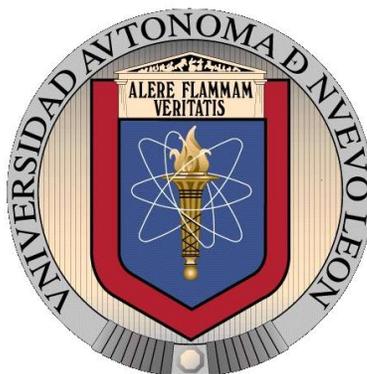


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



EVALUACIÓN MICROSTRUCTURAL DE SUPERALEACIÓN ATI 718
PLUS® SOMETIDA A DIFERENTES PROCESOS TERMOMECAÑICOS

POR

NÉSTOR OMAR VILLALÓN JUÁREZ

Como requisito parcial para obtener el
Grado de MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA con la Especialidad en Materiales

Septiembre, 2011



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FIME

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL DE SUPERALEACIÓN ATI 718 PLUS ® SOMETIDA A DIFERENTES PROCESOS TERMOMECAÑICOS” realizada por el Néstor Omar Villalón Juárez, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con la Especialidad en Materiales.

Comité de tesis

Asesor

Dr. Rafael Colás Ortiz

Asesor

Dr. Octavio Covarrubias Alvarado

Revisor

Dr. Víctor Páramo

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme licencia de vida, encaminarme por un sendero de trabajo y una atmósfera de bienestar.

Gracias a mis padres, por su apoyo incondicional en el estudio de la maestría. A mi hermano Luis por el apoyo en la medición de gamma prima para el análisis de repetitividad y reproducibilidad. Gracias a Marisol por acompañarme en mis estudios.

Al Dr. Octavio Covarrubias por darme la oportunidad de trabajar en este proyecto, la facilidad de información y material con la empresa Frisa Aerospace, su apoyo en la realización de tesis y ser guía en el desarrollo de mi profesión.

Al Dr. Rafael Colás por la tutoría, patrocinio de material y su contribución de gran experiencia para la ejecución de la tesis.

Mi gratitud al Dr. Domingo García por su confianza en la capacitación y uso del microscopio electrónico de barrido del CIIDIT.

A las doctoras Patricia Zambrano y María Lara por facilitar herramientas y productos para el desarrollo de la tesis.

Al Dr. Erin McDevitt de la empresa ATI por el apoyo en la interpretación de fases.

Gracias a todos los maestros del posgrado de materiales de FIME que contribuyeron en mi desarrollo académico. A mis compañeros de maestría que convivieron conmigo, su compañía hizo un gozo la maestría.

Por último al CONACYT por la beca otorgada para mis estudios de posgrado.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
CAPÍTULO 2. SUPERALEACIONES	6
2.1 Introducción.....	6
2.2 Formas	7
2.3 Estructuras cristalinas.....	9
2.4 Fases	10
2.4.1 Matriz gamma	10
2.4.2 Gamma prima.....	11
2.4.3 Gamma segunda prima.....	11
2.4.4 Delta	13
2.5 Grupos	13
2.5.1 Hierro-níquel	13
2.5.2 Base níquel.....	14
2.5.3 Base cobalto	14
2.6 Proceso de fabricación en superaleaciones forjadas.....	15
2.6.1 Proceso EAF/AOD.....	16
2.6.2 Proceso VIM	17
2.6.3 Proceso VAR.....	17
2.6.4 Proceso ESR.....	18
2.6.5 Conversión de lingote a palanquilla.....	19
2.6.6 Forjado	20
2.6.7 Tratamiento térmico.....	21
2.7 Aleación ATI 718 PLUS ®	21

2.7.1 Desarrollo de la aleación ATI 718 PLUS ®	21
2.7.2 Química	22
2.7.3 Precipitados	22
2.7.4 Tratamiento térmico	23
CAPÍTULO 3. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO	24
3.1 Introducción.....	24
3.2 Endurecimiento por deformación	25
3.3 Endurecimiento por solución sólida	27
3.4 Endurecimiento por tamaño de grano	31
3.5 Endurecimiento por precipitación	32
CAPÍTULO 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y	37
EVALUACIÓN	37
4.1 Introducción.....	37
4.2 Técnicas de caracterización.....	37
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido	37
4.2.2 Análisis térmico diferencial	41
4.3 Técnicas de evaluación.....	42
4.3.1 Pruebas de hipótesis para dos muestras	43
4.3.1.1 Prueba de Normalidad.....	44
4.3.1.2 Prueba Z	45
4.3.1.3 Prueba F	46
4.3.2 Análisis de varianza	47
4.3.2.1 ANOVA de dos factores	49
4.3.3 Medición de repetitividad y reproducibilidad	51
CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA	53
5.1 Introducción.....	53
5.2 Proceso de fabricación y muestreo	54
5.3 Preparación de la muestra.....	56
5.3.1 Montaje, desbaste y pulido.....	56
5.3.2 Ataque electrolítico	56
5.3.2.1. Relaciones de corriente	57

5.3.2.2. Preparación de la muestra para cerrar el circuito eléctrico	58
5.3.2.3 Reproducibilidad y repetitividad del ataque	59
5.3.2.4. Procedimiento	60
5.4 Determinación de la densidad numérica de γ'	61
5.4.1. Diámetro de la partícula	63
5.4.2. Análisis de imagen	63
5.4.3 Repetitividad del ataque electrolítico	63
5.5 Probabilidad de la fase δ	64
5.6 ATD.....	65
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
6.1 Introducción.....	66
6.2 Repetitividad del ataque electrolítico	69
6.2.1 Prueba estadística Z.....	73
6.2.2 Prueba estadística F.....	73
6.3 Repetitividad y reproducibilidad del método manual para el conteo de γ'	74
6.3.1 Prueba de normalidad.....	76
6.3.2 Análisis de repetitividad y reproducibilidad	76
6.4 Diámetro promedio de γ'	78
6.5 Densidad numérica de γ'	80
6.6 Probabilidad de la fase δ	83
6.7 ATD.....	85
6.8 Síntesis de resultados.....	86
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.....	90
7.1 Sugerencias para futuros trabajos	91
REFERENCIAS	92
APÉNDICES.....	95
APÉNDICE A. IMÁGENES DE LA MEDICIÓN DEL DIÁMETRO EN γ'	96
APÉNDICE B. IMÁGENES PARA DETERMINAR LA DENSIDAD NUMÉRICA DE γ'	100
APÉNDICE C. IMÁGENES PARA DETERMINAR LA PROBABILIDAD DE δ	112

LISTA DE TABLAS

TABLA 2.1. ELEMENTOS DE ALEACIÓN Y SU EFECTO EN SUPERALEACIONES [1].....	15
TABLA 2.2. COMPARACIÓN EN LA QUÍMICA DE IN718, 718PLUS Y WASPALOY	22
TABLA 4.1. TIPOS DE ERROR.....	44
TABLA 4.2. PRUEBA ESTADÍSTICA DE NORMALIDAD	45
TABLA 4.3. PRUEBA ESTADÍSTICA Z	46
TABLA 4.4. PRUEBA ESTADÍSTICA F.....	47
TABLA 4.5. PRUEBA ESTADÍSTICA F PARA COMPARAR k MEDIAS DE LA MUESTRA.....	48
TABLA 4.6. ANOVA PARA k MUESTRAS ALEATORIAS INDEPENDIENTES	49
TABLA 4.7. PRUEBA ESTADÍSTICA PARA UN EXPERIMENTO DE DOS FACTORES	50
TABLA 4.8. ANOVA PARA r RÉPLICAS DE UN EXPERIMENTO DE FACTORES A CON a NIVELES Y B CON b NIVELES	51
TABLA 5.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA EN PALANQUILLA DE ATI 718PLUS	54
TABLA 5.2. REACTIVOS USADOS PARA REVELAR γ' y δ [26].....	57
TABLA 5.3. MATRIZ DE PRUEBAS PARA ENCONTRAR UN ATAQUE ÓPTIMO	60
TABLA 6.1. NOMENCLATURA DESIGNADA A LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS	66
TABLA 6.2. MEDICIÓN EN DOS ATAQUES DE LA MISMA MUESTRA	72
TABLA 6.3. MEDICIÓN PARA EL ANÁLISIS DE R&R.....	75

TABLA 6.4. ANOVA PARA 3 RÉPLICAS DE UN EXPERIMENTO DE FACTORES A (OPERADOR) CON 2 NIVELES Y B (IMAGEN) CON 25 NIVELES	77
TABLA 6.5. R&R Y PORCENTAJE DE CONTRIBUCIÓN	78
TABLA 6.6. DIÁMETRO DE γ'	80
TABLA 6.7. MEDICIÓN DE DENSIDAD NUMÉRICA DE γ' PARA EL TT1	81
TABLA 6.8. MEDICIÓN DE DENSIDAD NUMÉRICA DE γ' PARA EL TT3	81
TABLA 6.9. MEDICIÓN DE DENSIDAD NUMÉRICA DE γ' PARA EL TT2	82
TABLA 6.10. RESUMEN DE RESULTADOS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ilustración de material usado en motor Trent 800 [2]. (Cortesía de Rolls-Royce)	7
Figura 2.2. Estructuras cristalinas [1].	9
Figura 2.3. Partícula a) coherente, b) semi-coherente, c) orientaciones cristalinas diferentes, d) estructuras cristalinas diferentes [10].....	10
Figura 2.4. Estructura $L1_2$ de γ' [2].	11
Figura 2.5. Efecto de la fracción volumétrica de γ' en el ensayo de esfuerzo a la ruptura [11].....	12
Figura 2.6. Celda unitaria de γ'' [2].	12
Figura 2.7. Estructura ortorrómbica $D0_a$ de fase δ [13].	13
Figura 2.8. Esquema del horno de arco eléctrico [1].	16
Figura 2.9. Esquema del proceso VIM [1].	17
Figura 2.10. Esquema del proceso VAR [1].	18
Figura 2.11. Esquema del proceso ESR [1].	19
Figura 2.12. Sección transversal en diferentes pasos de deformación en conversión a palanquilla [14].	20
Figura 2.13. Esquema de proceso de forjado, a) cilindro sin deformar, b) prensado y c) perforado.	20
Figura 2.14. Esquema del proceso de laminado, a) inicio, b) fin.....	21
Figura 2.15. Diagrama TTT de aleación 718Plus [16].....	23
Figura 3.1. Fuente de Frank-Read, a) dislocación, b) se mueve la dislocación formando un arco, c) se forma un bucle y d) se forma una nueva dislocación [3].....	25
Figura 3.2. Efecto de trabajo en frío y recocido. a) Trabajado en frío, b) después de recuperación, c) después de recristalización y d) crecimiento de grano [3].	26

Figura 3.3. Esquema de deformación en caliente.	27
Figura 3.4. Representación de un límite de reflejo de fase.	30
Figura 3.5. a) Línea recta de dislocación en solución sólida, b) línea de dislocación flexible [18].	31
Figura 3.6. Esquema del tiempo de envejecido con el esfuerzo de cedencia.....	33
Figura 3.7. a) Partículas de γ' cortadas con tamaño de 140nm en Nimonic 105 (UNS N07105) [2], b) esquema de corte de partícula [18].	34
Figura 3.8. Esquema del corte de γ' , el área en color gris representa el APB.....	35
Figura 3.9. Representación por etapas del mecanismo de endurecimiento por dispersión de Orowan [18].	36
Figura 4.1. Representación de componentes en el MEB.	38
Figura 4.2. Ejemplo de transformaciones que se pueden presentar en un ATD.	41
Figura 4.3. Gráfica de la distribución normal [21].....	43
Figura 4.4. Región de rechazo en A_α^2 y $A_{\alpha/2}^2$	45
Figura 4.5. Región de rechazo en Z_α y $Z_{\alpha/2}$	46
Figura 4.6. Región de rechazo a) prueba de una cola F_α y b) prueba de dos colas $F_{\alpha/2}$...	47
Figura 5.1. Esquema de fabricación y tratamiento térmico en forja de ATI 718Plus.....	55
Figura 5.2. Obtención de la muestra para el análisis microestructural	55
Figura 5.3. Esquema del arreglo para el ataque electrolítico	57
Figura 5.4. Gráfica de voltaje-corriente en la interacción electroquímica, se indican las regiones de ataque y pulido [25]	58
Figura 5.5. Adaptación para cerrar el circuito eléctrico.....	59
Figura 5.6 Red de intersecciones para determinar δ	64
6.1. Tamaño de grano, requerimiento mínimo por AMS 5441 y AMS 5442 (línea punteada).....	67
Figura 6.2. Ensayo de tensión, requerimientos mínimos por AMS 5441 y AMS 5442 (líneas punteadas).....	67
Figura 6.3. Ensayo de tensión a 704°C, requerimientos mínimos por AMS 5441 y AMS 5442 (líneas punteadas).....	68
Figura 6.4. Tiempo de ruptura en ensayo de esfuerzo a la ruptura, requerimiento mínimo por AMS 5441 y AMS 5442 (línea punteada)	68

Figura 6.5. Imagen seccionada en cuadros de 5 x 5 μm , se observa la fase gamma prima y delta	70
Figura 6.6. Extracción de imagen para la medición de γ'	71
Figura 6.7. Ejemplo del conteo de γ' , se observa un total de 92 fases independientes de γ' en una sección de $25\mu\text{m}^2$	71
Figura 6.8. Imagen usada para el análisis de R&R con el método de conteo manual	74
Figura 6.9. Ejemplo de medición del diámetro de γ'	79
Figura 6.10. Ejemplo de mallado para determinar la probabilidad de δ	84
Figura 6.11. Resultados del calorímetro diferencial de barrido.	85
Figura 6.12. Comparación del comportamiento de la densidad numérica de γ' , a), y el esfuerzo de cedencia en ensayo de tensión a 704°C , b).....	87
Figura 6.13. Comparación del comportamiento de la densidad numérica de γ' , a), y el tiempo de ruptura a 621MPa y 704°C , b).	87
Figura 6.14. Comparación del comportamiento de la fracción de puntos en la fase δ , a), y el tamaño de grano promedio, b).....	87
Figura A1. Diámetro de γ' en TT1	96
Figura A2. Diámetro de γ' en TT1	97
Figura A3. Diámetro de γ' en TT2	97
Figura A4. Diámetro de γ' en TT2	98
Figura A5. Diámetro de γ' en TT3	99
Figura B1. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes) ..	100
Figura B2. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes) ..	101
Figura B3. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes) ..	102
Figura B4. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-1 ^{er} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)	103

Figura B5. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-1 ^{er} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)	104
Figura B6. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-2 ^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)	105
Figura B7. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-2 ^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)	106
Figura B8. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-2 ^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)	107
Figura B9. Se observa partículas de γ' en TT2-2 ^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)	108
Figura B10. Se observa partículas de γ' en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes) ..	108
Figura B11. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)	109
Figura B12. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)	110
Figura B13. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)	111
Figura C1. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 2500X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)	112
Figura C2. Se observa partículas de γ' y δ en TT2, condiciones de imagen 2500X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)	113

Figura C3. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 2500X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)113

RESUMEN

El trabajo presente busca entender el efecto de precipitados del tipo γ' y δ en las propiedades mecánicas de la aleación ATI 718 PLUS ®, la aleación evaluada fue sometida a un proceso de forjado y distintos tratamientos térmicos, con la finalidad de asegurar el cumplimiento de las propiedades mecánicas requeridas para esta aleación. Entre las varias partes que se fabrican con ella se destaca la de sello para motor aeronáutico.

Se llevó a cabo la caracterización de la aleación ATI718 PLUS ® que fue sometida a un proceso de forjado sin costura y tres tratamientos térmicos diferentes, su principal variación fue la temperatura de solubilizado a 950°C, 980°C 1010°C. Se determinó la densidad numérica de γ' validado a través de métodos estadísticos, como la prueba Z, repetitividad y reproducibilidad por el método de análisis de varianza. Se midió el diámetro de γ' . Por medio de la determinación de probabilidad de puntos se obtuvo la variación de fase δ . Se corrobora la presencia de las fases antes mencionadas por medio de un análisis térmico diferencial. Es realizada la comparación de las pruebas mecánicas efectuadas en trabajos previos con respecto a la distribución de fases.

Por medio del análisis estadístico se sustentan los datos de densidad numérica de γ' con probabilidades de certeza del 95% en la mayoría de los casos. Se observa una tendencia en la densidad numérica con respecto al ensayo de esfuerzo a la ruptura. No hay evidencia que el diámetro de partícula tenga un patrón entre tratamientos térmicos. La probabilidad de fase presenta una relación a la inversa con respecto al tamaño de grano. Los resultados de análisis térmico diferencial y propiedades mecánicas son reflejo de la distribución y cantidad de precipitados presentes en la aleación.

El tratamiento térmico de solubilizado por debajo de δ solvus permite el crecimiento de la fase δ en las fronteras de grano. El crecimiento de fase δ en las fronteras de grano limita el crecimiento de tamaño de grano. Con una presencia mayor de fase δ aumenta la concentración de γ' y favorece los requerimientos de las propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

Los diseñadores han requerido de materiales con una resistencia mecánica adecuada para poder adaptarlos y usarlos en la vida diaria. La industria de las superaleaciones nació en la segunda guerra mundial, los motores de reacción fueron el motivante en el desarrollo de materiales que resistieran temperaturas elevadas, al mismo tiempo se buscaba que resistieran cargas cíclicas por periodos de tiempo largos [1].

Las superaleaciones se destacan por soportar cargas y ambientes corrosivos a temperaturas arriba 0.6 de su temperatura de fusión [2]. Las aleaciones que destacan por tener estos atributos son materiales base níquel, hierro-níquel y cobalto. La razón principal de sus propiedades es la combinación de imperfecciones en su estructura cristalina.

Las imperfecciones atómicas se dividen en defectos puntuales, lineales y superficiales. Las dislocaciones son imperfecciones lineales, se introducen en el cristal durante la solidificación y se incrementan cuando el material se deforma permanentemente. Sirven especialmente para explicar la deformación y el endurecimiento de los metales. Las dislocaciones proporcionan un mecanismo para la deformación plástica, que es el efecto acumulado del movimiento de muchas dislocaciones cuando se aplica una carga. Entonces el proceso de deslizamiento, causado por dislocaciones, tiene gran importancia para entender el comportamiento mecánico de las superaleaciones [3]. Todo defecto en un cristal aumenta la energía interna en la zona

donde se ubica la imperfección. Si una dislocación se encuentra con una zona de alta energía requerirá mayor esfuerzo para desplazarse en esa zona [3].

Los granos son defectos superficiales, al reducir el tamaño de grano se aumenta la superficie de límites de grano, en consecuencia las dislocaciones tendrán muchos obstáculos para su movimiento y de esa forma la resistencia del material aumenta [3]. γ' , γ'' y δ , son precipitados que en las condiciones adecuadas aumentan las propiedades mecánicas y son considerados como barreras de dislocaciones, en especial γ' que es estable y continúa obstaculizando las dislocaciones a temperaturas elevadas.

Los anillos que dan soporte mecánico a la turbina en un motor de reacción son fabricados a partir de superaleaciones por procesos de forjado. Desde los años 1940s hay aleaciones que cubren satisfactoriamente los requerimientos de discos para el compresor y turbina de alta presión, tal es el caso del Waspaloy (UNS N07001) que fue desarrollado por Pratt & Whitney. Waspaloy es un material comúnmente usado en aplicaciones que requieren buena resistencia a temperaturas mayores de 650°C [4]. El proceso de forjado del Waspaloy es poco tolerante en comparación a la ductilidad que proporciona el Inconel 718 (UNS N07718), desarrollado por INCO y patentado en 1964, esta última es la aleación base níquel más usada, entre un 55 y 70% para motores de reacción [4]. Sin embargo el Waspaloy puede resistir temperaturas más elevadas que el IN718, ya que su principal fase endurecedora γ'' crece rápidamente y se descompone parcialmente formando δ en el rango de temperaturas de 650 a 760°C [4].

En 1997 la empresa ATI Allvac inició el desarrollo de una nueva aleación, capaz de operar en forma adecuada a temperaturas de 704°C y con una mejor maleabilidad que otras superaleaciones, la anterior investigación resultó en la aleación ATI 718Plus® (UNS N07818). La estabilidad que presenta γ' a elevadas temperaturas es la principal razón de su estabilidad térmica [4]. Kennedy y coautores realizaron en el año 2003 una comparación de las propiedades mecánicas en forjas de IN718, Waspaloy y 718Plus [5].

La aleación 718Plus ha sido aceptada y está en la mira del mercado mundial. En Mayo del 2010 se anunció que la empresa Allegheny Technologies Incorporated (ATI) firmó un acuerdo de suministro a largo plazo con la empresa GE Aviation, unidad operativa de General Electric, para el suministro de la aleación 718Plus. La aleación fue aprobada por GE Aviation para su uso en motores de reacción [6].

En México diferentes instituciones y empresas buscan el desarrollo científico y tecnológico, con el fin dar un servicio de calidad, aumentar el volumen de producción y fomentar el desarrollo del país. Con los antecedentes técnicos y comerciales de la aleación 718Plus, empresas como Frisa Aerospace buscan el desarrollo en su proceso de producción, propiedades mecánicas y su entendimiento microestructural.

Covarrubias desarrolló la ventana de proceso de forjado para la producción exitosa del 718Plus en Frisa Aerospace, usó temperaturas de forjado entre 1000 y 1060°C, utilizó temperaturas de 950°C-980°C-1010°C entre 1 y 2 horas en el tratamiento térmico de solución enfriado en aire. Además se dio un envejecido por igual de 788°C por 8 horas enfriado en el horno hasta 704°C, más 8 horas a 704°C enfriado en aire [7].

La caracterización microestructural de este material permitirá comprender sus propiedades metalúrgicas para su aplicación. Se sabe que su principal fase endurecedora es γ' y que su porcentaje en peso se encuentra entre 19.7 y 23.2, dependiendo de la cantidad de delta [8], no obstante poco se ha dicho de su distribución en el grano.

El **objetivo** es observar el efecto de las fases γ' y δ , a diferentes procesos termomecánicos. Para continuar con la aportación de como γ' afecta el endurecimiento de un producto forjado, en especial de la aleación 718Plus, y el entendimiento microestructural se plantea la siguiente **hipótesis**: la densidad y tamaño de precipitados modifican las propiedades metalúrgicas de la superaleación ATI 718 PLUS ®. Estos precipitados son consecuencia del procesamiento termomecánico de la aleación.

CAPÍTULO 2

SUPERALEACIONES

2.1 Introducción

Los diseñadores han necesitado de materiales más fuertes, resistentes a la corrosión para aplicaciones a elevada temperatura. En la segunda y tercera década del siglo XX los aceros inoxidable sirvieron como punto de partida para la satisfacción de requerimientos ingenieriles a elevada temperatura. Rápido se encontraron limitaciones en sus capacidades de resistencia.

Al llegar la segunda guerra mundial, las turbinas de gas se convirtieron en un motivante para la invención y adaptación de aleaciones. La industria de las superaleaciones emergió con aleaciones de cobalto usadas en herramientas para dentistas, estas fueron acopladas en motores de aeronaves para satisfacer requerimientos de resistencia a elevadas temperaturas [1].

¿Cuáles son las características deseables de una superaleación? La primera es la habilidad de soportar cargas a temperaturas de trabajo superiores a 0.6 de su temperatura de fusión (T_f). El níquel puede operar a $0.75 T_f$ ($(1000^{\circ}\text{C}+273\text{K}) / (1455^{\circ}\text{C}+273\text{K})$), pero también el movimiento glaciario a -10°C da una temperatura de trabajo con respecto a la de fusión de $0.96 T_f$ ($263\text{K}/273\text{K}$). La segunda característica es su resistencia a la degradación mecánica por periodos de tiempo largos. Para la aplicación en altas

temperaturas la deformación irre recuperable en un periodo de tiempo es conocido como termofluencia [2], la resistencia a la ruptura, mide el tiempo hasta que ocurre la ruptura y es un buen parámetro para evaluar esta característica. La tercera es la tolerancia de operación en ambientes rigurosos, por ejemplo ambientes corrosivos.

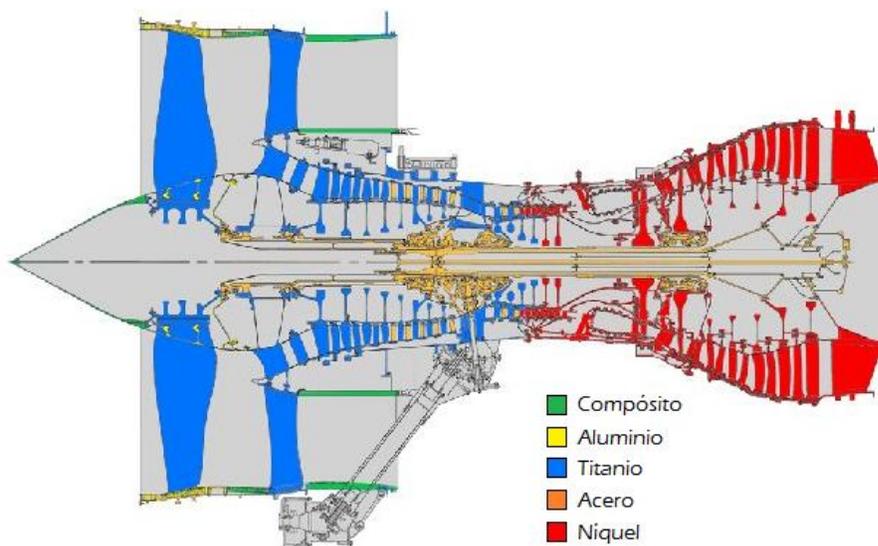


Figura 2.1. Ilustración de material usado en motor Trent 800 [2]. (Cortesía de Rolls-Royce)

Algunos ejemplos de sus aplicaciones son turbinas fijas para generación de energía, turbinas para uso aeroespacial, Figura 2.1, uso en ambientes salinos como partes de estructuras para la extracción de petróleo, submarinos, prótesis, etcétera.

