZHNIKON K., GOLYANDIN S., KUSTOV S., HUMBEEK J., DE BATIST and SCHALLER R., Scripta mater. 47(2002), pp 459-465.
- [87]. PICORNELL, C., PONS, J., CESARI, E., Acta mater., 49 (2001) 4221-4230.
- [88]. CHEN, C.H., LIU, T.F., Scripta mater., 47, (2002), 515-520.
- [89]. MORRIS, M.A., Acta metall. Mater., Vol. 40, No 7, pp. 1573-1586, 1992.
- [90]. NAGPAL. P. BAKER, I. LIU F. and MUNROE P.R.: in High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV , (ed. L. Johnson et al.), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1991, 213, 533-538.
- [91]. HAHN K.H. and VEDULA K. Scripta Metall., 1989, 23, 7-12.
- [92]. GRAHAM R.B., ME thesis, Dartmouth College, Hanover, NH. 1984.
- [93]. LAUTENSCHLAGER E.P., KIEWIT D.A. and BRITTAIN J.E.: Trans AIME, 1965, 233, 1297-1302.
- [94]. PASCOE R.T. and NEWHEY C.W.A.: Met.Sci.J., 1968, 2, 138-143.
- [95]. ISHIDA, K. KAINUMA, R. UENO, N. and NISHIZAWA, T. , Met. Trans. A, 1991, 22A, pp. 441-446.
- [96]. CHIBA, A., HANADA, S. and WATANABE, S., Mat. Sci. and Eng., A152 (1992) 108-113.
- [97]. ENOMOTO, M. and HARADA, H., Metall. Trans. A, 20 (1989) 649.
- [98]. R. W. CAHN in Processing of metals and alloys, Materials Science and Technology, A comprehensive Treatment, Vol 15, R.W. Cahn, P, Haasen, and E.J. Kramer, ed., VCH Publishers, New York, 1991, p.19.

- [99]. JENKINS, R. and SNYDER R. L. "Introduction to X-Ray powder diffractometry" in Chemical analysis, a series of monographs on analytical chemistry and its applications, Vol. 138. Editor J. D. Winefordner, A Wiley-Interscience Publication. 1996.
- [100]. TORRES, V. GABRIEL, *Ciencia*, (1982) 33, 135-144.
- [101]. Martensite, fundamentals and technology, edited by E. R. Petty, Ed. Longman. 1970.
- [102]. NISHIYAMA, Zenji. In Martensitic transformation. Academic Press. 1978.
- [103]. Martensite. A tribute to Morris Cohen. Edited by G.B. Olson and W. S. Owen. ASM International. 1992.
- [104]. KERLINS.V. *Modes of fracture* in Metals Handbook, Ninth Edition Vol. 12. Fractography. ASM International. 1987.
- [105]. MUTO, S. and SCHRYVERS, D. *Journal of alloys and compounds*, 199 (1993) 1-6.
- [106]. REYES-GASGA, J. and GARCÍA-GARCÍA, R. *Radiation physics and chemistry*, 64 (2002), 359-367.
- [107]. CASTAGNA, A. and STOLOFF, N.S., *Mat. Sci. and Eng.*, A192/193 (1995) 399-406
- [108]. GEORGE, E.P. LIU, C.T., LIN, H. and POPE, D.P. *Mat. Sci. and Eng.*, A192/193 (1995) 277-288.
- [109]. VASILEV, A. FIRSTOV, S. and KOVALA, A. *Cleavage mechanism nucleation and fracture toughness* in Recent Advances in Fracture. Edited by R.K. Mahidhara, A.B. Geltmacher, P. Matic and K. Sadananda. The Minerals, Metals and Materials Society, 1997.
- [110]. Consulta privada con el Dr. José Reyes Gasga, especialista en microscopía electrónica de transmisión e imágenes. IFUNAM, UNAM. Marzo de 2004
- [111]. Consulta privada con el Físico Luis Rendón, especialista en microscopía electrónica de transmisión, IFUNAM, UNAM. Marzo de 2004
- [112]. Consulta privada con el Dr. Octavio Alvarez Fragoso, especialista en Física atómica y molecular, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Marzo de 2004
- [113]. Consulta privada con el Dr. Horacio Martínez, especialista en Física atómica y molecular, Centro de Ciencias Físicas, UNAM. Marzo de 2004