2.2 Formas

La microestructura es el factor más importante al definir las propiedades mecánicas de las superaleaciones. Las superaleaciones están disponibles principalmente en sus condiciones de vaciado o trabajadas mecánicamente.

Superaleaciones *vaciadas* (Cast): Son aquellas que se obtienen al solidificar el material fundido como los lingotes o productos que se aproximan a la forma final deseada. Generalmente los lingotes son empleados para refusión o procesamiento mecánico (ej. forjas). Las piezas vaciadas generalmente se encuentran en las zonas calientes de turbinas (ej. álabes). Son intrínsecamente más fuertes que las forjas a elevadas temperaturas [1].

El tamaño de grano grueso en una fundición policristalina favorece la resistencia a elevadas temperaturas en comparación al grano fino de las forjas. La mayor resistencia en termofluencia puede lograrse en aleaciones base níquel para aplicaciones en altas temperaturas.

Las aleaciones vaciadas son consideradas para *aplicaciones a elevadas temperaturas* mayores a 760°C. Perfiles alares en turbinas de gas trabajan en éste rango de temperaturas. Aplicaciones más demandantes como la turbina de alta presión requieren de aleaciones monocristalinas solidificadas direccionalmente.

Superaleaciones *trabajadas mecánicamente*: comúnmente se aproximan en forma intermedia a la deseada, en algunas ocasiones se finaliza con un laminado para lograr la forma deseada, los productos incluyen barras, hojas, alambre y anillos.

Generalmente las aleaciones trabajadas mecánicamente empiezan a partir de palanquillas (billets), después son deformadas y recalentadas varias veces para llegar a su geometría deseada. Estas son más homogéneas que las superaleaciones vaciadas, ya que las fundiciones usualmente presentan segregaciones causadas por el proceso de solidificación, y exhiben mayor ductilidad.

Las forjas son productos trabajados mecánicamente, tienen ventaja en ductilidad y se pueden producir piezas grandes, como los anillos para generadores de energía eólica. Además, el grano fino en su estructura favorece los esfuerzos de cedencia y la resistencia a los procesos de fatiga a bajos ciclos [1]. Aleaciones trabajadas

mecánicamente se consideran para *aplicaciones a temperaturas intermedias* en el rango de los 540°C a 760°C.

2.3 Estructuras cristalinas

Las superaleaciones pueden clasificarse en tres grupos níquel, hierro-níquel y cobalto. Las hierro-níquel son más fáciles de forjar que las base níquel, las aleaciones de cobalto no contienden con las anteriores debido a que su baja resistencia no se acerca a los requerimientos para su aplicación en discos de turbinas.

Las estructuras esféricas cúbica centrada en las caras (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y hexagonal compacta (HCP), cubren la mayoría de estructuras cristalinas en metales. Si a la lista se agrega la tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) las superaleaciones son cubiertas en buena forma, Figura 2.2.

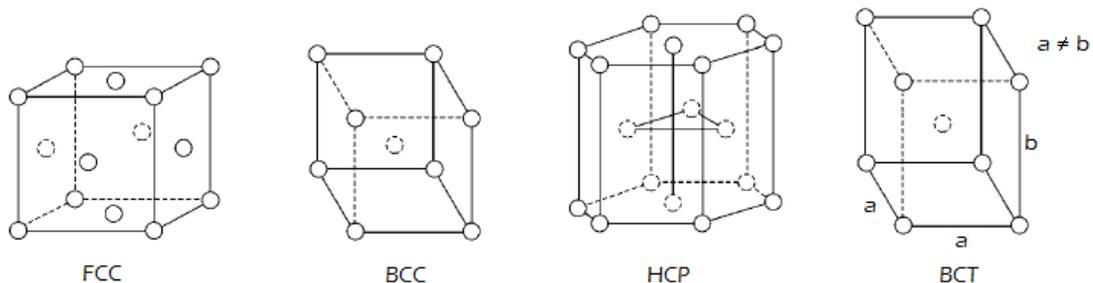


Figura 2.2. Estructuras cristalinas [1].

Sin embargo existen otras estructuras cristalinas complejas como la fase delta (δ) o sigma (σ). Cuando hay más de un elemento presente, pueden formarse fases como delta y gamma prima (γ'), dependiendo de la estructura de las fases, la interfase puede adoptar diferente estructura. Si la estructura cristalina y la orientación del cristal son idénticas y las redes no difieren mucho entre sí, la partícula de la segunda fase será

coherente, tal es el caso de γ' [9, 10]. Si la orientación es idéntica pero la red difiere se llama semi-coherente, Figura 2.3.

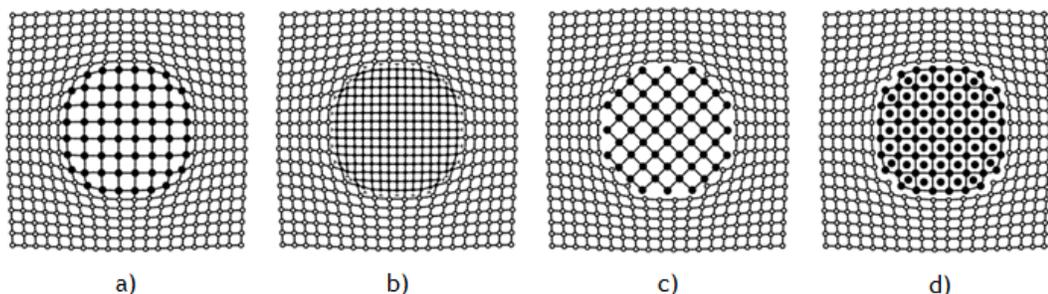


Figura 2.3. Partícula a) coherente, b) semi-coherente, c) orientaciones cristalinas diferentes, d) estructuras cristalinas diferentes [10].

2.4 Fases

Las superaleaciones consisten de una matriz FCC llamada gamma (γ) más una variedad de segundas fases. Las segundas fases son de gran utilidad para controlar las propiedades. Los carburos MC, $M_{23}C_6$, M_6C y M_7C_5 , son FCC y se presentan en casi todo tipo de superaleaciones. Los compuestos intermetálicos en aleaciones base níquel y hierro-níquel son gamma prima (γ') FCC $Ni_3(Al, Ti)$, gamma segunda prima (γ'') BCT Ni_3Nb , eta (η) HCP Ni_3Ti y delta (δ) ortorrómbica Ni_3Nb [1]. Las superaleaciones derivan su resistencia principalmente por precipitados y endurecedores en solución sólida.

2.4.1 Matriz gamma

La matriz ha probado ser útil y durable como matriz de superaleación. Uno de sus atributos es que el níquel está libre de transformaciones alotrópicas que pueden llegar a desestabilizar la estructura y propiedades, en contraste al hierro, cobalto y

titanio. Además es tolerante a gran cantidad de elementos para solución sólida y precipitación [11].

2.4.2 Gamma prima

La fase γ' ha probado ser un efectivo agente endurecedor, entre sus atributos clave está la tendencia natural a precipitar rápidamente por nucleación en la matriz de níquel y reportar nanoestructuras de 12 a 300 nm. Tiene una estructura ordenada tipo $L1_2$, Figura 2.4, permitiendo el endurecimiento por “límite de reflejo de fase” (anti-phase boundary, APB) durante el movimiento de dislocaciones.

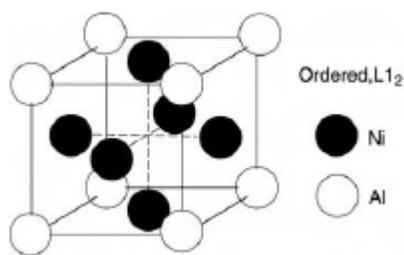


Figura 2.4. Estructura $L1_2$ de γ' [2].

La coherencia con la matriz gamma permite el endurecimiento por lazos (looping) de dislocaciones durante temperaturas de servicio intermedias. Ofrece un amplio rango de fracciones volumétricas que van de 3% a 65% [11]. Prácticamente la resistencia a la termofluencia es proporcional al porcentaje en volumen en rangos de temperatura de 700°C a 980°C, Figura 2.5. Gamma prima experimenta tres mecanismos de endurecimiento por dislocación: corte, lazos alrededor de γ' , y trepado (climb), lo anterior se profundizará en el CAPÍTULO 3.

2.4.3 Gamma segunda prima

A finales de los años 1950s, Eiselstein introdujo una nueva fase endurecedora que hacía equipo con γ' . El alto contenido de niobio en la aleación Inconel 718 generó γ'' . Difiere

de γ' en los siguientes aspectos: su estructura cristalina es $D0_{22}$, tetragonal centrada en el cuerpo en lugar de FCC, Figura 2.6, precipita a un ritmo más lento, permitiendo mejor maleabilidad, se observa como partículas en forma de disco homogéneamente distribuidas con tamaños de diámetro de $\sim 30\text{nm}$ y grosor de $\sim 5\text{nm}$, por consiguiente provee mayor resistencia que γ' en fracciones volumétricas iguales. Inconel 718 contiene alrededor de 15% γ'' junto con 4% de γ' , sin embargo es menos estable que γ' ya que a temperaturas arriba de 700°C se transforma en δ .

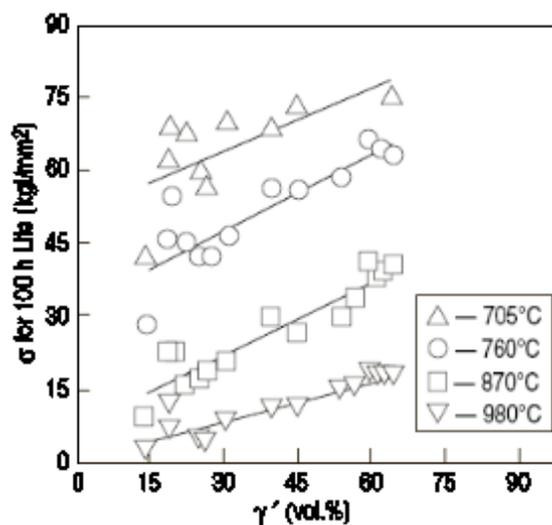


Figura 2.5. Efecto de la fracción volumétrica de γ' en el ensayo de esfuerzo a la ruptura [11].

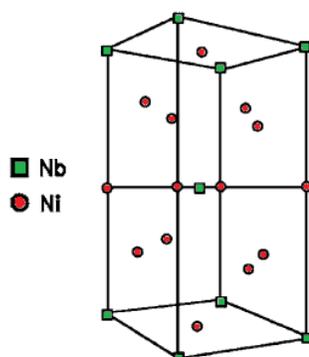


Figura 2.6. Celda unitaria de γ'' [2].

2.4.4 Delta

Termodinámicamente la fase δ es más estable que γ'' [12]. Tiene una composición Ni_3Nb con estructura ortorrómbica ($D0_a$), Figura 2.7. Precipita por nucleación preferentemente en las fronteras de grano, seguido de un crecimiento en forma de placas delgadas que se extienden a través de los granos, aunque la nucleación también puede ser en forma intergranular. En algunas aleaciones su presencia implica pérdida de dureza por la degradación de γ'' , también se asocia con el incremento en la susceptibilidad del agrietamiento en caliente. Sin embargo la fase también tiene efectos positivos, como limitar el crecimiento de grano durante tratamientos de solubilizado. Se ha demostrado que la presencia de δ con la morfología y ubicación apropiada provee resistencia a la fractura en fronteras de grano cuando se somete el material a termofluencia [12].

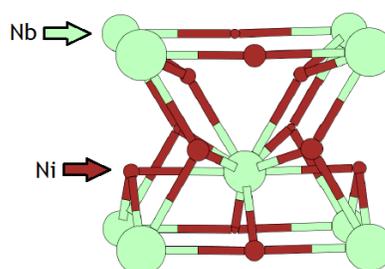


Figura 2.7. Estructura ortorrómbica $D0_a$ de fase δ [13].

2.5 Grupos

2.5.1 Hierro-níquel

La clase más importante de superaleaciones hierro-níquel son las endurecidas por precipitación. A-286 (UNS S66286), V-57 (UNS K66545) o Incoloy 901 (UNS N09901) son ejemplo de aleaciones endurecidas por gamma prima. Otras superaleaciones hierro-

níquel consisten en modificaciones de acero inoxidable endurecido por solución sólida, como la 19-9DL (UNS K63198) o Incoloy 800H (UNS N08810). Este grupo de aleaciones invariablemente son trabajadas mecánicamente [1].

2.5.2 Base níquel

Aunque hay aleaciones base níquel endurecidas por solución sólida, las más importantes son aquellas endurecidas por precipitación sobre la matriz FCC. Las aleaciones con adiciones de titanio y aluminio serán endurecidas por γ' . Dichas aleaciones son típicamente forjas como Waspaloy y ATI 718 PLUS o fabricadas por procesos de vaciado como el IN-713 (N07713). Las aleaciones con niobio endurecerán por γ'' . Como el IN-718. Algunas aleaciones contienen niobio, aluminio y titanio, y son endurecidas por gamma prima y segunda prima.

Las aleaciones base níquel que endurecen por solución sólida son representadas por Hastelloy X (UNS N06002) e IN 625 (UNS N06625). El endurecimiento es apoyado por otros compuestos como carburos.

Una tercera clase de superaleación base níquel es la endurecidas por dispersión de óxidos, por ejemplo el IN-MA754 (UNS N07754), que es endurecido por partículas inertes como el itrio [1]. Puede usarse como forja, en su condición de vaciado o para procesos especiales como metalurgia de polvos.

2.5.3 Base cobalto

Las aleaciones base cobalto son endurecidas especialmente por una combinación de carburos y elementos en solución sólida. La principal aplicación de estas aleaciones son piezas vaciadas y forjas. Un ejemplo de piezas vaciadas es la Stellite X-40 (UNS R30031) y de forja la L-605 (UNS R30605). Ningún compuesto intermetálico posee el grado de utilidad de γ' , se ha encontrado que sirve como endurecedor para un amplio rango de sistemas base cobalto [1].

TABLA 2.1

ELEMENTOS DE ALEACIÓN Y SU EFECTO EN SUPERALEACIONES [1]

Efecto	Base hierro	Base cobalto	Base níquel
Endurecedores en solución sólida	Cr, Mo	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Estabilizadores de matriz FCC	C, W, Ni	Ni	...
Formación de Carburos			
MC	Ti	Ti	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
M7C3	...	Cr	Cr
M23C6	Cr	Cr	Cr, Mo, W
M6C	Mo	Mo, W	Mo, W, Nb
Carbonitruros: M(CN)	C, N	C, N	C, N
Formadores de γ' Ni ₃ (Al, Ti)	Al, Ni, Ti	...	Al, Ti
Retardan la formación de fase η (Ni ₃ Ti)	Al, Zr
Incrementa la temperatura de solución de γ'	Co
Precipitados e intermetálicos endurecedores	Al, Ti, Nb	Al, Mo, Ti, W, Ta	Al, Ti, Nb
Resistencia a la oxidación	Cr	Al, Cr	Al, Cr, Y, La, Ce
Mejora la resistencia a la corrosión en caliente	La, Y	La, Y, Th	La, Th
Resistencia a la sulfuración	Cr	Cr	Cr, Co, Si
Mejora las propiedades de termofluencia	B	...	B, Ta
Mejora la resistencia a la ruptura	B	B, Zr	B
Refinadores de tamaño de grano	B, C, Zr, Hf
Facilita su trabajo	...	Ni ₃ Ti	...
Retarda la coalescencia de γ'	Re

2.6 Proceso de fabricación en superaleaciones forjadas

Las superaleaciones trabajadas mecánicamente son fabricadas partiendo de procesos de fusión, que mezcla los principales elementos de aleación, como el horno de arco eléctrico seguido por la descarburación con oxígeno y argón (EAF/AOD) y la fusión por inducción al vacío (VIM). Posteriormente se realiza una refusión para quitar impurezas que no pueden ser eliminadas en la fusión. El horno de fusión con lecho electroconductor (ESR) y el horno de arco al vacío (VAR) son ejemplo de procesos de refusión.

El producto de la refusión es un lingote que se somete a un proceso de conversión para homogenizar su microestructura, resultando una palanquilla (billet) que

es la materia prima de la forja. En la forja se secciona la palanquilla, después somete a una serie de procesos de deformación y laminación para la obtención del producto final.

2.6.1 Proceso EAF/AOD

El proceso EAF/AOD fue desarrollado para la fusión de aleaciones ferrosas con alto contenido de cromo, como aceros inoxidable. Se puede apreciar en el nombre del proceso que se divide en dos partes, el horno de arco eléctrico (EAF) y el envase para descarburación con oxígeno y argón (AOD).

El proceso inicia con la carga de materia prima. Los electrodos forman el arco eléctrico, después de la fusión se introduce carbonato de calcio para hacer la escoria, por medio de lanzas se introduce oxígeno al metal fundido que interactúa con elementos como el carbono, silicio y aluminio, estos reaccionan y se remueven hacia la escoria o la atmósfera. Cuando se logra la química deseada se vierte el metal fundido al horno cuchara o envase del AOD sin dejar pasar escoria. La escoria se vacía en otro recipiente para su posterior desecho o reproceso.

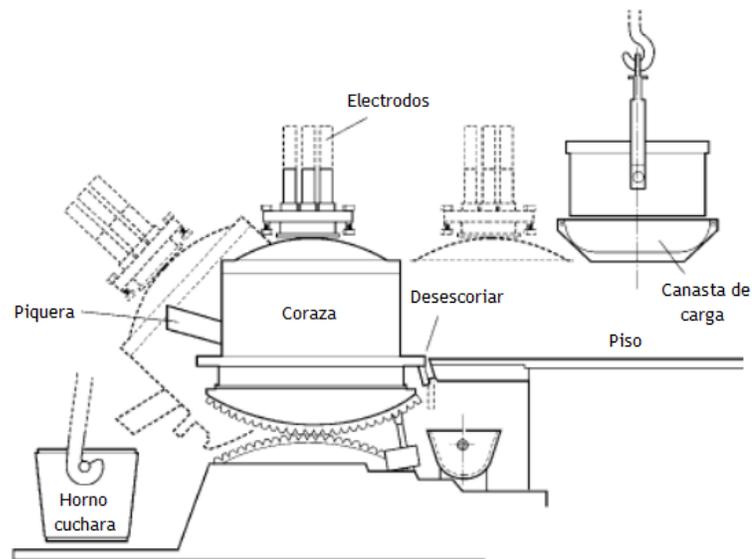


Figura 2.8. Esquema del horno de arco eléctrico [1].

El metal fundido sigue su proceso en el AOD, el envase es recubierto en su interior por ladrillos refractarios. Al fondo de envase se ubica una tobera que inyecta argón y oxígeno para la refinación del metal.

2.6.2 Proceso VIM

El proceso VIM provee una reducción significativa de los contenidos de oxígeno y nitrógeno. Se carga el horno y en un ambiente al vacío se lleva a cabo la fusión por medio de inducción. Figura 2.9.

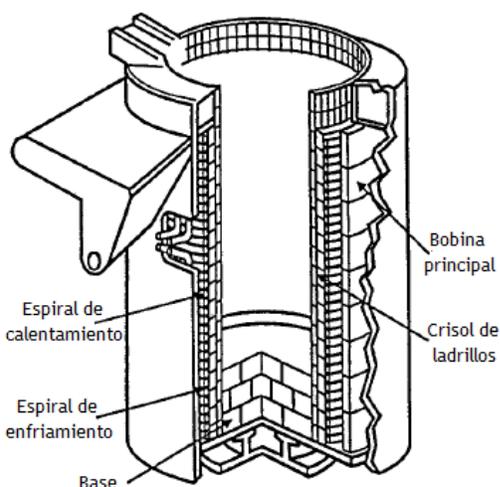


Figura 2.9. Esquema del proceso VIM [1].

2.6.3 Proceso VAR

En el proceso VAR se vuelve a fundir el material que se obtuvo de los procesos EAF/AOD o VIM, en una cámara de vacío y un crisol enfriado por agua, Figura 2.10. Pasa una corriente directa a través del electrodo (que se constituye de la materia prima) al fondo del crisol. El calor generado por el arco funde la cara del electrodo y las gotas solidifican en el crisol, conforme el volumen se incrementa el nuevo lingote es formado.

El crisol del VAR es sumergido en un tanque de agua para su enfriamiento. La preparación del electrodo es una parte importante para la fabricación y se constituye de materiales de alta calidad. Óxidos no son deseados en el proceso VAR. Los parámetros más importantes que definen el proceso de fusión son el diámetro del electrodo y lingote, la distancia del arco y la velocidad de fusión.

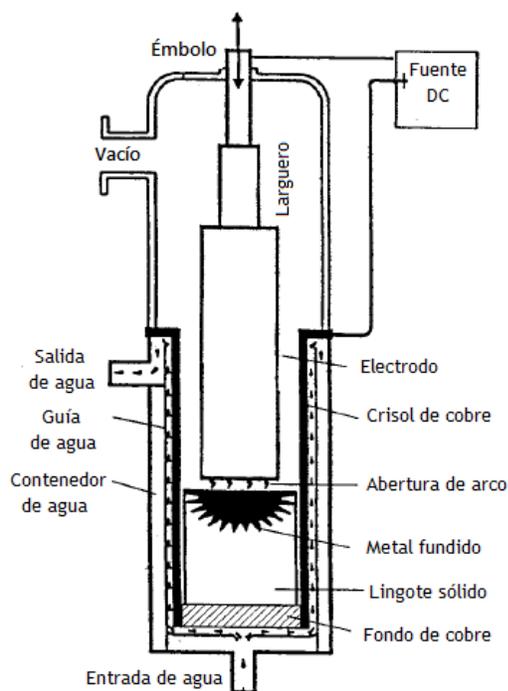


Figura 2.10. Esquema del proceso VAR [1].

2.6.4 Proceso ESR

El proceso ESR no se lleva a cabo en vacío. La fuente de calor que causa la fusión del electrodo es una escoria compuesta de fluorita (CaF_2) y otros óxidos. Se lleva a cabo por corriente alterna que fluye a través del electrodo, luego pasa por la escoria para continuar su flujo a través del lingote hasta el fondo del crisol, Figura 2.11. El ESR produce un lingote más limpio con menor cantidad de azufre que el VAR. Los tres principales parámetros que definen el proceso son: diámetro del lingote y electrodo, profundidad de inmersión del electrodo en la escoria y velocidad de fusión.

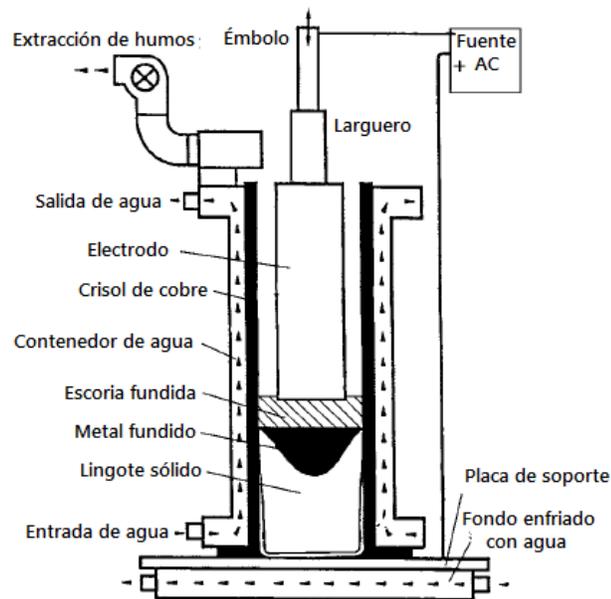


Figura 2.11. Esquema del proceso ESR [1].

2.6.5 Conversión de lingote a palanquilla

Cuando se obtiene el lingote de los procesos de refusión (ESR y VAR) presenta una microestructura heterogénea, al centro del lingote presenta un tamaño de grano grueso debido a que la zona central es la última en enfriarse permitiendo el crecimiento del grano. Entonces del centro hacia la orilla del lingote se tendrá diferentes tamaños de grano. El proceso de conversión a palanquilla permite homogenizar el grano o bien reducir su marcada heterogeneidad.

El proceso consiste en una serie calentamientos y deformaciones, el primer paso se realiza arriba de la temperatura de solución de γ' y δ (1120°C IN718 y 1170°C Waspaloy), y se termina deformando a temperaturas de solubilizado para el caso del IN718 a 1010°C [14].

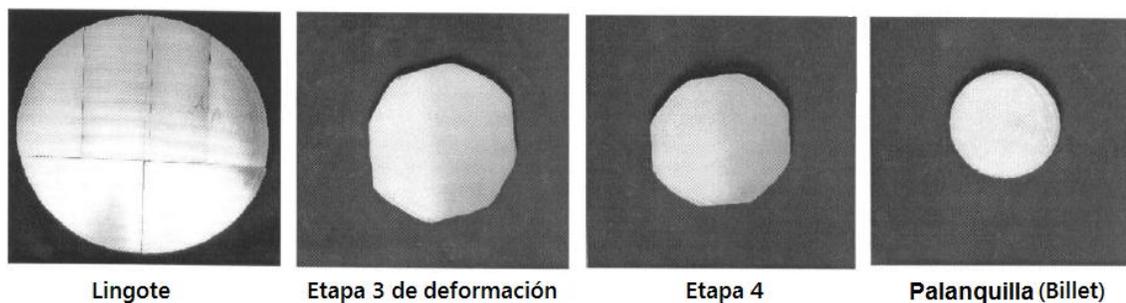


Figura 2.12. Sección transversal en diferentes pasos de deformación en conversión a palanquilla [14].

2.6.6 Forjado

Hay dos principales procesos de forjado, el forjado abierto (open-die forging) y el forjado con dado impresor (closed-die forging), se limitará la explicación al proceso por forjado abierto en fabricación de anillos sin costura, que es el usado en el actual desarrollo.

Se inicia con el corte de la palanquilla, la longitud del corte dependerá del tamaño de anillo deseado. Luego el material se calienta y pasa a ser deformado en una prensa. Cuando se tiene la altura deseada se lleva a cabo el proceso de perforado (punching), donde se realiza un corte circular al centro de la pieza, Figura 2.13.

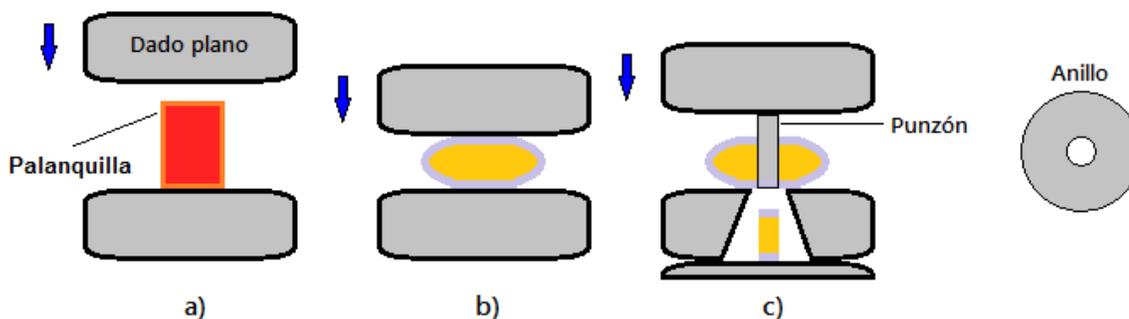


Figura 2.13. Esquema de proceso de forjado, a) cilindro sin deformar, b) prensado y c) perforado.

El anillo, resultado del perforado, continúa por un proceso de laminación para obtener las dimensiones deseadas, Figura 2.14. Los factores críticos en el proceso de forjado son: material, temperatura y velocidad de deformación.

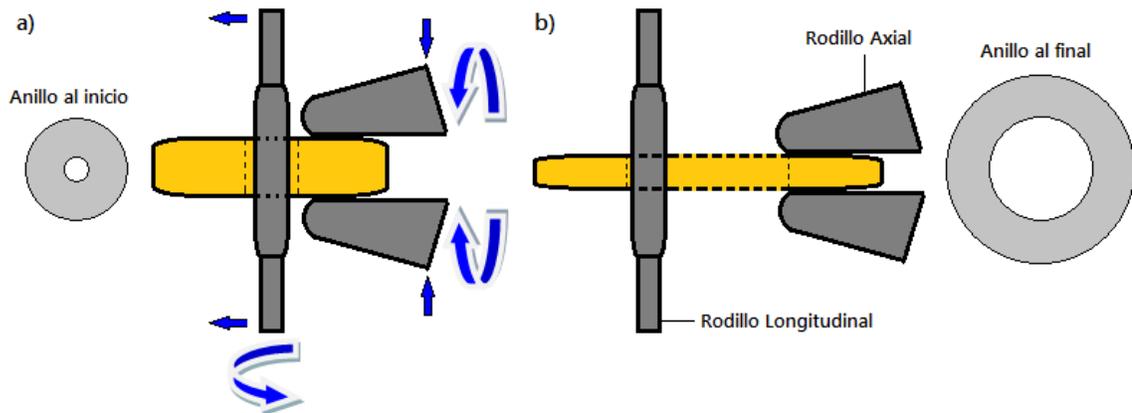


Figura 2.14. Esquema del proceso de laminado, a) inicio, b) fin.

2.6.7 Tratamiento térmico

Al finalizar el proceso mecánico la mayoría de las superaleaciones son tratadas térmicamente con varias intenciones. El tratamiento térmico (TT) consiste en la aplicación de calor por un determinado tiempo para lograr principalmente reducir esfuerzos, mover átomos para homogenizar la aleación, promover el crecimiento de grano, disolver fases y precipitar fases.

2.7 Aleación ATI 718 PLUS ®

2.7.1 Desarrollo de la aleación ATI 718 PLUS ®

La aleación IN718 es la aleación base níquel más usada, entre un 55% y 70%, para turbinas de avión [4], a pesar de su gran uso en motores de reacción se limita su uso a temperaturas de ~650°C. Aleaciones con mayor capacidad que la IN718 contienen

materias primas más costosas [15], como el cobalto y molibdeno, y son más difíciles de procesar. Las aleaciones Rene 41 (UNS N07041) y Waspaloy se usan comúnmente para aplicaciones arriba de 650°C, sin embargo son difíciles de forjar en comparación con el IN718. La aleación 718 PLUS entra en juego cuando se busca extender la temperatura de uso hasta 704°C sin perder las propiedades de maleabilidad, con un bajo costo de penalización [4, 15].

2.7.2 Química

Los estudios para crear el 718Plus comenzaron en 1997. El desarrollo se llevó a cabo en plantas piloto y estudios con modelación. Cao observó que la relación en porcentaje atómico 4:1 Al/Ti provee una combinación óptima de resistencia a elevada temperatura y estabilidad térmica [4]. Se optimizó la estabilidad térmica, esfuerzo a la ruptura y resistencia a la tensión con 9% de cobalto, 10% de hierro y 1% de tungsteno. Además se tiene los mismos niveles de niobio y molibdeno que en la aleación IN718. La química se presenta en la TABLA 2.2 [5].

TABLA 2.2

COMPARACIÓN EN LA QUÍMICA DE IN718, 718PLUS Y WASPALOY

Aleación	C	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Nb	Ti	Al	P	B
IN 718	0.03	B	18.10	2.80	–	–	18.00	5.40	1.00	0.45	0.007	0.004
718 Plus	0.02	B	18.00	2.75	1.00	9.00	10.00	5.45	0.70	1.45	0.014	0.004
Waspaloy	0.04	B	19.40	4.25	–	13.25	–	–	3.00	1.30	0.006	0.006

2.7.3 Precipitados

Estudios realizados por Cao confirman que la aleación 718Plus es endurecida principalmente por γ' con un porcentaje en peso de entre 19.7 y 23.2, dependiendo la cantidad de δ . La segunda fase más importante es δ , para un tratamiento térmico de

950°C se obtiene un porcentaje de entre 6 y 7.5 [8]. Xie y coautores por medio de cálculos termodinámicos presentaron un diagrama de tiempo-temperatura-transformación (TTT) para la aleación 718Plus, Figura 2.15, la aleación presenta una temperatura de solución de fase γ' a 989°C y δ a 1060°C [16].

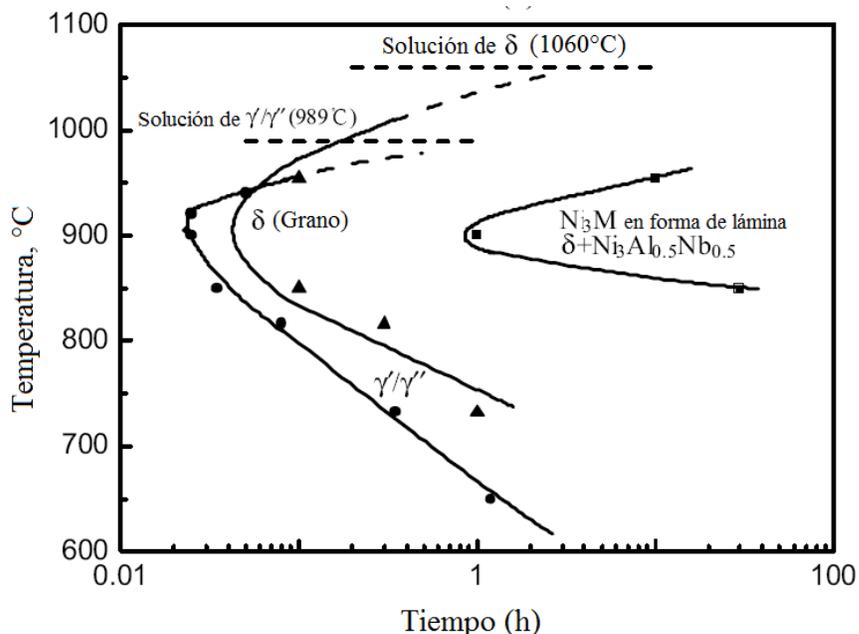


Figura 2.15. Diagrama TTT de aleación 718Plus [16].

2.7.4 Tratamiento térmico

Las propiedades mecánicas son función de su microestructura que está fuertemente influenciada por su procesamiento termomecánico. La apropiada fracción de volumen, tamaño y distribución de fase δ son importantes para obtener buenas propiedades mecánicas después del tratamiento térmico [4]. La estructura ideal de una pieza recién forjada debe contener poca cantidad de fase δ en las fronteras de grano [17]. Forjas que terminan su trabajo en caliente por debajo de la temperatura de solución de δ limita el crecimiento de grano. Se sugiere un tratamiento de solución entre 954°C y 982°C por una hora y enfriada en aire forzado, seguida de un envejecido en dos pasos uno a 788°C por 8 horas seguido de otro a 704°C por 8 horas [4].

CAPÍTULO 3

MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

3.1 Introducción

Las imperfecciones atómicas pueden dividirse principalmente en defectos puntuales, lineales y superficiales. Las dislocaciones son imperfecciones lineales, se introducen en el cristal durante la solidificación y se incrementan cuando el material se deforma permanentemente. Aunque en todos los materiales hay dislocaciones, son especialmente útiles para explicar la deformación y el endurecimiento de los metales. Las dislocaciones proporcionan un mecanismo para explicar la deformación plástica, que es el efecto acumulado del movimiento de muchas dislocaciones cuando se aplica una carga. Por lo tanto el proceso de deslizamiento, causado por dislocaciones, tiene gran importancia para entender el comportamiento mecánico de los metales [3].

Los límites de grano son defectos superficiales, la microestructura de algunos materiales consiste en muchos granos, un grano es una porción de material donde el arreglo atómico es casi idéntico, la orientación del arreglo de átomos en cada grano vecino es diferente. Un límite de grano es la superficie que separa cada grano. Un método para controlar las propiedades de un material es por medio del tamaño de grano [3]. Al reducir el tamaño de grano, aumenta la cantidad de granos, así aumentará la superficie de límites de grano, en consecuencia las dislocaciones tendrán muchos obstáculos para su movimiento y en consecuencia la resistencia del material aumenta.

Todo defecto en un cristal aumenta la energía interna en la zona donde se ubica la imperfección. Si una dislocación se encuentra con una zona de alta energía requerirá mayor esfuerzo para desplazarse en esa zona [3]. En los materiales, defectos como precipitados y límites de grano sirven como traba de dislocaciones.

3.2 Endurecimiento por deformación

Las dislocaciones hacen imperfecta la estructura cristalina. Al aumentar la cantidad de dislocaciones se aumenta la resistencia del material debido a que al crecer la densidad de dislocaciones se interrumpe el movimiento entre ellas. Cuando se deforma plásticamente un material se incrementa la densidad de dislocaciones, este mecanismo se conoce como endurecimiento por deformación.

Antes que se deforme un metal, la densidad de dislocaciones aproximada es de 10^6 cm de líneas de dislocación en un centímetro cúbico [3, 18]. Cuando se aplica una deformación plástica la dislocación se mueve por su plano de deslizamiento y encuentra obstáculos que anclan sus extremos. Al continuar aplicando la deformación, la dislocación trata de moverse y comienza a formar un arco. Continúa arqueándose hasta formarse un bucle y así se crea una nueva dislocación, Figura 3.1, este mecanismo para generar dislocaciones se llama fuente de Frank-Read.

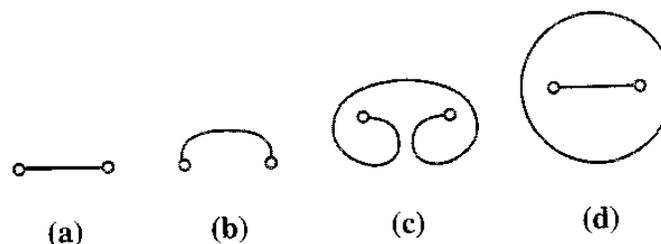


Figura 3.1. Fuente de Frank-Read, a) dislocación, b) se mueve la dislocación formando un arco, c) se forma un bucle y d) se forma una nueva dislocación [3].

Después de la deformación las dislocaciones pueden aumentar hasta 10^{12} cm de líneas de dislocación por centímetro cúbico de metal [3].

Si una deformación se presenta arriba de $0.4T_f$ de la temperatura de fusión del metal se considera deformación en caliente, si es por debajo de $0.4T_f$ de se considera deformación en frío.

El material deformado en frío está constituido por granos con gran cantidad de dislocaciones (Figura 3.2-a). La recuperación consiste en ingresar energía térmica para que las dislocaciones se muevan y formen fronteras de una estructura subgranular (Figura 3.2-b). La recristalización forma nuevos granos a partir de una poligonización de la estructura y elimina la mayoría de dislocaciones (Figura 3.2-c). Si la temperatura es lo suficientemente alta se llevará a cabo el crecimiento de grano, de manera que los granos pequeños se unen y formaran granos más grandes (Figura 3.2-d) [3].

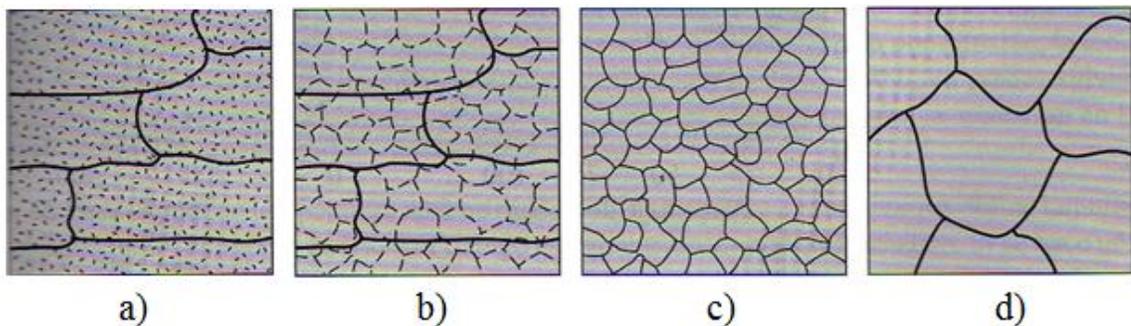


Figura 3.2. Efecto de trabajo en frío y recocido. a) Trabajado en frío, b) después de recuperación, c) después de recristalización y d) crecimiento de grano [3].

La diferencia entre la deformación en caliente a la deformación en frío radica en el hecho de que la recristalización (recristalización dinámica) y crecimiento se lleva de forma continua, Figura 3.3.

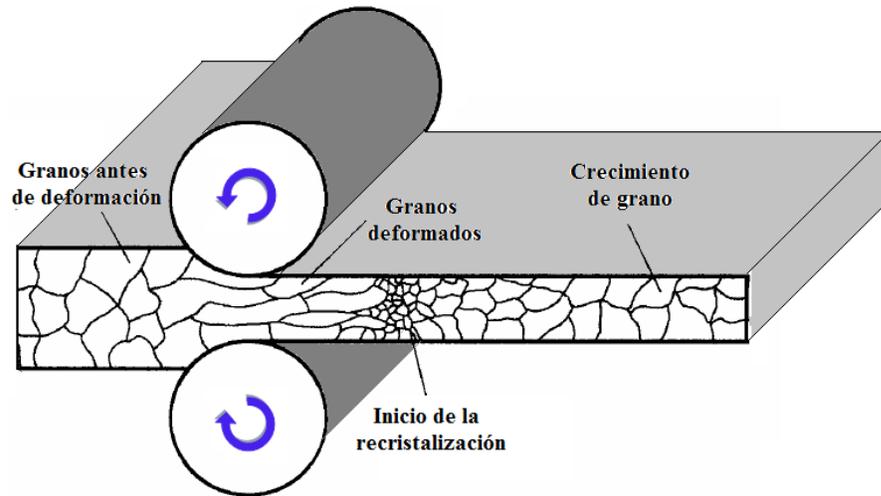


Figura 3.3. Esquema de deformación en caliente.

3.3 Endurecimiento por solución sólida

Los defectos puntuales distorsionan la perfección de la estructura cristalina. Cuando la estructura cristalina del material base asimila por completo átomos de otro elemento se forma una solución sólida. Si una dislocación se encuentra con una zona distorsionada por el átomo huésped necesitará mayor esfuerzo para continuar su deslizamiento. Si en forma intencional se introducen átomos intersticiales o sustitucionales, se produce un endurecimiento por solución sólida [3].

En la formación de una solución sólida sustitucional, normalmente se involucra una sustitución de iones, o átomos por otros diferentes. Sin embargo, los criterios son muy estrictos para que un átomo forme un soluto sustitucional en un material. Las reglas que determinan si los átomos pueden ser sustituidos por otros son las de Hume-Rothery. Para dos sólidos que formarán una solución sólida sustitucional: la diferencia en tamaño entre el soluto y el solvente debe ser menor de ~15%, las electronegatividades del soluto y el solvente deben ser comparables, las valencias del soluto y solvente deben ser similares, las estructuras cristalinas deben ser iguales [18].

La posibilidad de formar una solución sólida intersticial depende del tamaño, valencia y afinidad química, excepto el tipo de estructura el cual sólo se aplica para el caso de las soluciones sólidas sustitucionales. El número y tipo de impurezas intersticiales es afectado principalmente por el tamaño del soluto con respecto al de los huecos intersticiales en el solvente. Átomos grandes en huecos pequeños causan deformación local severa de la estructura cristalina. Los átomos que poseen un tamaño cercano al de los huecos intersticiales del solvente causarán poca deformación estructural.

Los átomos de soluto pueden interactuar con las dislocaciones por los siguientes mecanismos: interacción elástica, interacción por módulo, interacción por falla de apilamiento, interacción eléctrica, interacción en orden de corto rango e interacción en orden de largo rango [18]. De los mecanismos antes mencionados la interacción elástica, por módulo y de largo rango, son de largo rango, estos son relativamente insensibles a la temperatura y continúan actuando alrededor de $0.6T_f$. Las otras tres interacciones son barreras de corto rango, sólo contribuyen en la curva de esfuerzo-deformación a menores temperaturas [18].

La *interacción elástica* se lleva a cabo entre los átomos de soluto y las dislocaciones, generando campos de esfuerzo causado por la deformación elástica entre ellos. El endurecimiento debido a una interacción elástica es directamente proporcional al desajuste del soluto. Únicamente átomos sustitucionales impiden el movimiento de dislocaciones de borde. Solutos intersticiales interactúan en dislocaciones tanto de borde como de tornillo [18].

La *interacción por módulo* ocurre si el átomo de soluto altera el módulo del cristal. Si el soluto tiene un módulo de corte menor que la matriz la energía del campo de deformación de la dislocación será reducido y habrá una atracción entre átomos de soluto y la matriz. La interacción por módulo es similar a la elástica, la diferencia está en el módulo de corte, que es resultado de un cambio local del módulo de corte total, las dislocaciones de borde y tornillo tendrán interacción [18].

La *interacción por falla de apilamiento o interacción de Suzuki* crece debido a que los átomos de soluto se segregan preferentemente en las fallas de apilamiento contenidas en dislocaciones extendidas. Para que esto suceda el soluto debe tener solubilidad preferencial en fallas de apilamiento de estructuras HCP para el caso de materiales FCC. Mientras se incrementa la concentración de soluto dentro de las fallas de apilamiento se disminuye la energía de falla de apilamiento e incrementa la separación de dislocaciones parciales. Entonces el movimiento de las dislocaciones extendidas se hace más difícil y trabajo adicional debe realizarse para unir las dislocaciones parciales [18].

La *interacción eléctrica* se incrementa debido a la carga asociada con los átomos de soluto con distinta valencia que permanecen localizados alrededor de los átomos de solvente. Los átomos de soluto se vuelven centros de carga e interactúan con dislocaciones que tienen dipolos eléctricos. La interacción eléctrica es mucho más débil que la interacción por módulo y elástica, se vuelve importante cuando hay gran diferencia entre las valencias del soluto y el solvente y la desalineación es pequeña.

La *interacción de orden de corto rango* aumenta por la tendencia de los átomos de soluto a arreglarse, así los átomos de soluto buscarán ser mayoría en una zona para tender al equilibrio sin llegar al *agrupamiento*. Lo opuesto al orden de corto rango es el *agrupamiento*, donde los átomos de soluto tienden a agruparse en regiones de la red. El endurecimiento ocurre debido a que el movimiento de dislocaciones a través de una región de orden de corto rango o un *agrupamiento* es más difícil [18].

La *interacción de orden de largo rango* se eleva en aleaciones que forman superredes. En una superred hay un arreglo periódico de largo rango de átomos distintos. El movimiento de una dislocación a través de la superred crea regiones de desorden llamados “límites de reflejo de fase” (anti-phase boundaries, APB), debido a que los átomos a través del plano de deslizamiento se ordenan fuera de fase, Figura 3.4.

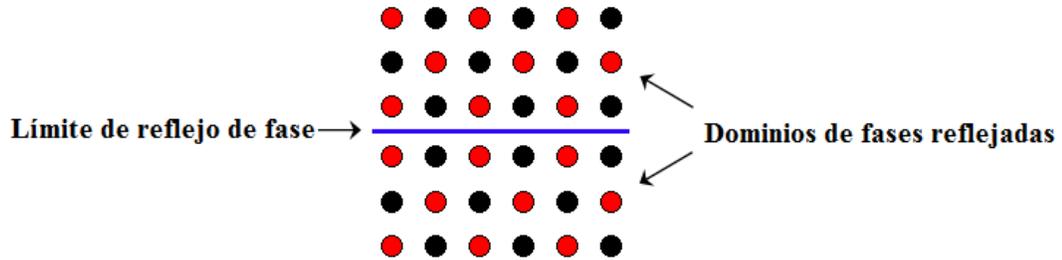


Figura 3.4. Representación de un límite de reflexión de fase.

Las dislocaciones se separan en dos por el APB. El ancho del APB es el resultado del balance entre la repulsión elástica de las dos dislocaciones con un mismo signo y la energía del APB. El esfuerzo requerido para mover una dislocación a través de una región de largo rango es:

$$\tau_0 = \gamma_{apb} / \omega \quad (3.1)$$

donde γ_{apb} es la energía del APB y ω es el espacio del APB. Debido a que el APB se produce por un proceso de deslizamiento, la velocidad de endurecimiento por deformación es mayor en la condición ordenada que en la desordenada.

La resistencia al movimiento de dislocaciones por solución sólida se debe a varios factores. Las dislocaciones en forma aparente no son obstaculizadas por átomos de soluto ya que muchas interacciones en promedio promoverán el movimiento, Figura 3.5 a).

En una solución sólida aleatoria, siempre que la dislocación permanezca recta no habrá fuerza en la dislocación ya que la suma algebraica de todas las energías de interacción será cero. Mott y Nabarro proporcionaron una teoría clave al señalar que las dislocaciones generalmente no son rectas, en cambio las líneas de dislocaciones son *flexibles* de manera que la línea no tiene que moverse simultáneamente y puede tomar posiciones de menor energía. El radio de la curvatura que puede alcanzar la dislocación bajo un esfuerzo τ_i en átomos de soluto es:

$$R \approx \frac{Gb}{2\tau_i} \quad (3.2)$$

donde G es el módulo de corte y b es el vector de Burgers. La interacción entre barreras de dislocación depende del promedio del espaciamiento λ . En átomos individuales de soluto distribuidos a través de la red cristalina, λ es muy pequeña y está dada por:

$$\lambda = a / c^{1/3} \quad (3.3)$$

donde a es el espacio interatómico y c es la concentración atómica de soluto [18]. El espacio λ de los campos de esfuerzo local del soluto será mucho menor al del radio de los dobleces que puede alcanzar la dislocación por el esfuerzo local. Entonces $\lambda < R$ y la dislocación se moverá en longitudes mayores, Figura 3.5 b).

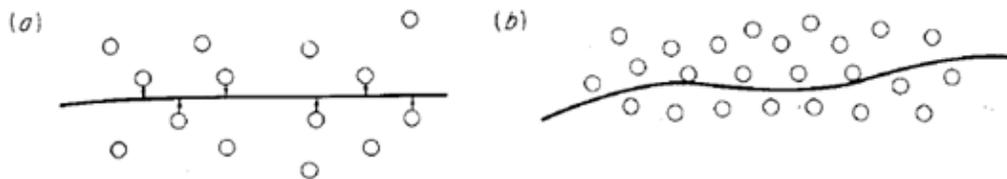


Figura 3.5. a) Línea recta de dislocación en solución sólida, b) línea de dislocación flexible [18].

3.4 Endurecimiento por tamaño de grano

Los defectos superficiales como los límites de grano modifican el arreglo atómico de un material cristalino. Al reducir el tamaño de granos, aumenta la cantidad de granos, así aumenta la superficie de límites de grano, en consecuencia las dislocaciones tendrán muchos obstáculos para su movimiento, así la resistencia del material aumenta y se conoce como endurecimiento por tamaño de grano.

Se ha demostrado que un material policristalino se endurece por deformación 9.5 veces más rápido a un monocristalino [18]. Una relación entre el esfuerzo de cedencia y el tamaño de grano es la Hall-Petch:

$$\sigma_0 = \sigma_i + kD^{-1/2} \quad (3.4)$$

donde σ_0 es el esfuerzo de cedencia, σ_i esfuerzo de fricción, representa la resistencia total de la red del cristal al movimiento de dislocaciones, k es el parámetro que mide la contribución de las fronteras de grano al endurecimiento y D el diámetro de grano. Se debe tener cuidado en el uso de granos pequeños ($\sim 4\text{nm}$) ya que hará predicciones cercanas a la resistencia teórica de corte, tal afirmación es un error [18].

3.5 Endurecimiento por precipitación

Para que un precipitado se forme debe ocurrir nucleación y crecimiento. El cambio en la energía libre requerida para la nucleación de un precipitado sólido esférico en la matriz sólida es:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{v(\alpha \rightarrow \beta)} + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} + \frac{4}{3} \pi r^3 \varepsilon \quad (3.5)$$

ΔG_v representa el cambio de energía volumétrica, $\sigma_{\alpha\beta}$ es el cambio de energía necesario para crear el área unitaria de la interfaz, ε es la energía de deformación por unidad de volumen, que es la energía necesaria durante la nucleación y el crecimiento para permitir el ajuste de un precipitado en la matriz que la rodea [3]. Igual que en el caso de la solidificación, la nucleación ocurre más fácilmente en superficies, tendiendo a un mínimo la energía relacionada con la energía superficial. Por ello el precipitado nuclea de forma heterogénea con mayor facilidad en la frontera de grano.

El crecimiento del precipitado ocurre generalmente por difusión. Los átomos en difusión deben alejarse de sus posiciones originales, pasan a través del material hacia el

núcleo y se incorporan en la estructura cristalina del precipitado. Para lograr adecuadamente el endurecimiento por precipitación se debe realizar varios tratamientos térmicos.

En el *tratamiento térmico por solución* se calienta la aleación por encima de la temperatura de solvus y se mantiene hasta que se produzca una solución sólida α homogénea. Aquí se disuelve el precipitado reduciendo las segregaciones presentes en la aleación. Después del tratamiento térmico por solución la aleación se enfría rápidamente y exclusivamente contiene alfa. Los átomos no tienen tiempo de difundir hacia sitios de nucleación, evitando la formación del precipitado. Después del enfriamiento la estructura es una solución sólida sobresaturada.

Al final la solución sobresaturada se calienta a una temperatura por debajo de solvus, el tratamiento a esta temperatura se conoce como *envejecido*, los átomos sólo pueden difundir lentamente, antes de formar el precipitado θ estable se producen precipitados muy delgados conocidos como zonas Guinier-Preston (GP). Conforme se sigue envejeciendo, más átomos difunden en el precipitado y las zonas GP-I aumentan de espesor formando GP-II. La continua difusión forma precipitados con un grado mayor de orden llamados θ' . Manteniendo la aleación a la temperatura de envejecido se logra la precipitación de la segunda fase. Al final se produce θ , Figura 3.6. Los precipitados fuera de equilibrio GP-I, GP-II y θ' son precipitados coherentes [3].

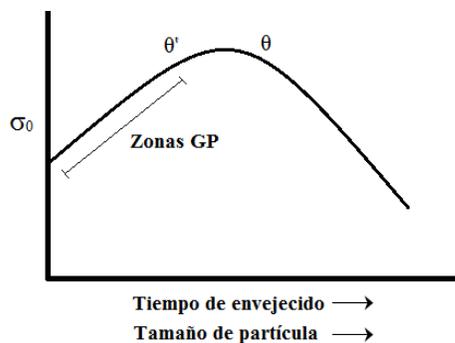


Figura 3.6. Esquema del tiempo de envejecido con el esfuerzo de cedencia.

Cuando las partículas son pequeñas las dislocaciones pueden cortarlas, para el caso de la fase Ni_3Al una primera dislocación causa un APB y una segunda dislocación la corta, Figura 3.7. Hay seis formas en que una partícula impide el movimiento de dislocaciones estas son: deformaciones coherentes, energía de falla de apilamiento, estructura ordenada, efecto del módulo, energía de interfase y morfología, y esfuerzo por fricción de red.

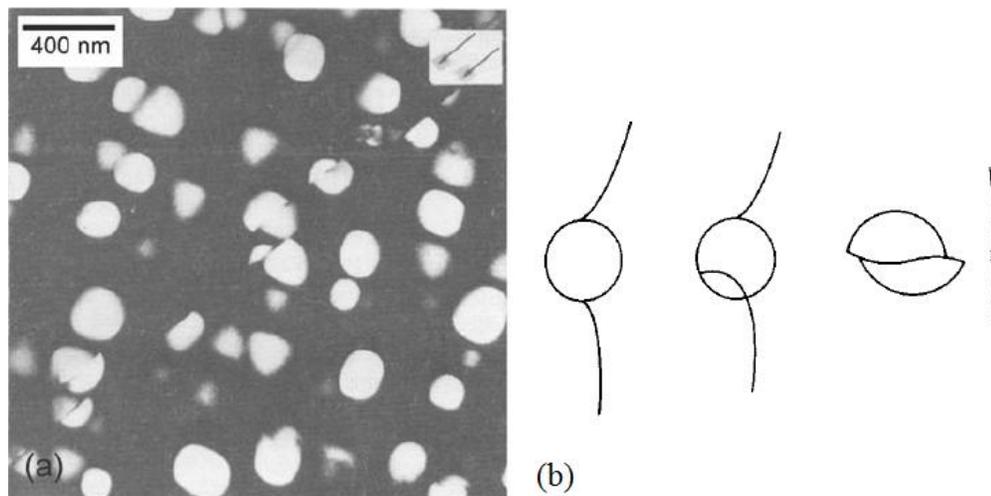


Figura 3.7. a) Partículas de γ' cortadas con tamaño de 140nm en Nimonic 105 (UNS N07105) [2], b) esquema de corte de partícula [18].

Mott y Nabarro reconocieron que los campos de *deformación coherente* resultantes del desajuste entre la partícula y la matriz son fuentes de endurecimiento. Los precipitados que tienen *energías de fallas de apilamiento* muy diferentes a la matriz, la interacción de dislocaciones y partículas puede ser dominada por una variación local del ancho de la falla cuando el deslizamiento de dislocación entra a la partícula. Hirsch y Kelly demostraron que el incremento en esfuerzo es proporcional a la diferencia entre las fallas de apilamiento de la partícula y la matriz [18].

El endurecimiento debido a *partículas ordenadas* es responsable de la buena resistencia a elevada temperatura en superaleaciones endurecidas por γ' . Si las partículas

tienen una estructura ordenada, como la $L1_2$ de γ' , una primera dislocación introduce un APB y una segunda dislocación corta la partícula, Figura 3.8. El esfuerzo de corte crítico resuelto, τ_c , debido a partículas ordenadas está dado por:

$$\tau_c = \frac{\gamma_{apb}}{2b} \left[\left(\frac{6\gamma_{apb}fr}{\pi^{\frac{1}{2}}Gb^2} \right)^{1/2} - f \right] \quad (3.6)$$

donde G es el módulo de corte, γ_{apb} la energía del APB, b el vector de Burgers, r el radio de la partícula y f la fracción de volumen [2]. El modelo es conocido como barrera de dislocaciones débilmente unidas (weakly coupled dislocations). Existe otro modelo llamado barrera de dislocaciones fuertemente unidas (strongly coupled dislocations), es usado cuando el espaciamiento entre partículas es semejante al diámetro de las partículas [2].

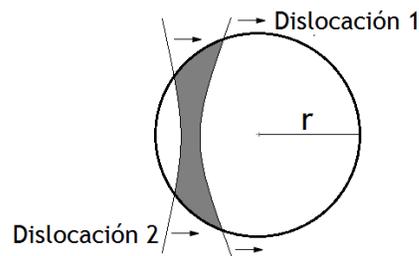


Figura 3.8. Esquema del corte de γ' , el área en color gris representa el APB.

Debido a que la energía de la dislocación depende linealmente del *módulo* local, las partículas que tienen un módulo distinto a la matriz incrementarán o reducirán la energía que necesita la dislocación para atravesar una distorsión por módulo. En la mayoría de las aleaciones no hay gran diferencia entre el módulo de la partícula y la matriz, de manera que el efecto de endurecimiento es poco notable [18].

Cuando una partícula es cortada por una dislocación generalmente produce un espacio de un vector de Burgers en la *interfase* de la partícula y la matriz. Este proceso incrementa el área superficial de la partícula, entonces hay un incremento en la energía

superficial y suministra un esfuerzo externo. El incremento debido al *esfuerzo de fricción* entre la partícula y la matriz es llamado esfuerzo de Peierls.

Los modelos matemáticos para describir el esfuerzo en mecanismos específicos de partícula-dislocación, reflejan un incremento en el esfuerzo al aumentar el tamaño de partícula y la fracción volumétrica. Eventualmente se llega a un punto donde la partícula es muy difícil de cortar, en lugar de cortarla las dislocaciones buscan la forma de rodearla.

Para el caso de precipitados no coherentes sobre envejecidos Orowan propuso un mecanismo de endurecimiento, para determinar esfuerzo, τ_0 , necesario para que una dislocación pase a través de los precipitados está dado por:

$$\tau_0 = \frac{Gb}{\lambda} \quad (3.7)$$

En la Figura 3.9 se describe el mecanismo de Orowan, la etapa 1 muestra una dislocación recta acercándose a dos partículas. En la etapa 2 la línea se comienza a doblar y en la etapa 3 se alcanza una curvatura crítica. Etapa 4, debido a que los segmentos de dislocaciones que se encuentran en el otro lado de las partículas tienen signos opuestos, pueden aniquilarse sobre parte de su longitud, dejando un lazo de alrededor de la partícula. Al final se libera la dislocación y sigue su movimiento.

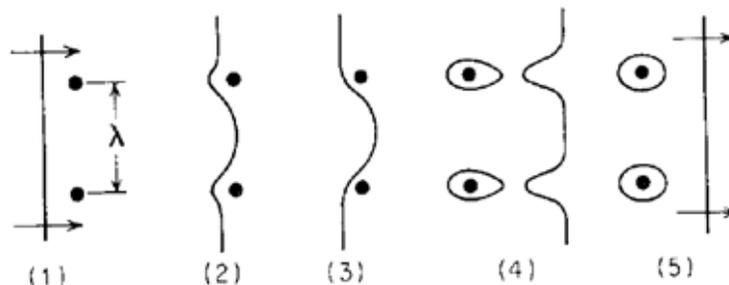


Figura 3.9. Representación por etapas del mecanismo de endurecimiento por dispersión de Orowan [18].

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN

4.1 Introducción

Proporcionar información de las herramientas utilizadas en una investigación es primordial para su entendimiento. La primera sección del capítulo precisa los instrumentos usados para determinar los atributos peculiares del material. Se explicará en forma breve microscopía electrónica de barrido y análisis térmico diferencial. La segunda parte presenta las formas de estimación de datos, en especial el uso de pruebas de hipótesis con los estadísticos de prueba de normalidad, prueba F y prueba Z, así como el análisis de repetitividad y reproducibilidad.

4.2 Técnicas de caracterización

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido

El microanálisis se ve limitado por microscopios ópticos debido a que la longitud de onda de trabajo se encuentra en el rango de los 400 y 700nm. El microscopio electrónico permite trabajar a menores longitudes de onda, lo que permite incrementar las magnificaciones. El microscopio electrónico de barrido (MEB) proporciona

información variada: topografía, características de la superficie de un objeto, forma tamaño, relieves. Composición, reconocimiento de fases, información de los elementos que lo componen. Información cristalográfica, muestra el arreglo atómico del material.

La Figura 4.1 ilustra los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido (MEB). El filamento produce un haz de electrones que es acelerado por una diferencia de potencial. El ánodo atrae los electrones y los direcciona hacia las lentes magnéticas. Las lentes magnéticas sirven para enfocar la muestra, unas restringen el paso de electrones a cierto ángulo y otras ajustan el espesor del haz. La bobina de barrido hace que se escanee la muestra en forma de cuadrícula situando el haz en puntos por un periodo de tiempo. Cuando el haz llega a la muestra se producen diversas interacciones, como los electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X.

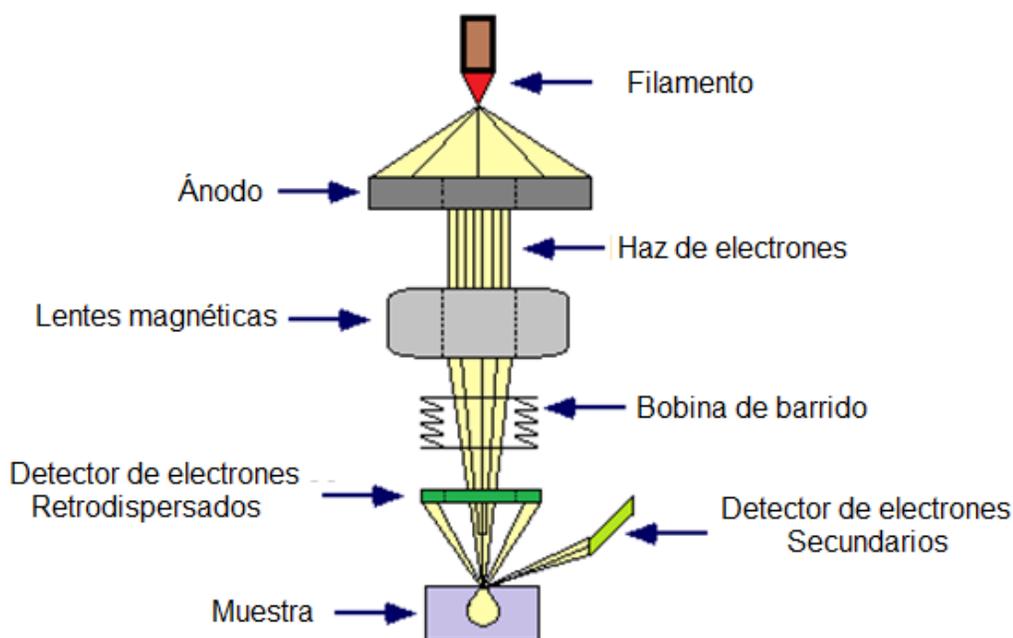


Figura 4.1. Representación de componentes en el MEB.

Cuando el haz de electrones choca con la muestra se generan diferentes señales, mientras el haz se mantenga intermitente habrá un volumen donde ocurren las interacciones dentro de la muestra, el volumen depende de factores como el número

atómico del material, voltaje de aceleración y el ángulo de incidencia del haz. Se pueden describir dos principales categorías en la dispersión de electrones, los elásticos o electrones retrodispersados y los inelásticos o electrones secundarios. Los electrones secundarios se presentan por interacciones inelásticas debido los choques entre los electrones del haz y los electrones más probables en la superficie del material (electrones de la banda de conducción). La energía que se transfiere es suficiente para superar la función de trabajo, energía que une al electrón con el sólido, para después ser expulsado. Los electrones son expulsados por interacción Coulombica, son considerados de baja energía y son fácilmente recolectados por un detector con voltaje positivo. Los electrones secundarios interactúan con la superficie de la muestra obteniendo información de la topografía.

Los electrones retrodispersados se elevan debido a choques entre los electrones del haz y el núcleo del átomo, a mayor número atómico, Z , mayor cantidad de electrones retrodispersados. Debido a que ocurre una dispersión elástica se tiene como resultado un muy bajo o nulo cambio de energía. Al presentar altas energías no se puede colocar un detector con voltaje positivo por que atraería el haz incidente. El detector más común usado es llamado barrera detectora superficial, son dispositivos en estado sólido fabricados de materiales semiconductores. Es colocado sobre la muestra y detecta todos los electrones retrodispersados que choquen con éste. Los electrones retrodispersados dan información de composición interpretado por contraste.

Cuando se disminuye el área escaneada se produce una magnificación, se determina midiendo la relación de longitudes del escaneo. La resolución es la distinción o separación que puede apreciarse entre dos objetos próximos en el espacio. Aunque se tenga una gran magnificación para observar cosas pequeñas resolución no es lo mismo que magnificación.

Si no hubiera aberraciones en el sistema de lentes electromagnéticas, únicamente sería necesario incrementar el ángulo que forman los electrones que convergen en un punto para incrementar la densidad de corriente a tamaño de haz constante. Debido a las

aberraciones presentes en el sistema, el ángulo debe mantenerse pequeño de manera que la densidad de corriente en un haz está limitada. Existen distintos tipos de aberraciones como la cromática, esférica y el astigmatismo. La aberración cromática se presenta cuando las lentes generan diferentes longitudes de onda de forma que se producen diferentes puntos focales. La aberración esférica sucede cuando las lentes, en donde los electrones inciden paralelamente, posicionan en un foco diferente los electrones, de tal forma que no convergen en un punto. El astigmatismo ocurre cuando los electrones de uno de los ejes del lente no convergen en el punto de enfoque.

A partir del ángulo óptimo, una forma de mejorar la resolución es reducir el diámetro, d_{\min} , del haz de electrones que choca con la muestra:

$$d_{\min} = 1.29 C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \left[7.92 \left(\frac{iT}{J_c} \right) \times 10^9 + 1 \right]^{\frac{3}{8}} \quad (4.1)$$

donde C_s es la aberración esférica, λ es la longitud de onda de los electrones, i es la corriente, T es la temperatura y J_c es la densidad de corriente. Los filamentos juegan un papel importante en la resolución de la imagen. Mientras más densidad de corriente permita el filamento mejor resolución puede ser alcanzada. Operando a 100 kV (ejemplo de microscopio electrónico de transmisión), los filamentos de tungsteno normalmente operan con una densidad de corriente de 5 A/cm², los filamentos de LaB₆ operan a una densidad de corriente de 10² A/cm², los cañones de emisión de campo en frío operan a una densidad de corriente de 10⁶ A/cm², mientras los Schottky a 10⁵ A/cm² [19].

Para poder ver algo en un MEB se necesita que la muestra sea conductora, muestras no conductoras pueden ser recubiertas con un material conductor para obtener información de ésta. Hay MEBs que por medio de vapor se genera una interacción electrón-vapor-muestra evitando el recubrimiento, sin embargo la calidad de imagen no se puede comparar a la obtenida en muestras conductoras.

4.2.2 Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial (ATD) mide los cambios de energía mientras una muestra es calentada, enfriada o sostenida a una temperatura, el valor de energía medido depende del efecto de la referencia y no es absoluto.

En un análisis térmico diferencial se engloban un conjunto de técnicas que permiten el estudio del comportamiento térmico de los materiales. Generalmente se muestra en unidades de μV en el eje y. El cambio energético medido depende del efecto de la referencia [20]. El cambio de energía permite identificar una variedad de transformaciones como la transición vítrea, cristalización, transformaciones de fase, fusión, oxidación y descomposición por mencionar algunas, Figura 4.2.

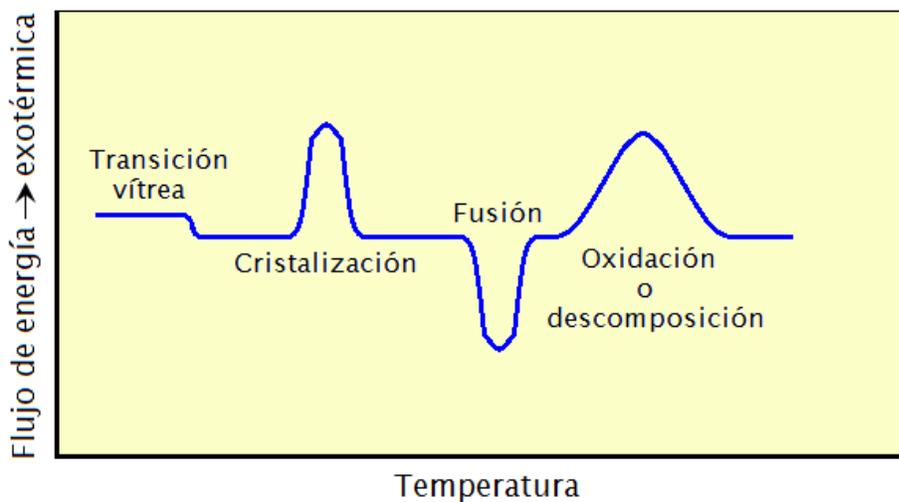


Figura 4.2. Ejemplo de transformaciones que se pueden presentar en un ATD.

Encapsular la muestra es necesario para prevenir la contaminación del equipo. Hay que asegurarse que el material del contenedor de la muestra no se funda, ya que los cambios que presente el contenedor serán medidos. Algunas muestras muy estables pueden ser medidas sin encapsular, por ejemplo metales estables en un bajo rango de temperatura, esto beneficia en una mayor transferencia de calor a la muestra. La velocidad de calentamiento es un parámetro muy importante, dependiendo del equipo se

puede manejar velocidades de 0.001 y 500°C/min, comúnmente se maneja una velocidad de 10°C/min, a mayor velocidad de medición menor será la resolución. El tamaño de la muestra puede variar dependiendo del material y aplicación, muestras grandes pueden colapsar con el reblandecimiento o fusión generando información con ruido, generalmente se usan muestras de 1 a 50 mg.

4.3 Técnicas de evaluación

En un experimento aleatorio existe la inseguridad sobre si ocurre un evento. La probabilidad es la medida con la que se espera ocurra un evento. La estadística utiliza grandes conjuntos de datos numéricos para obtener inferencias basadas en el cálculo de probabilidades.

Un conocimiento importante en la probabilidad y estadística es la esperanza matemática de que ocurra un fenómeno aleatorio (X), se nombra con frecuencia como media de X y se representa por μ (poblacional) o μ_0 (muestral). La media es un valor representativo o promedio de los valores de X . La varianza es la esperanza del cuadrado de la diferencia de dicha variable respecto a su media, es una medida de dispersión de los valores que presenta la variable aleatoria alrededor de la media, se representa por σ^2 o s^2 . La raíz cuadrada de la varianza se llama desviación estándar, se representa por σ o s . La probabilidad de que ocurra un evento de éxito en una prueba es p , la probabilidad de fracaso es q , q es igual a la sustracción de uno y p .

La distribución normal, también llamada distribución gaussiana es de los patrones de distribución de probabilidad continua más importantes. Si X tiene una función de distribución normal con media μ y varianza σ^2 , Z será la variable estandarizada correspondiente a X [21]:

$$Z = (X - \mu) / \sigma \quad (4.2)$$

Entonces el valor esperado de la media Z es 0 y la σ es 1, sustituyendo la función de densidad para Z se obtiene la función de densidad normal estándar, $f(z)$, y está dada por [21]:

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} \quad (4.3)$$

La gráfica que se presenta en la Figura 4.3 indica las áreas de 1, 2 y 3 desviaciones estándar de la media, que equivalen a 0.6827, 0.9545 y 0.9973 del área total que es 1.

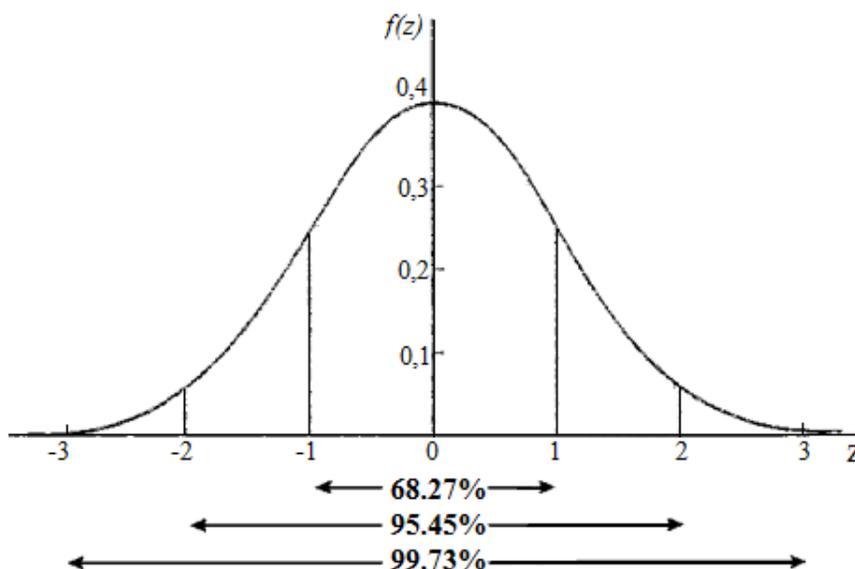


Figura 4.3. Gráfica de la distribución normal [21].

4.3.1 Pruebas de hipótesis para dos muestras

Las inferencias sobre poblaciones con la evidencia que da una muestra son conocidas como decisiones o pruebas estadísticas. Para llegar a una decisión se realizan suposiciones de la población y son llamadas hipótesis estadísticas. Para realizar una prueba estadística se consideran cuatro elementos: la hipótesis nula o H_0 , la hipótesis alternativa o H_1 , el estadístico de prueba y la región de rechazo. Cuando se pone a

prueba una hipótesis está sujeta a dos tipos de errores que prevalecen cuando se decide entre dos opciones. Podemos rechazar la hipótesis nula cuando en verdad es verdadera, o bien aceptar H_0 cuando es falsa y alguna hipótesis alternativa es verdadera. Estos errores se llaman errores tipo I y tipo II respectivamente.

Al probar una hipótesis hay dos posibles resultados, rechazarla o no rechazarla (se dice que no rechazar la hipótesis no implica aceptarla y comúnmente se dice “no hay evidencia para rechazar la H_0 ”). En cualquier decisión hay una probabilidad de error. Cuando la H_0 se rechaza existe una probabilidad de error tipo I y se conoce como nivel de significancia denotada por α ésta delimita la región de rechazo. Al aceptar la H_0 la probabilidad de ser falsa se conoce como error tipo II y se denota por β . TABLA 4.1.

TABLA 4.1

TIPOS DE ERROR

Decisión	Hipótesis nula	
	Verdadera	Falsa
Rechazar H_0	Error tipo I (α)	Decisión correcta ($1 - \beta$)
Aceptar H_0	Decisión correcta ($1 - \alpha$)	Error tipo II (β)

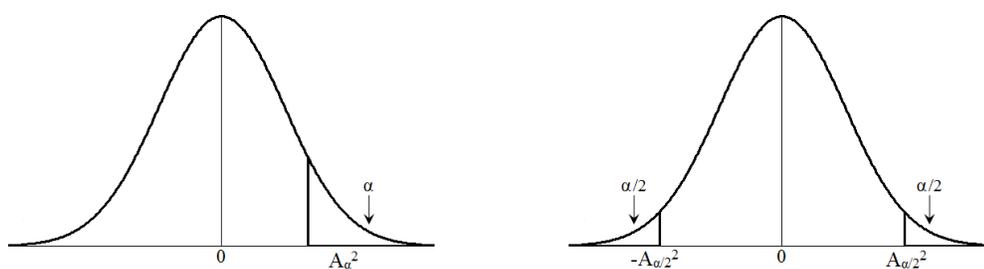
4.3.1.1 Prueba de Normalidad

Se conocen diferentes métodos para determinar si el comportamiento de datos es gaussiano, como el Kolmogórov-Smirnov (K-S) o Anderson-Darling (A^2), sin embargo la prueba K-S pondera en mayor medida los datos cercanos al centro, se limita al detalle de la prueba A^2 que da más peso a la ponderación en las colas que la K-S [22]. TABLA 4.2 y Figura 4.4.

TABLA 4.2

PRUEBA ESTADÍSTICA DE NORMALIDAD

1. Hipótesis nula:	$H_0: A^2 = A_0^2$	
2. Hipótesis alternativa:	Prueba de una cola	Prueba de dos colas
	$H_1: A^2 > A_0^2 ; A^2 < A_0^2$	$H_1: A^2 \neq A_0^2$
3. Estadístico de prueba:	$A^2 = -n - S$ (4.4)	
	$S = \sum_{i=1}^n \frac{(2i-1)}{n} [\ln F(Y_i) + \ln(1 - F(Y_{n+1-i}))]$ (4.5)	
donde F es la función acumulada de distribución y Y_i son datos ordenados [22].		
4. Región de rechazo	Prueba de una cola	Prueba de dos colas
	$A^2 > A_{\alpha}^2$ o $A^2 < -A_{\alpha}^2$	$A^2 > A_{\alpha/2}^2$ o $A^2 < -A_{\alpha/2}^2$

Figura 4.4. Región de rechazo en A_{α}^2 y $A_{\alpha/2}^2$

4.3.1.2 Prueba Z

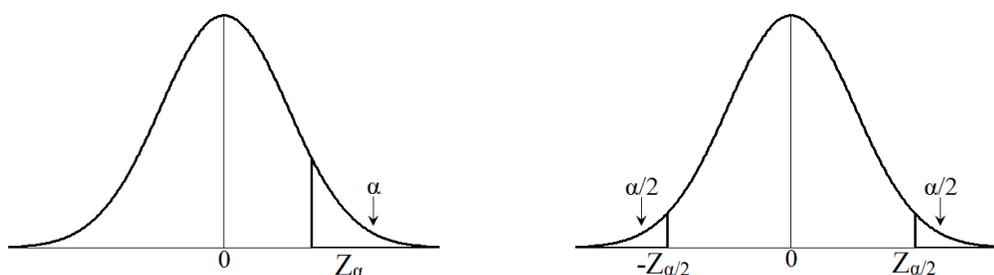
El análisis en muestras grandes depende del teorema central de límite, dice que la función de distribución en la suma de n variables aleatorias es asintóticamente normal,

así se justifica la normalidad de los estadísticos de prueba [21,23]. Z es un ejemplo de estadísticos de prueba para inferencias con muestras grandes, $n \geq 30$, sirve para determinar la igualdad de medias [23]. TABLA 4.3 y Figura 4.5.

TABLA 4.3

PRUEBA ESTADÍSTICA Z

1. Hipótesis nula:	$H_0: \mu = \mu_0$	
2. Hipótesis alternativa:	Prueba de una cola	Prueba de dos colas
	$H_1: \mu > \mu_0 ; \mu < \mu_0$	$H_1: \mu \neq \mu_0$
3. Estadístico de prueba:	$Z = (X - \mu_0) / s$ (4.6)	
4. Región de rechazo	Prueba de una cola	Prueba de dos colas
	$Z > Z_\alpha$ o $Z < -Z_\alpha$	$Z > Z_{\alpha/2}$ o $Z < -Z_{\alpha/2}$

Figura 4.5. Región de rechazo en Z_α y $Z_{\alpha/2}$

4.3.1.3 Prueba F

Para el análisis de muestras pequeñas el teorema de límite central se hace impreciso, entonces se debe saber si el comportamiento de distribución es gaussiano. La

prueba F se usa cuando se tiene una distribución normal y se desea conocer la igualdad en dos varianzas [23]. TABLA 4.4 y Figura 4.6.

TABLA 4.4

PRUEBA ESTADÍSTICA F

1. Hipótesis nula:	$H_0: s_1^2 = s_2^2$	
2. Hipótesis alternativa:	Prueba de una cola	Prueba de dos colas
	$H_1: s_1^2 > s_2^2 ; s_1^2 < s_2^2$	$H_1: s_1^2 \neq s_2^2$
3. Estadístico de prueba:	$F = s_1^2 / s_2^2$ (4.7)	
4. Región de rechazo	Prueba de una cola	Prueba de dos colas
	$F > F_\alpha$	$F > F_{\alpha/2}$

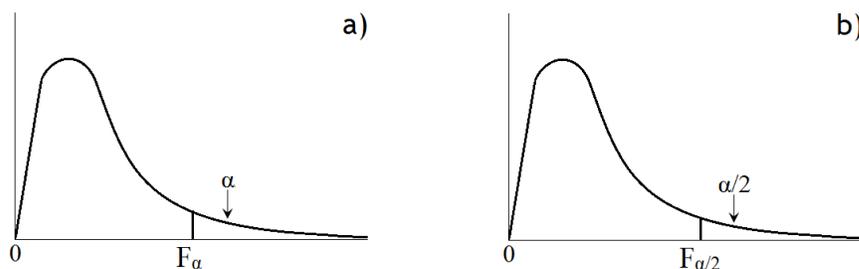


Figura 4.6. Región de rechazo a) prueba de una cola F_α y b) prueba de dos colas $F_{\alpha/2}$

4.3.2 Análisis de varianza

En el tema anterior se presentaron métodos para hacer inferencias en medias y varianzas para dos muestras. Si se busca extender el análisis para cualquier número de medias se usa la técnica de análisis de varianza o ANOVA [23]. En un ANOVA k es un

grupo de datos, n es el número de muestras aleatorias del grupo k y tiene un valor x , y \bar{x} es la media general de los valores x . La suma de cuadrados total, SC Total, se describe en la siguiente ecuación:

$$SC\ Total = SC_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (4.8)$$

SC Total se divide en la suma de cuadrados de tratamientos (SCT), que es una medida de la variación entre las medias de la muestra, y la suma de cuadrados del error (SCE), que mide la variación dentro de las muestras.

$$SC\ Total = SCT + SCE \quad (4.9)$$

Para usar la prueba F y comparar k medias de la muestra, los datos se seleccionan aleatoria e independientemente y deben distribuirse normalmente con una varianza común [23], TABLA 4.5. Al recolectar los datos necesarios se finaliza con la TABLA 4.6.

TABLA 4.5

PRUEBA ESTADÍSTICA F PARA COMPARAR k MEDIAS DE LA MUESTRA

1. Hipótesis nula: $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$
2. Hipótesis alternativa: H_1 : uno o más pares de medias difieren.
3. Estadístico de prueba:

$$F = CMT/CME \quad (4.10)$$

donde F se basa en $v_1 = (k - 1)$ y $v_2 = (n - k)$ grados de libertad (G.L.), CMT es el cuadrado medio de tratamientos y CME es el cuadrado medio del error (ver ecuaciones en la TABLA 4.1).

4. Región de rechazo: $F > F_\alpha$

donde F_α se encuentra en la cola superior de la distribución F (con v_1 y v_2) (Figura 4.6-a)

TABLA 4.6

ANOVA PARA k MUESTRAS ALEATORIAS INDEPENDIENTES

Fuente	G.L.	SC	CM	F
Tratamientos	k - 1	SCT	CMT = SCT/(k - 1)	CMT/CME
Error	n - k	SCE	MCE = SCE/(n - k)	
Total	n - 1	SC Total		

4.3.2.1 ANOVA de dos factores

Si un investigador cree que el efecto en las propiedades mecánicas de un material se debe a dos variables en un tratamiento térmico (ej. temperatura y tiempo), las variables son conocidas como factores. Los estados de un factor se llaman niveles [23]. De manera que si se busca estudiar el factor a 900°C y 1000°C con los niveles 1, 2 y 3 horas, se pueden hacer inferencias de sus interacciones, TABLA 4.7. Si se representa los factores como A y B se obtiene lo siguiente:

$$SC \text{ Total} = SCA + SCB + SC(AB) + SCE \quad (4.11)$$

donde SCA es la suma de cuadrados del factor A, SCB es la suma de cuadrados del factor B, SC(AB) es la suma de cuadrados que mide la interacción entre los factores A y B, y SCE es la suma de cuadrados de error, la variación sin explicación es igual a [23]:

$$SCE = SCT - SCA - SCB - SC(AB) \quad (4.12)$$

La suma de cuadrados SCA y SCB son los efectos de los respectivos factores, SC(AB) es el efecto de la interacción de factores, la suma de cuadrados tienen la misma función que en el ANOVA. Al recolectar los datos se termina con la TABLA 4.8.

TABLA 4.7

PRUEBA ESTADÍSTICA PARA UN EXPERIMENTO DE DOS FACTORES

Para probar la interacción AB

1. Hipótesis nula: H_0 : no hay interacción entre los factores A y B.
2. Hipótesis alternativa: H_1 : los factores actúan en forma recíproca.
3. Estadístico de prueba:

$$F = CM(AB) / CME \quad (4.13)$$

donde F se basa en $v_1 = (a - 1)(b - 1)$ y $v_2 = ab(r - 1)$ grados de libertad. CME es el cuadrado medio del error y CM(AB) es el cuadrado medio de la interacción (ver ecuaciones en la TABLA 4.7).

4. Región de rechazo: $F > F_\alpha$

donde F_α se encuentra en la cola superior de la distribución F (con v_1 y v_2) (Figura 4.6-a)

Prueba para el efecto de A

1. Hipótesis nula: H_0 : no hay diferencia en las medias del factor A
2. Hipótesis alternativa: H_1 : dos o más medias del factor A difieren.
3. Estadístico de prueba:

$$F = CMA / CME \quad (4.14)$$

donde F se basa en $v_1 = a - 1$ y $v_2 = ab(r - 1)$ grados de libertad. CMA es el cuadrado medio de A (ver ecuación en la TABLA 4.7).

4. Región de rechazo: $F > F_\alpha$ (Figura 4.6-a)

Prueba para el efecto de B

1. Hipótesis nula: H_0 : no hay diferencia en las medias del factor B
2. Hipótesis alternativa: H_1 : dos o más medias del factor B difieren.
3. Estadístico de prueba:

$$F = CMB / CME \quad (4.15)$$

donde F se basa en $v_1 = b - 1$ y $v_2 = ab(r - 1)$ grados de libertad. CMB es el cuadrado medio de B (ver ecuación en la TABLA 4.7).

4. Región de rechazo: $F > F_\alpha$ (Figura 4.6-a)

TABLA 4.8

ANOVA PARA r RÉPLICAS DE UN EXPERIMENTO DE FACTORES A CON a NIVELES Y B CON b NIVELES

Fuente	G.L.	SC	CM	F
A	$a - 1$	SCA	$CMA = SCA / (a - 1)$	CMA/CME
B	$b - k$	SCB	$CMB = SCB / (b - 1)$	CMB/CME
AB	$(a - 1)(b - k)$	SC(AB)	$CM(AB) = \frac{SC(AB)}{(a - 1)(b - 1)}$	CM(AB)/CME
Error	$ab(r - 1)$	SCE	$CME = SCE / ab(r - 1)$	
Total	$abr - 1$	SC Total		

4.3.3 Medición de repetitividad y reproducibilidad

La repetitividad es la variación de las mediciones obtenidas con un instrumento de medición usado en repetidas ocasiones sobre la misma muestra por el operador. La reproducibilidad es la variación del sistema de medición causado por diferentes operadores utilizando el mismo instrumento para medir la misma muestra.

Entonces un análisis de repetitividad y reproducibilidad (R&R) sirve para determinar donde se encuentra la variación del sistema de medición. Se conocen dos métodos de análisis R&R, el método de rango y medias, y el método ANOVA, se limitará la explicación al último mencionado que es el usado en el trabajo presente. El método ANOVA es el método más preciso ya que permite cuantificar la variación por la interacción de factores [24]. Las ecuaciones de repetitividad, R_1 , reproducibilidad, R_2 , la interacción entre factores, I , y el sistema de medición R&R se presentan a continuación:

$$R_1 = 6\sqrt{CME} \quad (4.16)$$

$$R_2 = 6 \sqrt{\frac{CMA - CM(AB)}{bn}} \quad (4.17)$$

$$I = 6 \sqrt{\frac{CM(AB) - CME}{n}} \quad (4.18)$$

$$R\&R = \sqrt{R_1^2 + R_2^2 + I^2} \quad (4.19)$$

donde n es el número de variables aleatorias, y los demás elementos son presentados en la TABLA 4.7. La variación entre parte y parte, V_p , y la variación total del sistema de medición, V_T se presentan a continuación [24]:

$$V_p = 6 \sqrt{\frac{CMB - CMAB}{an}} \quad (4.20)$$

$$V_T = \sqrt{R\&R^2 + V_p^2} \quad (4.21)$$

CAPÍTULO 5

METODOLOGÍA

5.1 Introducción

El objetivo del desarrollo es la observación del efecto de las fases γ' y δ en diferentes procesos termomecánicos de la aleación ATI 718Plus, en el capítulo presente se plantea la elaboración de cada medición para cumplir la meta propuesta. Se presentaron en capítulos anteriores las ecuaciones que reflejan el efecto de endurecimiento por precipitación, principalmente modelos para precipitados esféricos como γ' . Por otra parte se puede inferir como se lleva a cabo la precipitación de las fases en la aleación ATI 718Plus observando el diagrama TTT presentado en la Figura 2.15.

Se planea continuar el desarrollo de la aleación ATI 718Plus tomando en cuenta términos de densidad numérica y radio de partícula en las ecuaciones de precipitación, en base a los tratamientos térmicos usados en el desarrollo tecnológico presentado por Covarrubias [7] y con el apoyo de métodos estadísticos.

Las pruebas Z y F sirven para distinguir las variaciones del proceso de preparación. Debido a que el método de análisis para la medición de fracción de volumen no está estandarizado, el uso del análisis de repetitividad y reproducibilidad puede ser considerado para conocer la variación del sistema de medición.

5.2 Proceso de fabricación y muestreo

Se inició con una palanquilla (billet) fabricada por procesos VIM + VAR con diámetro de 203 mm, la composición química se presenta en la TABLA 5.1. Se cortó una parte de la palanquilla para obtener un anillo perfilado sin costura de 80 kg. Las dimensiones finales del anillo son 560 mm de diámetro externo, 455 mm de diámetro interno y 150 mm de altura.

TABLA 5.1

COMPOSICIÓN QUÍMICA EN PALANQUILLA DE ATI 718PLUS

Elemento (% en peso)	C	Cr	Mo	W	Co	Fe	Nb	Ti	Al	Ni
1.	0.020	17.93	2.69	1.03	9.17	9.73	5.48	0.76	1.51	Bal.
2.	0.020	17.87	2.69	1.03	9.12	9.71	5.48	0.76	1.51	Bal.
Promedio	0.020	17.90	2.69	1.03	9.15	9.72	5.48	0.76	1.51	Bal.

Se realizó el forjado en un rango de temperaturas de entre 1000°C y 1060°C. Se extrajeron segmentos del anillo y se trataron térmicamente con temperaturas de solubilizado de 950°C-980°C-1010°C entre 1 y 2 horas, enfriado en aire. Además se dio un envejecido por igual de 788°C por 8 horas enfriado en el horno hasta 704°C, más 8 horas a 704°C enfriado en aire [7], Figura 5.1.

El análisis microestructural fue realizado en forma transversal al anillo, primero se cortó una parte tangencial para después hacer el montaje y analizar la sección transversal, Figura 5.2. El corte fue realizado con sierra enfriado por líquido refrigerante. El material fue maquinado resultando una forma cilíndrica con un tamaño de 1 cm de diámetro y una altura de 1 cm.

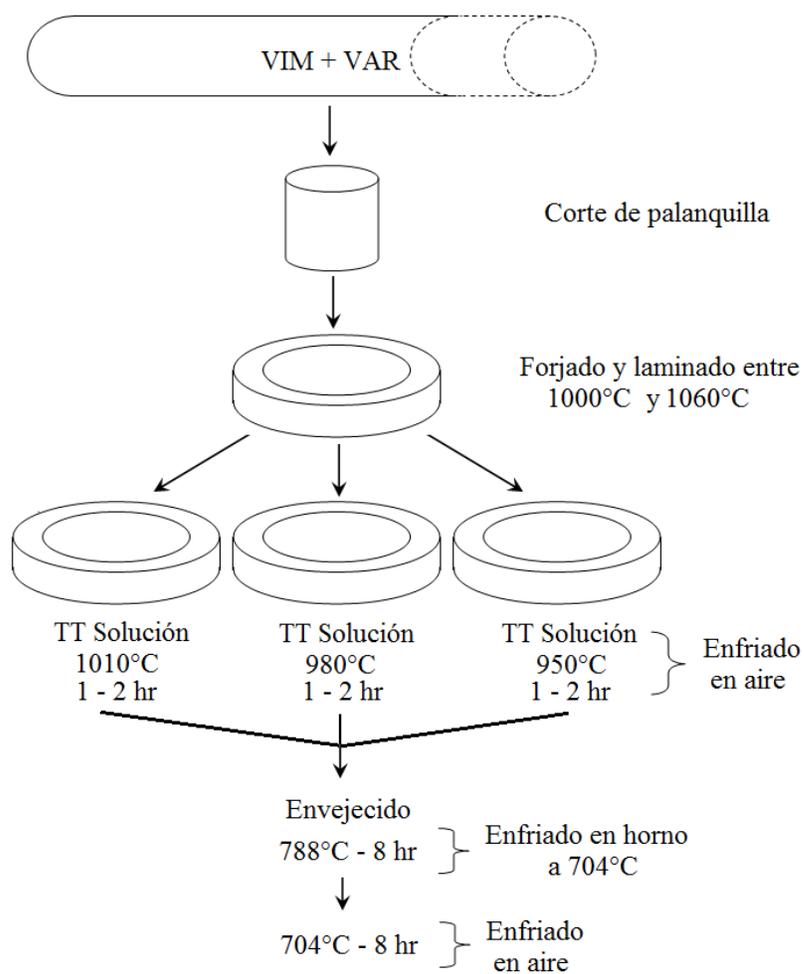


Figura 5.1. Esquema de fabricación y tratamiento térmico en forja de ATI 718Plus

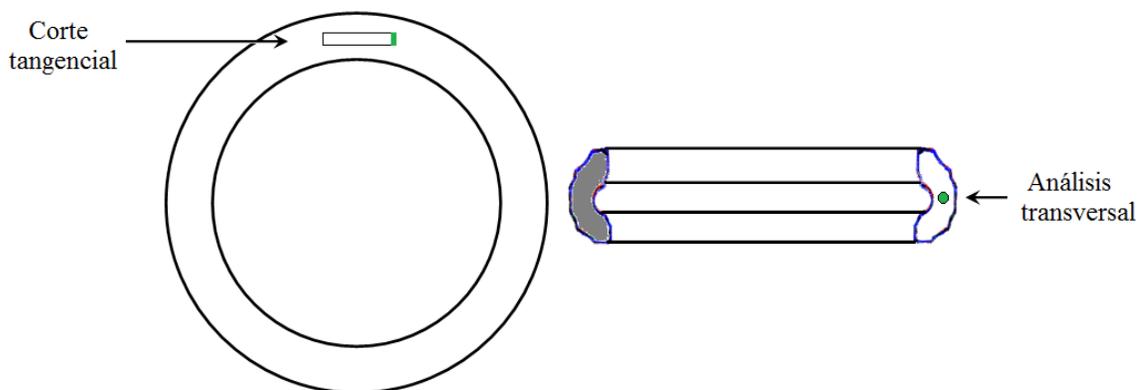


Figura 5.2. Obtención de la muestra para el análisis microestructural

5.3 Preparación de la muestra

Se tomaron en cuenta principalmente dos factores para la preparación de la muestra, la adecuada manipulación para llegar a un pulido acabado espejo y un arreglo que permita realizar una celda electroquímica para efectuar un ataque electrolítico.

5.3.1 Montaje, desbaste y pulido.

El montaje fue realizado en baquelita, la muestra se colocó al centro de un émbolo en una máquina para el curado de baquelita, el tiempo y temperatura de curado fue de 7 minutos y 180°C con una presión de 25 kN. Se extrajo la pieza caliente para su posterior enfriamiento en agua, es importante resaltar que la temperatura de curado usada no modifica las propiedades del material en estudio.

El desbaste se realizó con lijas de carburo de silicio de 320, 500, 800, 1200, 2400 y 4000 granos por pulgada. Se llevó a cabo en una maquina giratoria, las partículas del SiC y la muestra se removieron con agua.

Se lavó la muestra antes de pulirla para evitar contaminar el paño. En el pulido se usó polvo de alúmina de 3 μm , se mezcló con agua para formar una pasta y se extendió de manera uniforme en el paño. El acabado se realizó en forma circular agregando agua periódicamente para evitar que la pasta se seque.

5.3.2 Ataque electrolítico

El ataque electrolítico se lleva a cabo cuando se aplica un potencial eléctrico a la muestra usando un circuito externo, el arreglo consistió en una muestra (ánodo) acompañado de un material para cerrar el circuito (cátodo) inmerso en un electrolito (reactivo de ataque) [25], Figura 5.3. En la TABLA 5.2 se muestran los reactivos usados

en el desarrollo presente. Se mezcló primero el ácido nítrico y fosfórico, por último se agregó el ácido sulfúrico.

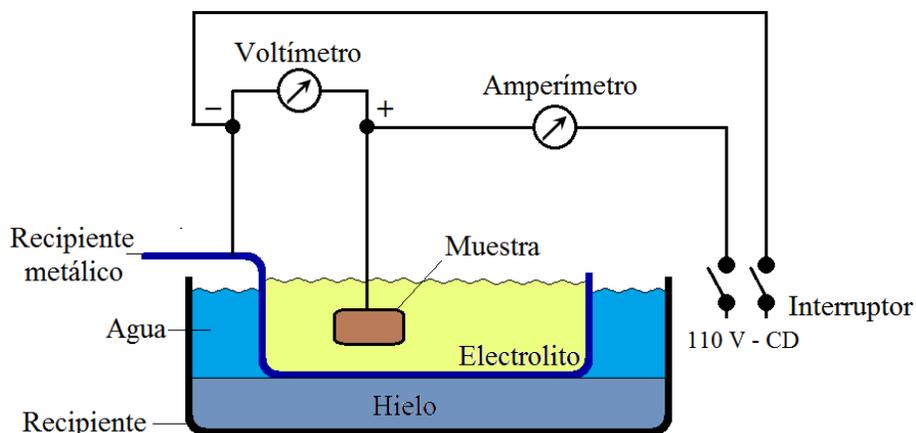


Figura 5.3. Esquema del arreglo para el ataque electroquímico

TABLA 5.2

REACTIVOS USADOS PARA REVELAR γ' y δ [26]

Reactivos	Concentración (%)	Cantidades (ml)
HNO₃	70	40
H₃PO₄	85	10
H₂SO₄	95-98	50

5.3.2.1. Relaciones de corriente

Las relaciones de voltaje-corriente en una interacción electroquímica varían con los metales y diferentes tipos de electrolitos. A bajas relaciones de voltaje-corriente se lleva a cabo el ataque electroquímico y con altas se realiza un electropulido [25]. La gráfica de voltaje y densidad de corriente presentada en la Figura 5.4 muestra distintas regiones.

de cobre con la muestra a través de la baquelita, Figura 5.5. Cada muestra se examinó con un multímetro para asegurar el flujo de corriente.



Figura 5.5. Adaptación para cerrar el circuito eléctrico

5.3.2.3 Reproducibilidad y repetitividad del ataque

Para la mayoría de las muestras el ataque metalográfico sigue siendo un método empírico [25], esta característica resulta en una gran variedad de métodos de ataque, nomenclaturas poco concisas y frecuentemente hay una falta de conocimiento en el mecanismo de ataque. Un ataque es difícil de reproducir y repetir a pesar de lo sencillo que aparenta ser. En un ataque electroquímico hay numerosos factores que modifican su reproducción como el tiempo, voltaje, densidad de corriente, agitación y de cambio en la marca o lote de fabricación de reactivos, por mencionar algunos. Algunos métodos aumentan la reproducibilidad del ataque como el ataque potencioestático, que permite medir la velocidad del ataque, la pérdida de masa y el ataque iónico [25]. Sin embargo con el método convencional hay formas de medir la repetitividad de un operador con apoyo de métodos estadísticos, de manera que se consigue tener una estimación cuantitativa y evitar términos como el ataque a ojo que es normalmente usado en el empirismo de un método de ataque.

5.3.2.4. Procedimiento

Se usó una fuente de poder que suministra energía en corriente directa, permitió regular el voltaje y amperaje. Debido al desconocimiento del ataque y a que no se encontraron datos de amperaje, tiempo y densidad de corriente, se llevó a cabo una serie de ataques a prueba y error para encontrar una ventana de ataque óptimo. Se comenzó con el uso de 6V y el electrolito presentado en la TABLA 5.2 [26]. La matriz de pruebas para encontrar un ataque óptimo se presenta en la TABLA 5.3, el área de ataque fue de 1 cm² en la misma muestra, entre cada ataque se desbastó y pulió la muestra.

TABLA 5.3

MATRIZ DE PRUEBAS PARA ENCONTRAR UN ATAQUE ÓPTIMO

Amperaje (A)	Voltaje (V)	Tiempo (s)	Amperaje (A)	Voltaje (V)	Tiempo (s)
1	6	10	5	20	20
5	6	10	1	20	10
1	6	20	5	20	20
5	6	20	1.5	20	10
1.5	6	10	4.5	20	10
4.5	6	10	1.5	20	20
1.5	6	20	4.5	20	20
4.5	6	20	2	20	10
2	6	10	4	20	20
4	6	20	2	20	10
2	6	10	4	20	20
4	6	20	2.5	20	10
2.5	6	10	3.5	20	20
3.5	6	20	2.5	20	10
2.5	6	10	3.5	20	20
3.5	6	20	3	20	10
3	6	10	3	20	20
3	6	20	3.5	20	18
1	20	10	3.5	20	12

5.4 Determinación de la densidad numérica de γ'

Uno de los propósitos de la estereología es obtener información cuantitativa de una micrografía. En una imagen donde se observa el tamaño de grano de un material las figuras vistas son representación de una sección plana y no se puede observar el grano como figura tridimensional (3D). La clave del problema es como extrapolar secciones bidimensionales (2D) a una realidad 3D. Estereología viene de la palabra griega “stereos” que significa sólido, la estereología es un cuerpo de métodos matemáticos relacionado con la determinación de estructuras 3D a partir de mediciones 2D en las secciones de la estructura [27].

El geólogo Delesse en 1847 probó que la fracción de volumen (V_V) es igual a la fracción de área (A_A) promedio de la sección plana suponiendo que la fase es espacialmente homogénea. Medio siglo después el geólogo austriaco Rosiwal desarrollo una simplificación de la técnica de Delesse, dice que a partir de un análisis con líneas en la fase de interés, la fracción de longitud (L_L) es igual a la A_A . Después Glagolev y Thomson desarrollaron otra simplificación que consiste en una prueba con puntos y encontraron que el promedio de la fracción de puntos (P_P) es igual a L_L y A_A [27].

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad (5.1)$$

Entonces la fracción de volumen puede ser estimada por la A_A , L_L y P_P . De los tres estimadores de V_V , el de conteo de puntos usualmente es más simple. Es útil en estructuras o fases que no pueden ser delineadas como la fase δ . De forma sorprendente el estimador de puntos P_P es el más preciso [27] y se detallará el procedimiento más adelante para determinar cuantitativamente la fase delta.

Cuando se quiere hacer inferencias en una población de partículas 3D a partir de una muestra de partículas en una sección plana 2D, las cantidades de interés son la densidad numérica (N_V) y la fracción de partículas de una subpoblación N_N . Estos son

diferentes a las cantidades de agregados geométricos como V_V . Suponiendo que la población de partículas es espacialmente homogénea, la densidad numérica se define como la esperanza de partículas por unidad de volumen del material.

$$N_V = E[N] / V \quad (5.2)$$

donde $E[N]$ es el promedio del número de partículas en una región y V es el volumen. Ahora el problema a resolver es la estimación de N_V a partir de secciones planas. Es importante no confundir el número de partículas por unidad de volumen, N_V , con el número de partículas por unidad de área, N_A , que está dado por:

$$N_A = E[N] / A \quad (5.3)$$

donde A es el área. La relación DeHoff-Rhines sirve para determinar N_A , suponiendo que la partícula es espacialmente homogénea, se obtiene:

$$N_A = E[A] N_V \quad (5.4)$$

donde $E[A]$ es el promedio de la altura de las partículas. La altura se define como la longitud de la partícula en línea normal al plano [27]. Para determinar la N_V en partículas esféricas, como es el caso para la fase γ' , debido a que el promedio de la altura $E[A]$ es igual al promedio del diámetro de la esfera, despejando se obtiene:

$$N_V = N_A / E[A] \quad (5.5)$$

Se calcula finalmente la V_V , recordando que la partícula debe ser espacialmente homogénea y conociendo $E[V]$ que es el promedio del volumen de la partícula, la ecuación es la siguiente:

$$V_V = E[V] N_V \quad (5.6)$$

5.4.1. Diámetro de la partícula

Determinar el diámetro de γ' es necesario para calcular la V_V y N_V . Por medio de un microscopio electrónico de barrido modelo FEI-NOVANOSEM 200 y una preparación adecuada, se buscó lograr las magnificaciones necesarias para la medición de la partícula. Para obtener una muestra representativa de la población se planeó hacer la medición de 30 partículas, para cada condición de tratamiento térmico en las piezas fabricadas.

5.4.2. Análisis de imagen

Se planeó medir la densidad numérica de gamma prima en sesenta imágenes de $25 \mu\text{m}^2$, para cada condición de tratamiento térmico, y así lograr obtener un promedio significativo de la población, por lo anterior encontrar un método de análisis de imagen adecuado es fundamental para la ejecución del trabajo. Se conocen diversos mecanismos de conteo de puntos para el análisis de imagen, sin embargo se evaluó solamente el método de conteo manual y el conteo por contraste de imagen.

En caso de que el método de análisis manual sea el más adecuado, factores como la repetitividad y reproducibilidad del conteo entran en juego, entonces se planea un análisis de repetitividad y reproducibilidad por el método de ANOVA. Se llevará a cabo en dos operadores y tres réplicas, en veinticinco imágenes de $25 \mu\text{m}^2$, debido a que se usan únicamente 25 imágenes, se realizará una prueba de normalidad en cada replica, de no ser gaussiano el comportamiento se buscará realizar pruebas no paramétricas.

5.4.3 Repetitividad del ataque electrolítico

Como se mencionó anteriormente el ataque electrolítico es difícil de repetir, en el CAPÍTULO 4 se presentan pruebas estadísticas que permiten hacer inferencias de la media y varianza. Una vez establecido un método de análisis de imagen ya sea manual o de contraste, se procederá con las pruebas estadísticas Z y F para determinar cuánto

difiere la medición del promedio de partículas por unidad de área entre ataque y ataque por un mismo operador. Se realizarán dos ataques en una misma muestra, en cada ataque electrolítico se medirán sesenta imágenes de $25 \mu\text{m}^2$ para cada ataque.

5.5 Probabilidad de la fase δ

El uso de la simplificación de Glagolev y Thomson, consiste en una prueba con puntos para encontrar el promedio de la fracción de puntos P_p y estimar V_v . El experimento consiste en determinar la probabilidad, P , para que ocurra un evento de éxito, p , en una prueba es igual:

$$P = p / n \quad (5.7)$$

donde n es el total de eventos. Al obtener la probabilidad y conociendo el número de experimentos de probabilidad N , se puede encontrar P_p que está dado por:

$$P_p = \sum_{i=1}^n P_i / N \quad (5.8)$$

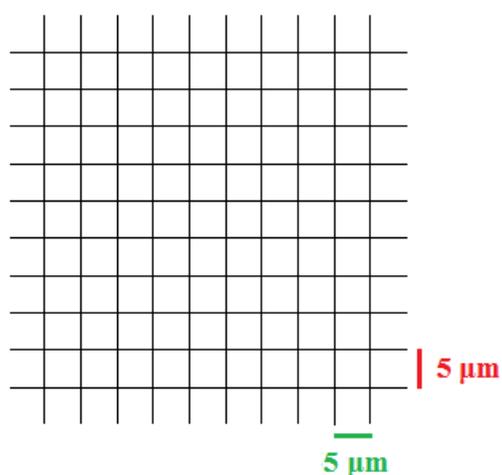


Figura 5.6 Red de intersecciones para determinar δ

La red de puntos consistirá en las intersecciones de un mallado de cinco por cinco micrómetros en una imagen, de manera que la suma de intersecciones será 110, ver Figura 5.6. En cada intersección donde coincidió la fase delta fue considerado un evento de éxito.

5.6 ATD

Se realizará un análisis térmico diferencial a cada condición de tratamiento térmico para comparar su comportamiento energético. La caracterización se llevará a cabo a una velocidad de 40 °C/min de temperatura ambiente hasta 600°C después a 5 K/min de 600°C hasta 1200°C. El peso de las muestras será de 40 mg para los tres tratamientos térmicos.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Introducción

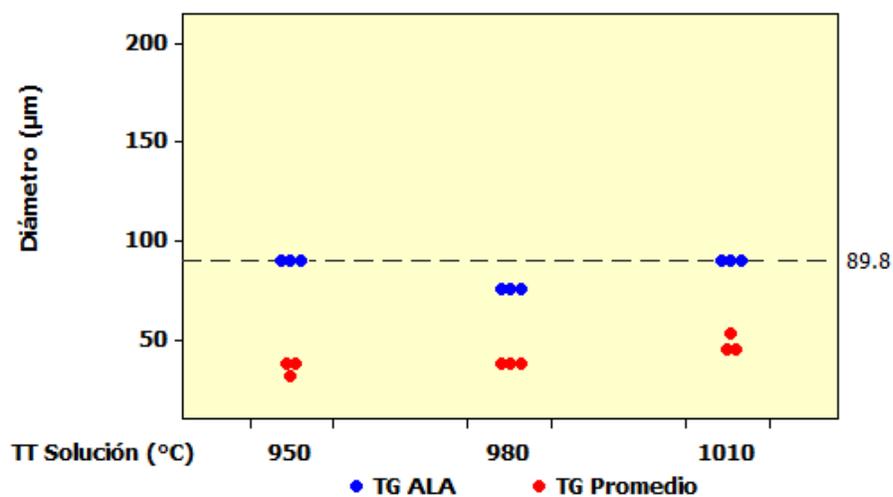
Se presentan a continuación los resultados obtenidos con los métodos de medición antes descritos. Con apoyo del programa JMicroVision v1.27 se analizaron las imágenes para obtener los datos de probabilidad de δ y densidad numérica de γ' . Se tomó la decisión de usar el método de conteo manual con ayuda del programa JMicroVision. El conteo de puntos por la forma de contrastes resultó impreciso ya que las imágenes obtenidas del MEB varían su tonalidad y brillantez a lo largo de la imagen, de manera que si se elige resaltar un umbral en intensidad de grises o colores sólo servirá para una sección de la imagen. Se designó una nomenclatura para los tratamientos térmicos usados y se presenta en la TABLA 6.1.

TABLA 6.1

NOMENCLATURA DESIGNADA A LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Nomenclatura	Tratamiento de solubilizado 1 a 2 hr	Tratamiento de precipitación
TT1	950°C- enfriado en aire	788°C-8hr-enfriado en horno a 704°C + 704°C-2hr-enfriado en aire
TT2	980°C-enfriado en aire	
TT3	1010°C-enfriado en aire	

En el trabajo presentado por Covarrubias [7] se obtuvieron resultados por tamaño de grano, Figura 6.1, mediciones de tensión, Figura 6.2, tensión a elevada temperatura, Figura 6.3, y esfuerzo a la ruptura a 704°C, Figura 6.4.



6.1. Tamaño de grano, requerimiento mínimo por AMS 5441 y AMS 5442 (línea punteada)

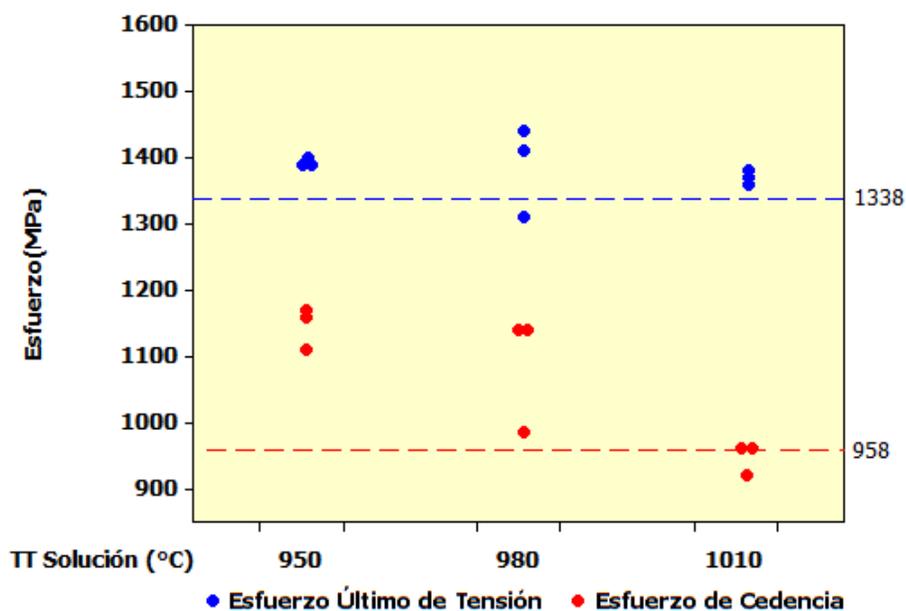


Figura 6.2. Ensayo de tensión, requerimientos mínimos por AMS 5441 y AMS 5442 (líneas punteadas)

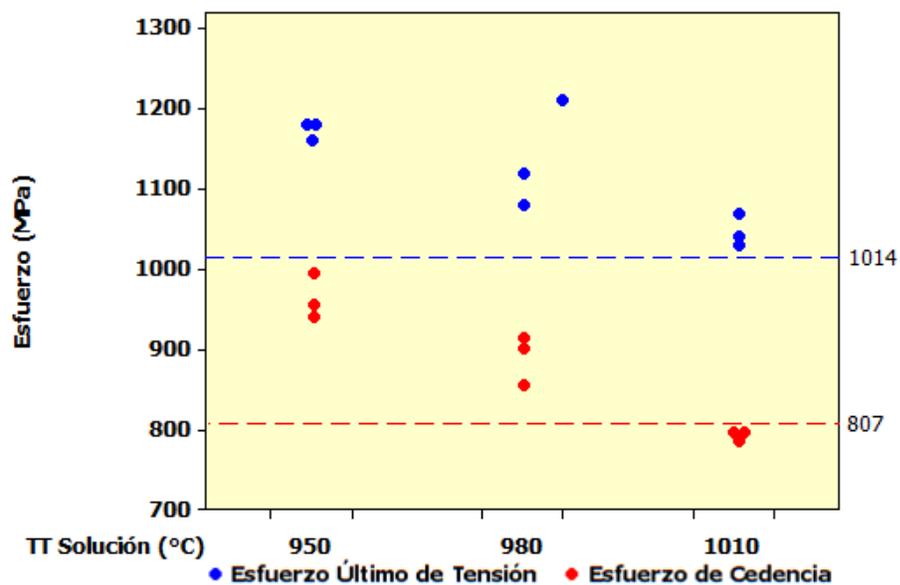


Figura 6.3. Ensayo de tensión a 704°C, requerimientos mínimos por AMS 5441 y AMS 5442 (líneas punteadas)

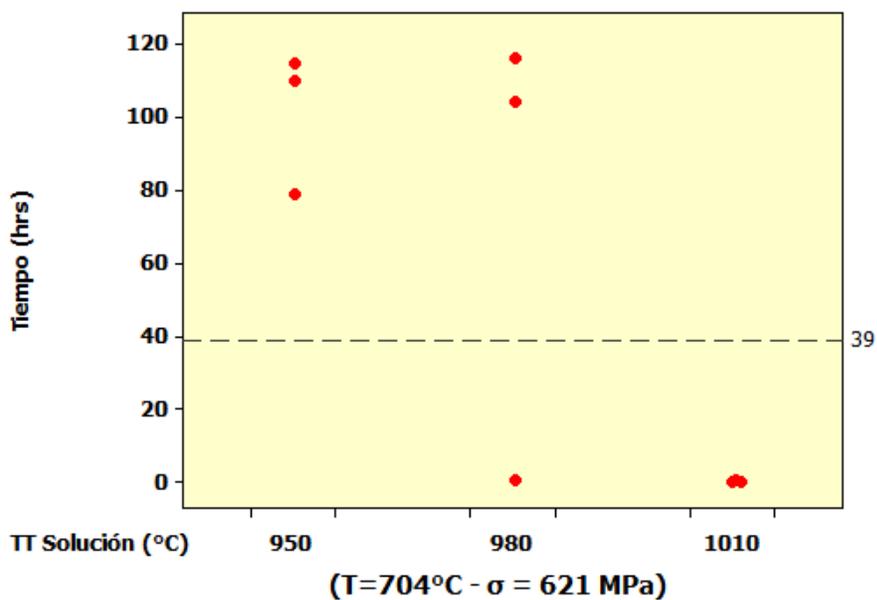


Figura 6.4. Tiempo de ruptura en ensayo de esfuerzo a la ruptura, requerimiento mínimo por AMS 5441 y AMS 5442 (línea punteada)

6.2 Repetitividad del ataque electrolítico

La principal problemática en el ataque electrolítico fue la gran cantidad de variables como el tiempo, agitación, concentración, amperaje y voltaje por mencionar algunas. La mejor condición de ataque encontrado fue la de 3.5 A, 20 V con un tiempo de entre 8 y 12 segundos para un área de ataque de 1cm^2 . Aun fijando las principales condicionantes para revelar las fases no se logró la repetición entre ataque y ataque. Con la observación de más de sesenta ataques electrolíticos se evidenció un patrón para determinar si el ataque era eficiente o ineficiente. El patrón encontrado fue el color de la superficie en la muestra, cuando se lograba el ataque la superficie se tornaba color marrón, de manera que se eligió como el factor determinante en la repetitividad.

Se atacó dos veces una muestra y se realizó el conteo de la fase γ' , hay que resaltar que la imagen no se tomó de manera aleatoria sino selectiva en lugares donde sólo existía γ' . Para hacer más eficiente el uso del MEB se tomaron fotografías con acercamientos a la muestra de 5000X aumentos, de forma que se obtuvieron varias secciones de cinco por cinco micrómetros. Por medio la conversión de distancia en pixeles se logró hacer el mallado para obtener el área de medición deseada, Figura 6.5.

Las imágenes fueron obtenidas por la interacción de electrones secundarios, se usó una distancia de trabajo de 5 mm, un tamaño de punto (spot size) de 3.0 nm y un voltaje de aceleración de 10 kV.

Con una resolución de 2048 x 1887 pixeles se puede tener un acercamiento a los cuadros seleccionados para la medición, la Figura 6.6 es una extracción de la Figura 6.5, se observa con claridad la fase γ' aun después del acercamiento. El programa JMicroVision posee una herramienta por conteo manual que permite con un clic cubrir la fase que se contó, de manera que no se cometió el error de contar dos veces una misma fase. El método de conteo por contraste no fue considerado ya que al realizar la medición se tiene que ajustar a una escala de grises, se comprobó que la escala sólo

funcionaba en una porción de la imagen, de forma que la medición era errónea. Las líneas del mallado tienen un espesor aproximado de 50 nanómetros, el diámetro promedio de γ' es de 130 nm en consecuencia cualquier fase cubierta por la línea se pudo percibir, sin embargo estas fases no fueron contadas en la medición y únicamente se consideraron las fases dentro del cuadro, algunas fases que no se alcanzaron a revelar tampoco se consideraron. Figura 6.7. En la TABLA 6.2 se presenta los resultados de la medición de fases en ambos ataques.

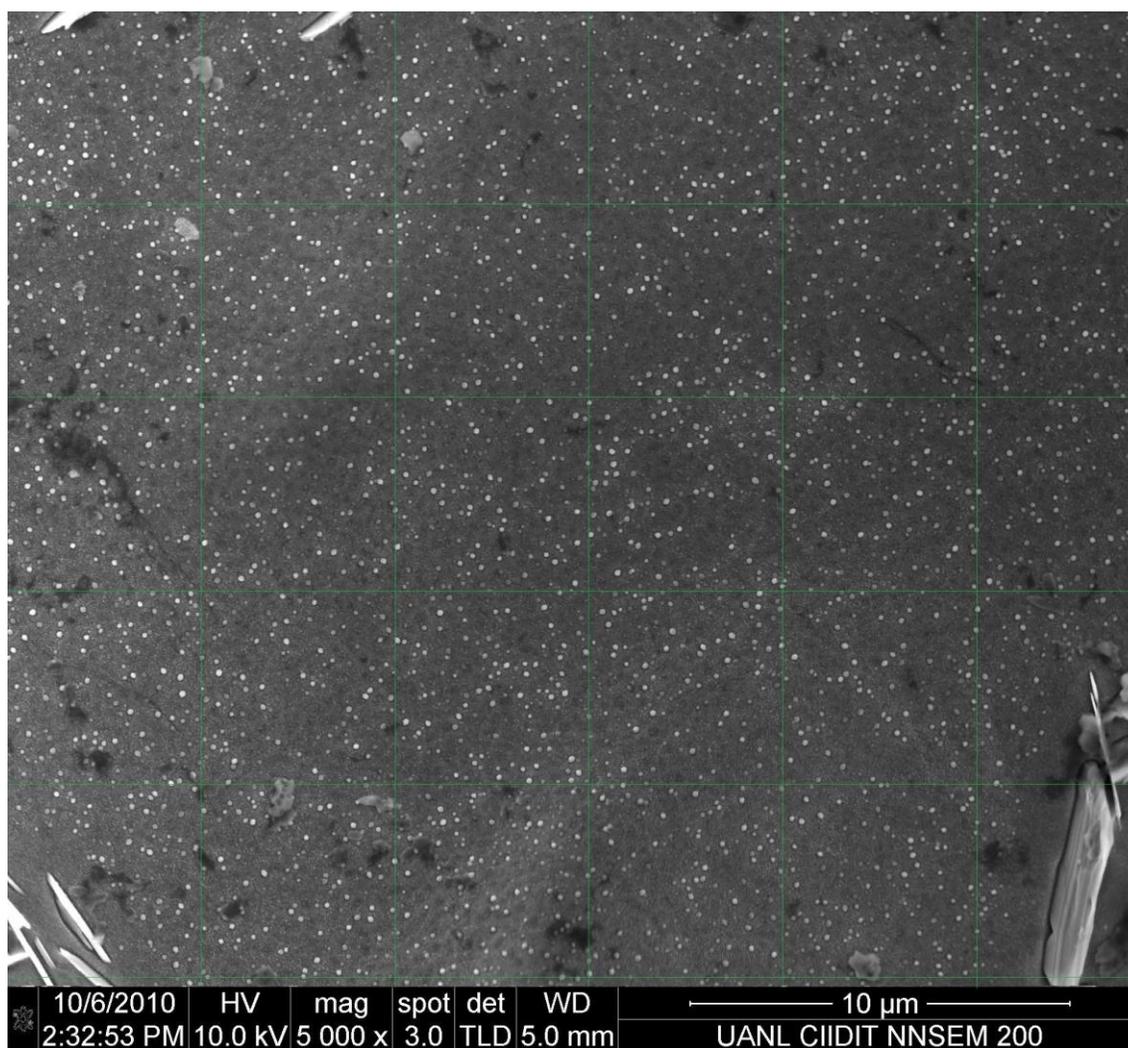


Figura 6.5. Imagen seccionada en cuadros de 5 x 5 μm , se observa la fase gamma prima y delta

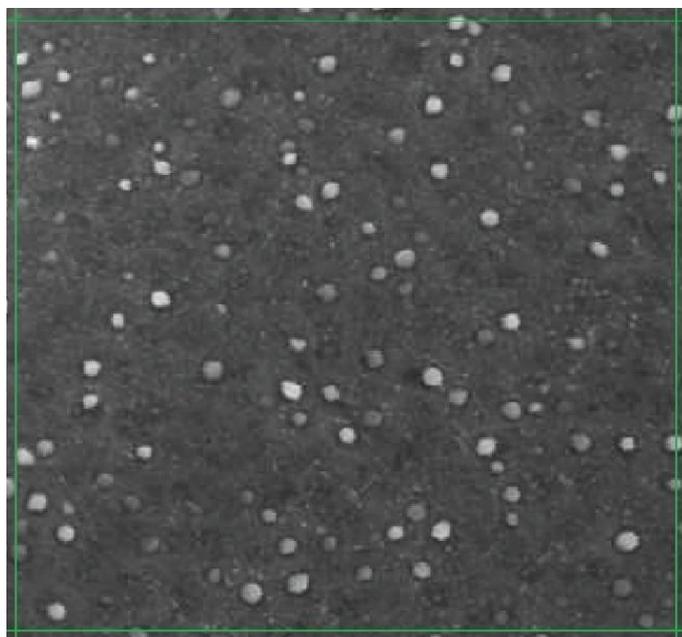


Figura 6.6. Extracción de imagen para la medición de γ'

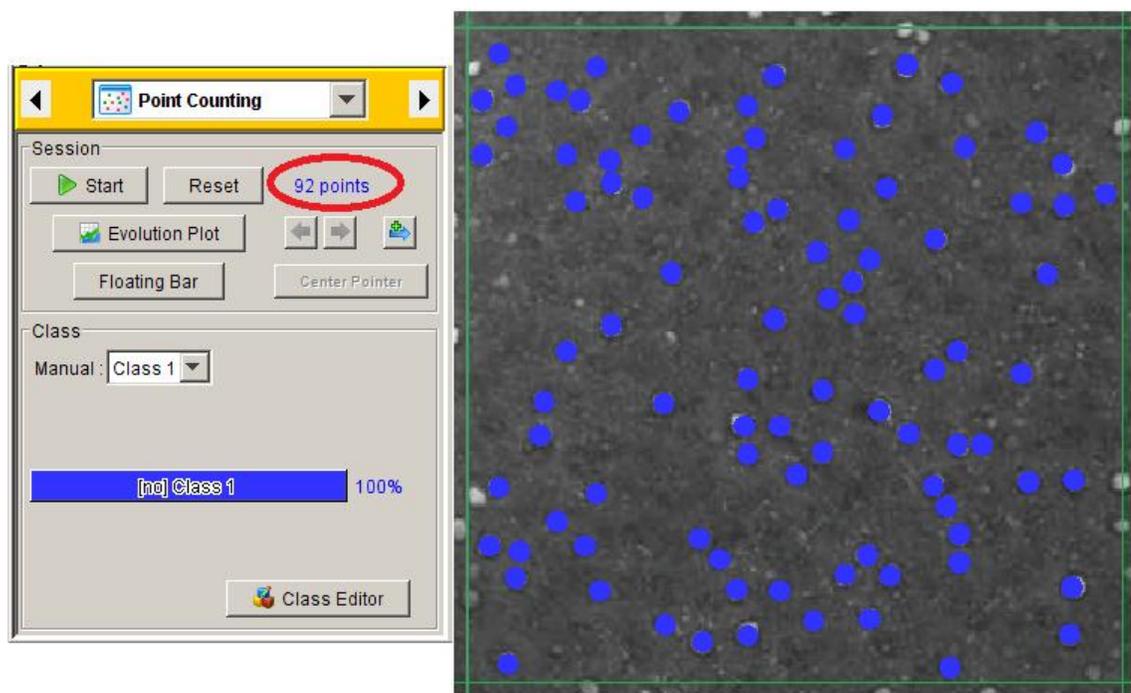


Figura 6.7. Ejemplo del conteo de γ' , se observa un total de 92 fases independientes de γ' en una sección de $25\mu\text{m}^2$

TABLA 6.2.

MEDICIÓN EN DOS ATAQUES DE LA MISMA MUESTRA

#	<i>Ataque 1</i> (γ')	<i>Ataque 2</i> (γ')	#	<i>Ataque 1</i> (γ')	<i>Ataque 2</i> (γ')
1	87	89	31	97	88
2	92	97	32	90	83
3	98	100	33	85	90
4	88	84	34	85	83
5	95	88	35	104	85
6	93	91	36	100	83
7	80	90	37	88	89
8	79	87	38	83	89
9	87	87	39	103	93
10	78	99	40	89	88
11	88	94	41	88	94
12	87	89	42	87	91
13	92	80	43	87	88
14	83	92	44	88	84
15	80	104	45	91	84
16	107	91	46	92	93
17	96	86	47	87	101
18	90	89	48	88	93
19	83	95	49	98	92
20	95	82	50	101	87
21	86	90	51	95	91
22	93	97	52	92	92
23	89	84	53	99	94
24	91	95	54	94	96
25	94	93	55	86	85
26	88	80	56	91	99
27	90	94	57	87	84
28	84	87	58	87	88
29	87	87	59	86	96
30	80	86	60	95	87

6.2.1 Prueba estadística Z

Se usó la prueba estadística Z en lugar de la prueba t debido a que el número de pruebas es mayor a treinta. A continuación se presenta las cuatro partes principales de la prueba estadística:

1. Hipótesis nula: $H_0: \mu = \mu_0$
2. Hipótesis alternativa: $H_1: \mu \neq \mu_0$
3. Estadístico de prueba: $Z = 0.0945$
4. Región de rechazo con un α de 0.05: $Z_{\alpha/2} = 1.9599$

Debido a que el estadístico de prueba es menor a la región de rechazo, la hipótesis nula no se rechaza, se puede decir que no hay evidencia de que las medias entre ataque y ataque sean diferentes con una probabilidad de error de 5%. Al buscar aceptar la H_0 la probabilidad de ser falsa es el error tipo II, en este caso el valor de $\beta = 0.199$, quiere decir que la probabilidad de ser es falsa es de hasta 19.9%. Visto desde el error tipo I hay una probabilidad del 5% que la hipótesis nula sea rechazada. El porcentaje de error se debe a las variables no controladas en el ataque, por ejemplo la temperatura del electrolito y la variación propia de la muestra.

6.2.2 Prueba estadística F

Para comparar la variación entre ataques se usó el estadístico de prueba F, se presenta a continuación:

1. Hipótesis nula: $H_0: s_1^2 = s_2^2$
2. Hipótesis alternativa: $H_1: s_1^2 \neq s_2^2$
3. Estadístico de prueba: $F = 1.3767$
4. Región de rechazo con un α de 0.05: $F_\alpha = 1.5399$

se puede decir con un nivel de confianza de 95% que las varianzas son iguales, de manera que no se rechaza la hipótesis nula.

6.3 Repetitividad y reproducibilidad del método manual para el conteo de γ'

La elección de un procedimiento de conteo manual involucra el criterio del operador para determinar que fases de γ' son o no contadas. En consecuencia no sólo se debe analizar la repetitividad sino la reproducibilidad.

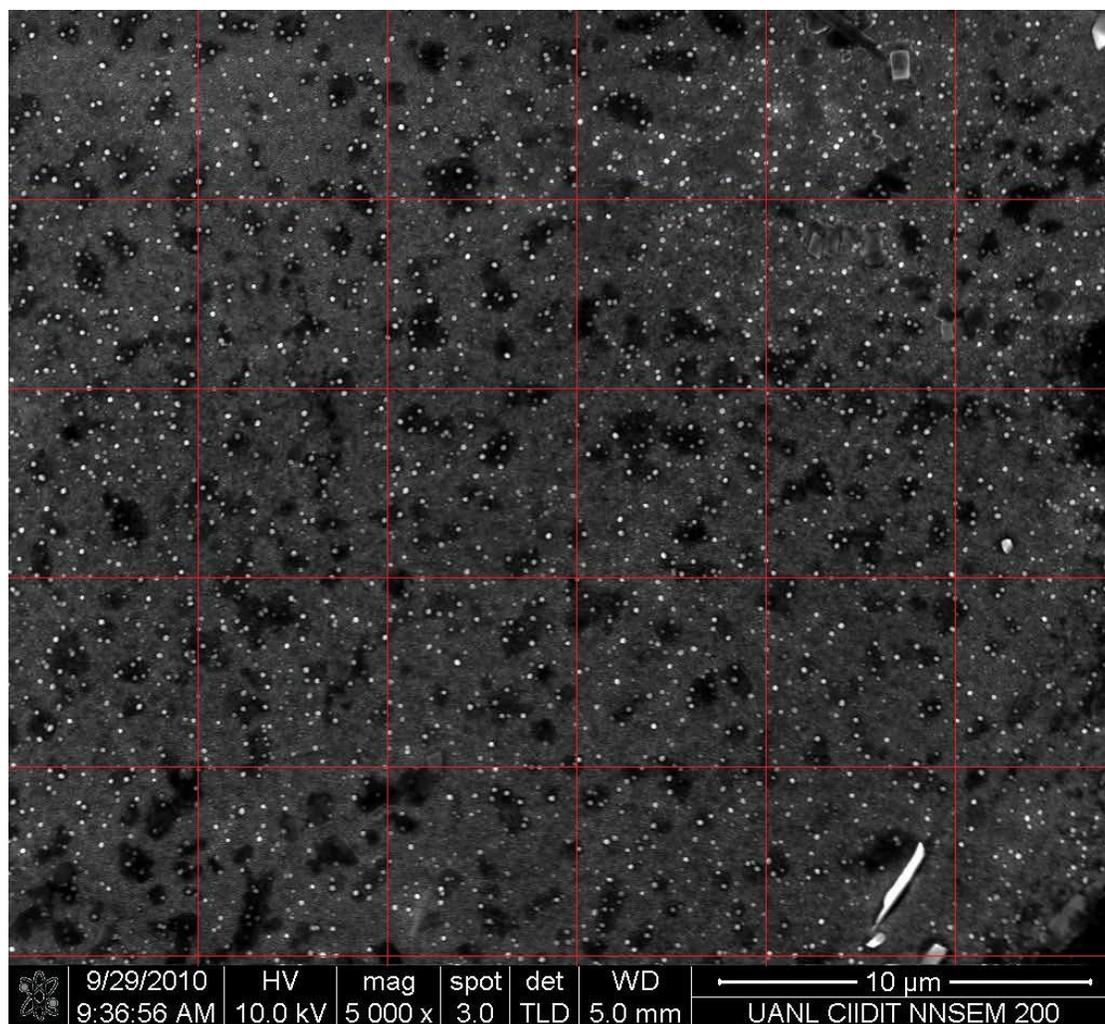


Figura 6.8. Imagen usada para el análisis de R&R con el método de conteo manual

Se midió R&R con el método de ANOVA con la participación de dos operadores y tres réplicas en 25 extracciones de 5 x 5 μm , Figura 6.8, los resultados del conteo son presentados en la TABLA 6.3, para fines de la medición R&R se consideraron las extracciones que contenían la fase delta δ en el conteo de γ' .

TABLA 6.3

MEDICIÓN PARA EL ANÁLISIS DE R&R

#	Operador 1 (OP1) (γ')			Operador 2 (OP2) (γ')		
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	Replica 1	Replica 2	Replica 3
1	87	88	88	89	88	87
2	92	93	91	94	96	93
3	98	99	100	101	100	99
4	88	91	89	90	92	89
5	95	93	95	96	96	94
6	93	92	91	90	90	90
7	80	80	81	81	79	81
8	79	75	74	75	74	76
9	87	88	87	88	90	88
10	78	76	78	78	76	78
11	88	89	88	89	92	90
12	87	87	87	87	87	86
13	92	93	92	95	92	93
14	83	84	84	81	81	82
15	80	78	79	81	77	79
16	107	107	109	108	109	107
17	96	97	96	95	98	96
18	90	95	94	93	94	93
19	83	83	83	83	82	84
20	95	94	95	97	99	98
21	90	91	90	91	89	90
22	80	80	79	79	79	79
23	83	83	84	85	86	85
24	78	74	75	73	73	72
25	75	76	75	75	76	75

6.3.1 Prueba de normalidad

Cuando se tiene muestras pequeñas, $n < 30$, se debe averiguar si el comportamiento de la curva de datos es gaussiana para poder hacer un ANOVA, por lo que se consideró una prueba de normalidad Anderson-Darling para cada réplica.

1. Hipótesis nula: $H_0: A^2 = A_0^2$
2. Hipótesis alternativa: $H_1: A^2 \neq A_0^2$
3. Estadístico de prueba:
 - OP1-Replica 1: $A^2 = 0.311$
 - OP1-Replica 2: $A^2 = 0.325$
 - OP1-Replica 3: $A^2 = 0.217$
 - OP2-Replica 1: $A^2 = 0.211$
 - OP2-Replica 2: $A^2 = 0.315$
 - OP2-Replica 3: $A^2 = 0.158$
4. Región de rechazo [22] con un α de 0.05: $A_\alpha^2 = 0.787$

se observa que ninguna réplica es mayor a la región de rechazo, se puede concluir de la prueba estadística que todas las curvas de los grupos de datos tiene un comportamiento normal.

6.3.2 Análisis de repetitividad y reproducibilidad

Se presenta a continuación los resultados de una ANOVA de dos factores, TABLA 6.4, para realizar un R&R a partir de los datos de la TABLA 6.3. La solución ecuaciones, presentadas en el CAPÍTULO 4, de repetitividad, R_1 , reproducibilidad, R_2 , la interacción entre factores, I , sistema de medición, R&R, variación entre parte y parte, V_P , y la variación total del sistema de medición, V_T son presentadas a continuación. El efecto en porcentaje de la variación del sistema de medición y la variación de la muestra, se exhibe en la TABLA 6.5, se realizó el cálculo involucrando seis desviaciones estándar.

TABLA 6.4

ANOVA PARA 3 RÉPLICAS DE UN EXPERIMENTO DE FACTORES A
(OPERADOR) CON 2 NIVELES Y B (IMAGEN) CON 25 NIVELES

Fuente	G.L.	SC	CM	F
A	$a - 1$	SCA	$CMA = SCA / (a - 1)$	CMA/CME
B	$b - k$	SCB	$CMB = SCB / (b - 1)$	CMB/CME
AB	$(a - 1)(b - k)$	SC(AB)	$CM(AB) = \frac{SC(AB)}{(a - 1)(b - 1)}$	CM(AB)/CME
Error	$ab(r - 1)$	SCE	$CME = SCE / ab(r - 1)$	
Total	$abr - 1$	SC Total		
Resultados				
A	1	2.4	2.407	1.92
B	24	10246.0	426.916	340.62
AB	24	73.8	3.073	2.452
Error	100	125.3	1.253	
Total	149	10447.5		

$$R_1 = 6\sqrt{CME} = 6.7171$$

$$R\&R = \sqrt{R_1^2 + R_2^2 + I^2} = 8.1829$$

$$R_2 = 6\sqrt{\frac{CMA - CM(AB)}{bn}} = 0.0002$$

$$V_p = 6\sqrt{\frac{CMB - CMAB}{an}} = 50.4287$$

$$I = 6\sqrt{\frac{CM(AB) - CME}{n}} = 4.6733$$

$$V_T = \sqrt{R\&R^2 + V_p^2} = 51.0883$$

TABLA 6.5

R&R Y PORCENTAJE DE CONTRIBUCIÓN

	Variación (6σ)	Desviación Estándar	Varianza	Contribución (%)
R₁	6.7171	1.1195	1.2533	1.73
R₂	0.0002	0.0000	0.0000	0.00
I	4.6733	0.7789	0.6067	0.84
R&R	8.1829	1.3638	1.8600	2.57
V_P	50.4287	8.4048	70.6404	97.43
V_T	51.0883	8.5147	72.5004	100.00

Es importante mencionar que las ecuaciones donde la sustracción era negativa, como la ecuación de reproducibilidad, para fines del cálculo se consideró como si tendieran a cero, ya que no puede haber contribuciones negativas. El porcentaje de variación debido al sistema de medición es igual a 2.57%, entonces se tomó como preciso el conteo de puntos en forma manual apoyado por el programa JMicroVision.

6.4 Diámetro promedio de γ'

Se determinó el diámetro de γ' con el uso de un microscopio electrónico de barrido. Para obtener una muestra representativa de la población se midieron treinta partículas en cada condición de tratamiento térmico, TABLA 6.6. Se realizaron las mediciones con una distancia de trabajo de 5 mm y un voltaje de aceleración de 10 kV. Con el fin de reducir los errores de medición se realizaron acercamientos de 80000X aumentos, Figura 6.9. Ver todas las micrográficas de las mediciones de diámetro en el APÉNDICE A.

La medición de partículas fue realizada de manera aleatoria, se tomaron en cuenta aquellas partículas brillaran más, una partícula se ve oscura cuando no se

encuentra al nivel del plano de medición y es común que estas partículas no aparezcan por completo.

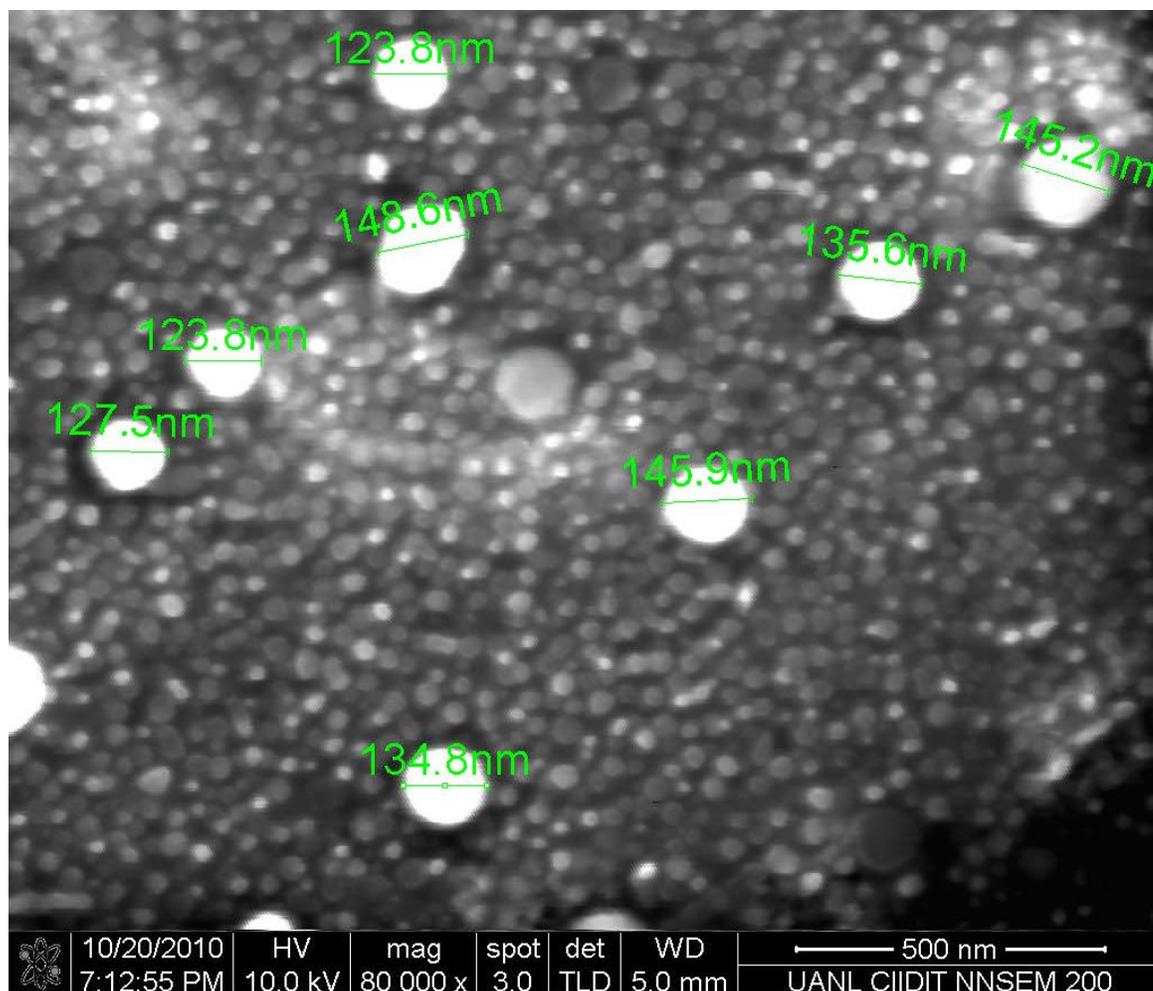


Figura 6.9. Ejemplo de medición del diámetro de γ'

El promedio en la medición de diámetro de γ' es de 132.81 nm, 133.96 nm, y 132.50 nm para los tratamientos TT1, TT2 y TT3 respectivamente.

TABLA 6.6

DIÁMETRO DE γ'

	Diámetro (nm)									
<i>TT1</i>	127.5	109.3	127.5	113.4	131.9	138.5	128.0	145.2	145.7	131.2
	143.2	148.6	134.8	137.5	143.1	116.6	127.7	138.7	109.3	157.3
	139.2	128.3	145.9	115.0	116.6	153.2	123.9	117.5	149.5	140.1
<i>TT2</i>	138.6	156.8	124.3	160.6	158.1	131.3	103.6	131.1	122.9	127.7
	131.9	110.2	109.3	104.3	131.3	153.2	136.5	134.8	127.7	126.4
	131.6	123.9	153.7	139.4	145.4	133.9	171.5	121.1	131.2	146.4
<i>TT3</i>	104.3	117.7	110.8	99.0	124.1	113.8	121.6	150.9	160.3	127.5
	150.9	138.6	127.5	123.8	148.6	123.8	134.8	145.9	135.6	145.2
	145.0	153.2	109.3	171.2	125.9	142.8	136.0	130.8	124.7	131.3

6.5 Densidad numérica de γ'

En base a las pruebas estadísticas realizadas al ataque electrolytico para revelar las fases γ' y δ , y al análisis de R&R se considera que el método para llevar a cabo el conteo de γ' es adecuado para la obtención de datos en forma precisa. Para el caso del TT1 y TT3 se realizó un conteo en sesenta imágenes de 5 x 5 μm . Para el análisis de repetitividad se realizó el conteo en el TT2 de manera que las ciento veinte mediciones son consideradas para obtener la densidad numérica promedio. Ver imágenes en el APÉNDICE B.

En la TABLA 6.7 se presenta los datos del TT1, el promedio de los datos es igual a 90.30 (γ'). En la TABLA 6.8 se presenta los datos del TT3, el promedio de los datos es igual a 82.52 (γ').

TABLA 6.7

MEDICIÓN DE DENSIDAD NUMÉRICA DE γ' PARA EL TT1

Número de partículas por unidad de área					
(γ')					
94	98	85	87	85	88
101	93	88	83	92	98
96	100	89	85	84	86
83	84	97	96	83	89
89	83	81	86	83	103
92	94	92	87	91	100
96	86	101	88	93	90
98	98	89	84	82	90
91	87	92	92	91	87
92	87	80	94	87	98

TABLA 6.8

MEDICIÓN DE DENSIDAD NUMÉRICA DE γ' PARA EL TT3

Número de partículas por unidad de área					
(γ')					
93	74	74	81	90	76
84	77	80	74	87	81
93	78	83	80	83	81
97	72	94	91	88	78
92	97	84	86	79	90
86	77	74	73	82	91
90	81	80	80	98	86
81	84	75	87	77	71
80	75	94	78	75	84
85	71	83	77	83	76

TABLA 6.9

MEDICIÓN DE DENSIDAD NUMÉRICA DE γ' PARA EL TT2

Número de partículas por unidad de área (γ')					
87	86	88	89	90	94
92	93	87	97	97	91
98	89	87	100	84	88
88	91	88	84	95	84
95	94	91	88	93	84
93	88	92	91	80	93
80	90	87	90	94	101
79	84	88	87	87	93
87	87	98	87	87	92
78	80	101	99	86	87
88	97	95	94	88	91
87	90	92	89	83	92
92	85	99	80	90	94
83	85	94	92	83	96
80	104	86	104	85	85
107	100	91	91	83	99
96	88	87	86	89	84
90	83	87	89	89	88
83	103	86	95	93	96
95	89	95	82	88	87

La TABLA 6.9 presenta los datos del TT2, el promedio de los datos es igual a 90.00 (γ'). Conociendo el número de partículas en una región, $E[N]$, de las condiciones TT1, TT2 y TT3, y el área, A , que es igual a $25\mu\text{m}^2$, con la ecuación 5.3 se calcula la densidad numérica por unidad de área, N_A :

$$N_A = E[N] / A = 90.30 / 25 = 3.612 (\mu\text{m}^{-2}) \quad \text{TT1}$$

$$N_A = 90.00 / 25 = 3.600 (\mu\text{m}^{-2}) \quad \text{TT2}$$

$$N_A = 82.52 / 25 = 3.301 (\mu\text{m}^{-2}) \quad \text{TT3}$$

Se conoce el diámetro promedio de partícula $E[A]$ para los tres tratamientos, resolviendo la ecuación 5.5 se determina la densidad numérica por unidad de volumen, N_V :

$$\begin{aligned} N_V &= N_A / E[A] = 3.612 / 0.13281 = 27.197 \text{ } (\mu\text{m}^{-3}) && \text{TT1} \\ N_V &= 3.600 / 0.13396 = 26.874 \text{ } (\mu\text{m}^{-3}) && \text{TT2} \\ N_V &= 3.301 / 0.13250 = 24.911 \text{ } (\mu\text{m}^{-3}) && \text{TT3} \end{aligned}$$

Ahora se puede estimar la fracción de volumen V_V , calculando el promedio del volumen de la partícula $E[V]$, considerando gamma prima como una esfera, usando la ecuación 5.6 se obtiene:

$$\begin{aligned} V_V &= E[V] N_V = 0.001262 * 27.197 = 0.03434 && \text{TT1} \\ V_V &= 0.001315 * 26.874 = 0.03534 && \text{TT2} \\ V_V &= 0.001276 * 24.911 = 0.03178 && \text{TT3} \end{aligned}$$

6.6 Probabilidad de la fase δ

Durante el barrido realizado para capturar imágenes y determinar la densidad numérica de γ' se observa con claridad que la fase δ posee una tendencia con respecto al tratamiento térmico de solubilizado. Para presentar en forma cuantitativa lo que se observa claramente, se eligió un método que involucra la probabilidad de aparición de fase δ en una red de puntos.

La fase delta se situó principalmente en fronteras de grano de manera que se capturaron dos imágenes, la primera centrada en una intersección de granos y la última centrada en un grano. Las micrografías se capturaron con una amplificación de 2500X, un tamaño de punto de 3.0 nm, distancia de trabajo de 5mm y un voltaje de 10kV. En la Figura 6.10 se presenta el mallado de 5 x 5 μm . Ver todas las imágenes en el APÉNDICE C.

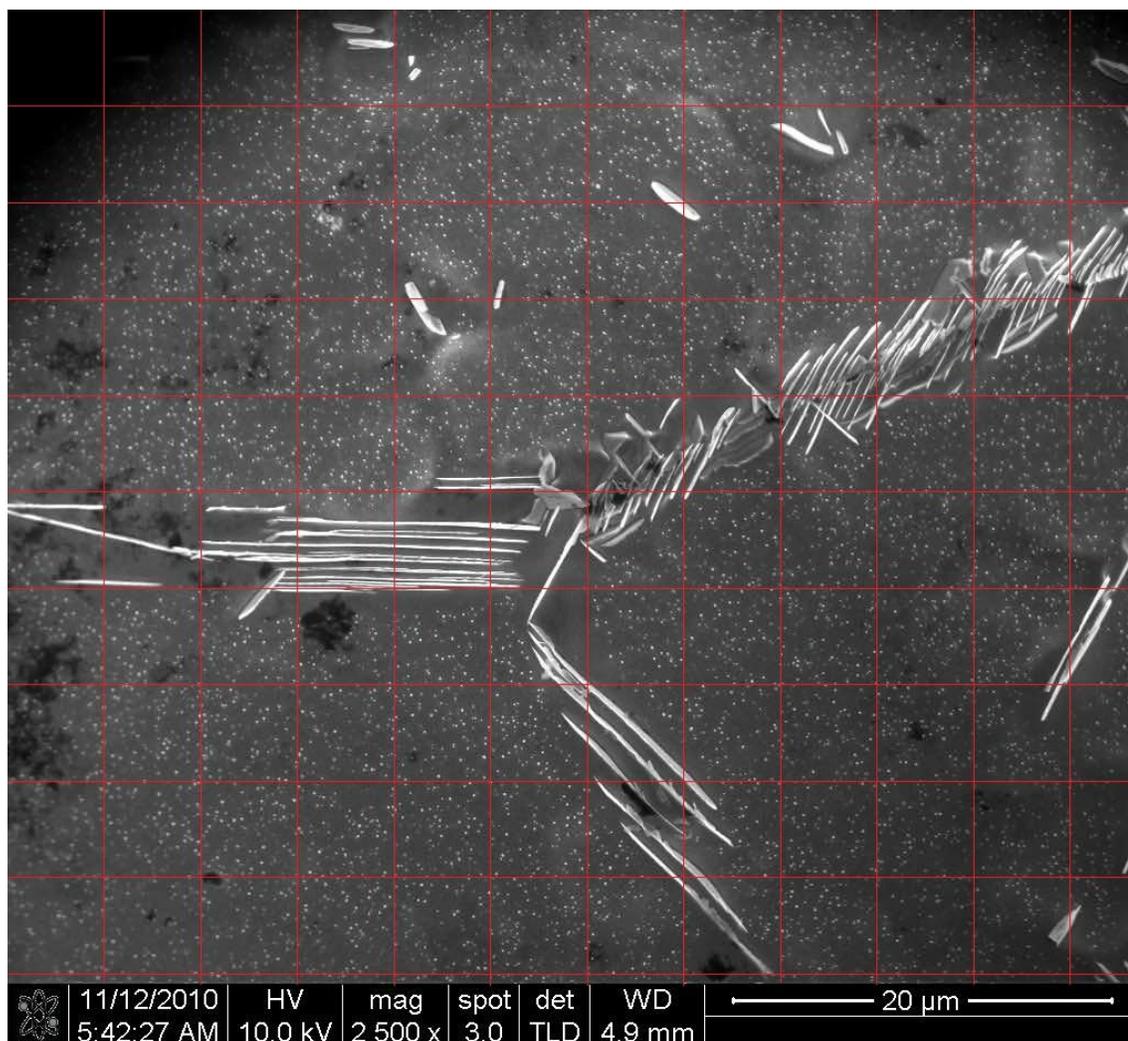


Figura 6.10. Ejemplo de mallado para determinar la probabilidad de δ

El experimento consistió en determinar la probabilidad, P , para que en una intersección del mallado se presente δ , dicho en otras palabras ocurra un evento de éxito, p . En un total de 110 eventos, n , el resultado de p en las imágenes centradas en la intersección de granos es igual a 18, 20 y 10, y en las imágenes centradas en un grano es igual a 27, 21 y 17 en las condiciones TT1, TT2 y TT3 respectivamente, retomando la ecuación 5.7 se resuelve:

$$P = p / n = 18 / 110 = 0.164$$

TT1

$P = 27 / 110 = 0.245$	TT1
$P = 20 / 110 = 0.182$	TT2
$P = 21 / 110 = 0.191$	TT2
$P = 10 / 110 = 0.091$	TT3
$P = 17 / 110 = 0.155$	TT3

Calculando P_p con la fórmula 5.8 se obtiene 0.204, 0.186 y 0.122. Con el sustento de la ecuación 5.1 se puede decir que la V_v es igual a 20.4%, 18.6% y 12.2% en TT1, TT2 y TT3 respectivamente.

6.7 ATD

A continuación se presenta los resultados del análisis de ATD, Figura 6.11, la caracterización se realizó a una velocidad de 40 °C/min de temperatura ambiente hasta 600°C después a 5 K/min de 600°C hasta 1200°C.

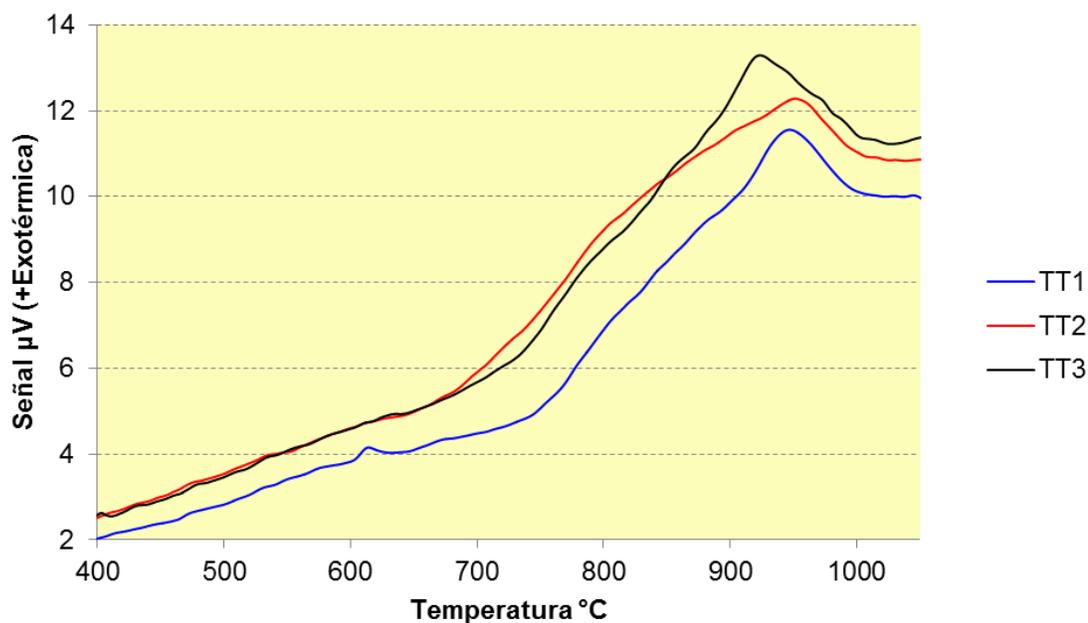


Figura 6.11. Resultados del calorímetro diferencial de barrido.

En la figura 6.11 se observa un cambio en las pendientes y se presentan debido a la disolución de fases cristalinas, primero γ' seguido de δ en un rango de temperaturas entre 680°C y 950°C.

6.8 Síntesis de resultados

TABLA 6.10

RESUMEN DE RESULTADOS

Característica	Condición de fabricación		
	TT1	TT2	TT3
Radio de γ' (nm)	66.40	66.98	66.25
N_A ($1/\mu\text{m}^2$)	3.612	3.600	3.301
N_V ($1/\mu\text{m}^3$)	27.197	26.874	24.911
V_V en γ' (%)	3.434	3.534	3.178
V_V en δ (%)	20.4	18.6	12.2

En la TABLA 6.10 se muestra un resumen de resultados del actual desarrollo tecnológico. Al comparar la densidad numérica por unidad de área con el promedio de los resultados de esfuerzo de cedencia en el ensayo de tensión a 704°C se encuentra una tendencia similar con respecto al tratamiento térmico de solubilizado, Figura 6.12. Se encontró una tendencia con mayor similitud entre la N_A y el tiempo a la ruptura realizado a 621 MPa y 704°C, Figura 6.13.

Se observó que la fase delta está relacionada con el tamaño de grano promedio, se muestra como a mayor cantidad de precipitado disminuye el crecimiento de grano. En la Figura 6.14 se presenta una comparación del comportamiento en delta y tamaño de grano.

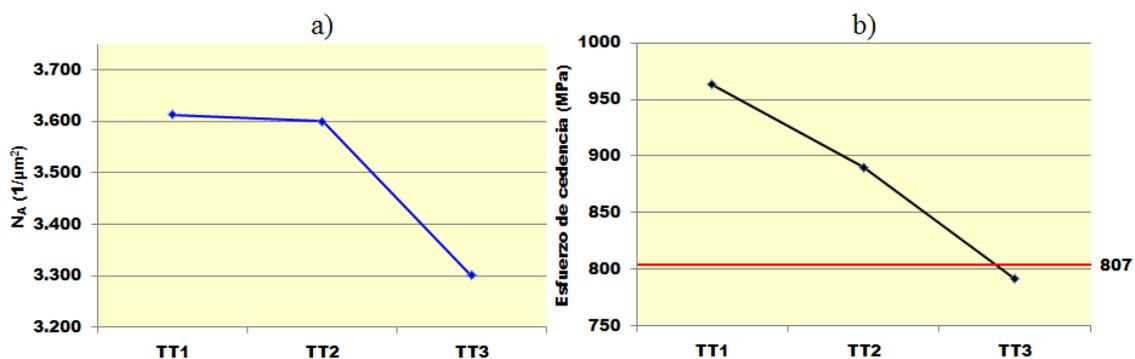


Figura 6.12. Comparación del comportamiento de la densidad numérica de γ' , a), y el esfuerzo de cedencia en ensayo de tensión a 704°C , b).

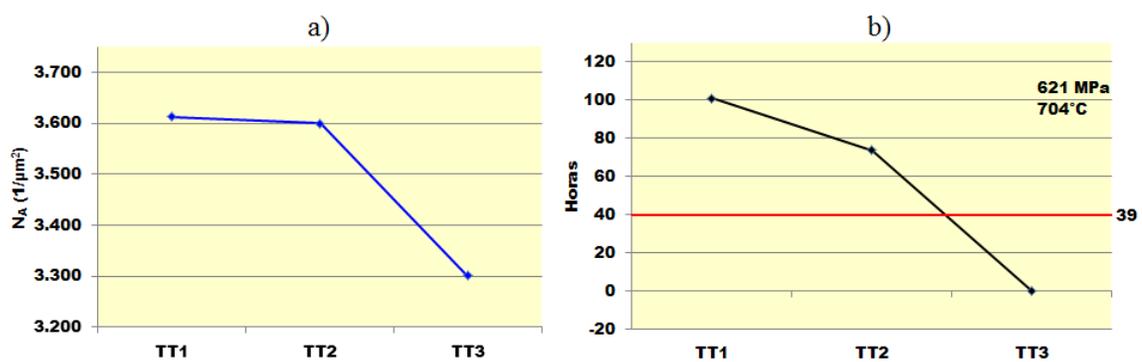


Figura 6.13. Comparación del comportamiento de la densidad numérica de γ' , a), y el tiempo de ruptura a 621MPa y 704°C , b).

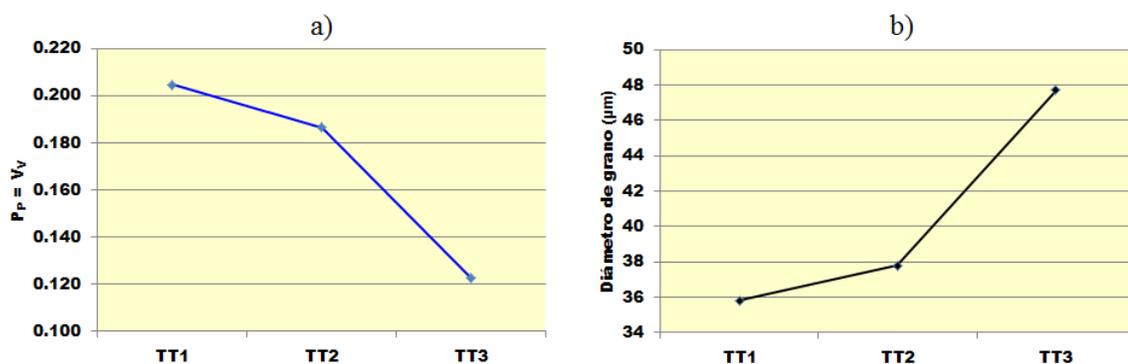


Figura 6.14. Comparación del comportamiento de la fracción de puntos en la fase δ , a), y el tamaño de grano promedio, b).

La evidencia entre el comportamiento del precipitado γ' con respecto a las propiedades mecánicas del material puede respaldarse con la ecuación 3.6 para determinar el esfuerzo de corte crítico por partículas ordenadas. Cao reportó la energía de límite de reflejo de fase, $\gamma_{apb} = 0.27 \text{ J/m}^2$, para la aleación ATI 718Plus [28]. Con las fracciones volumétricas, f , y el radio promedio de partículas reportadas en el actual trabajo. Además con el uso del módulo de corte, $G = 80 \text{ GPa}$ y el vector de Burgers, $b = 0.25 \text{ nm}$ [2], se obtiene el esfuerzo de corte crítico por partículas ordenadas:

$$T_c = \frac{\gamma_{apb}}{2b} \left[\left(\frac{6\gamma_{apb}fr}{\pi^{\frac{1}{2}}Gb^2} \right)^{1/2} - f \right] = \frac{0.27}{2(2.5 \times 10^{-10})} \left[\left(\frac{6 * 0.27 * 0.03434 * (66.40 * 10^{-9})}{3.14 * \frac{1}{2} * (80 * 10^9) * (2.5 * 10^{-10})^2} \right)^{1/2} - 0.03434 \right] \quad \text{TT1}$$

$$= 351.78 \text{ MPa}$$

$$T_c = 358.22 \text{ MPa} \quad \text{TT2}$$

$$T_c = 338.70 \text{ MPa} \quad \text{TT3}$$

No obstante el endurecimiento por partículas ordenadas no es el único que tiene efecto en el material, es el conjunto de la interacción de mecanismos de endurecimiento como el módulo local, interfase de partícula y matriz, esfuerzo de fricción entre partícula y matriz, por mencionar algunos.

Los resultados de ATD mostraron en la figura 6.11 como el cambio de pendiente se presenta a una temperatura aproximada de 745°C en el TT1, mientras que las otras dos muestras presentan su cambio a menor temperatura. Por lo tanto se puede inferir que una muestra que presenta su disolución de fases o un cambio en la pendiente a mayor temperatura tendrá mayor resistencia a temperaturas elevadas. De acuerdo a las normas AMS 5441 y AMS 5442 el ensayo de esfuerzo a la ruptura se realiza a 704°C , en la Figura 6.4 se presenta un resultado más consistente de tiempo de resistencia en el TT1 respecto a los otros dos. Los resultados de ATD y ensayo de esfuerzo a la ruptura son reflejo de la distribución y cantidad de precipitados presentes en la aleación.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

La hipótesis planteada se acepta parcialmente, se observó que una densidad numérica mayor mejora las propiedades a elevadas temperaturas y a temperatura ambiente, sin embargo no hay evidencia con el trabajo realizado que el tamaño de diámetro en γ' muestre una tendencia con respecto al tratamiento térmico.

Todas las etapas de medición de la densidad numérica fueron evaluadas estadísticamente, se obtuvieron valores de más del 95% de confiabilidad a excepción del error tipo II en la comparación entre ataque y ataque en una misma muestra donde se presentó una confiabilidad del 80%. Lo anterior lleva a recomendar que se prueben diferentes métodos de ataque, reactivos, controlar la temperatura del electrolito o aumentar el número de muestras analizadas para mejorar la probabilidad de error tipo II en un análisis de medias. Para concluir de forma contundente si el diámetro de γ' presenta una tendencia con respecto a las propiedades mecánicas se recomienda realizar una análisis estadístico similar al realizado para la densidad numérica.

El tratamiento térmico de solubilizado por debajo de δ solvus permite el crecimiento de la fase δ en las fronteras de grano. El crecimiento de fase δ en las fronteras de grano limita el crecimiento de tamaño de grano. Con un menor tamaño de grano y la presencia de fase δ se aumenta la concentración de γ' .

La densidad numérica de γ' es proporcional a la cantidad de horas de resistencia en un ensayo de esfuerzo a la ruptura. Valores de 3.6 fases de γ' por μm^2 se verán reflejados en superar las pruebas de ensayo de esfuerzo a la ruptura de acuerdo a las normas AMS 5441 y AMS 5442. La condición de tratamiento térmico que da mejores resultados en la densidad de γ' es con un tratamiento térmico de solubilizado de 950°C por 2 horas y enfriado en aire, un envejecido de 788°C por 8 horas enfriado en el horno hasta 704°C , más 8 horas a 704°C enfriado en aire.

La probabilidad de fase δ es inversamente proporcional al tamaño de grano promedio. Cumpliendo con el objetivo se observó el efecto de las fases γ' y δ , a diferentes procesos termomecánicos.

7.1 Sugerencias para futuros trabajos

Dada la constante comparación en las aleaciones ATI718 Plus, Waspaloy e INCO 718, se propone realizar un análisis similar para las otras dos aleaciones, se pueden obtener comparaciones de precipitados y propiedades. De manera que se llegue a entender las diferencias en propiedades e identificar oportunidades o limitaciones en la metalurgia física de las aleaciones.

Obteniendo una matriz de datos confiable se puede evaluar la fabricación de nuevos modelos de predicción de esfuerzo de corte crítico para partículas ordenadas.

Se propone evaluar nuevos métodos de ataque para reducir la probabilidad de error en la medición, así como un análisis similar al realizado para obtener la densidad numérica en el trabajo actual pero enfocado en la medición del tamaño de partícula.

REFERENCIAS

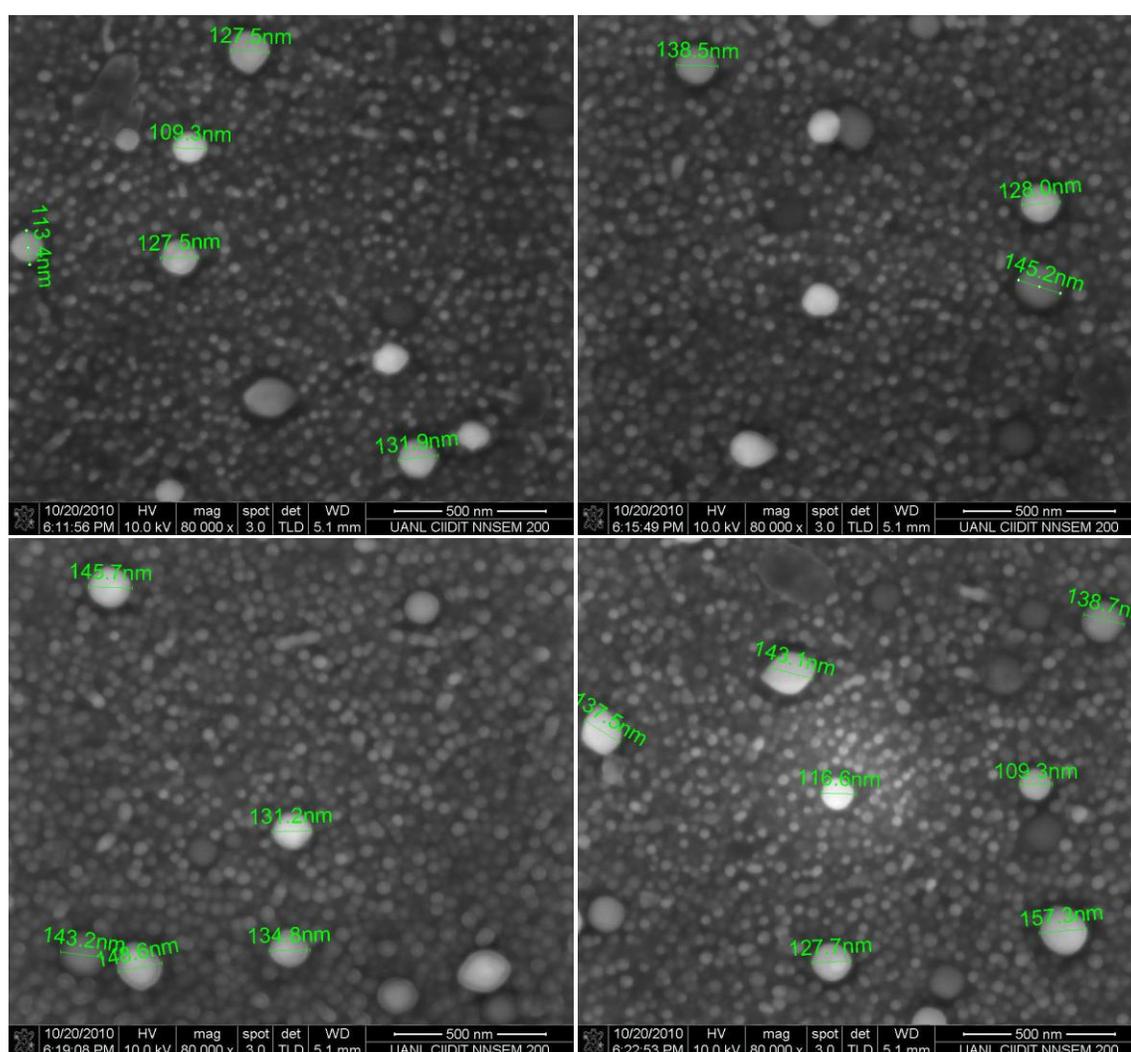
1. Matthew J. Donachie, Stephen J. Donachie. "Superalloys a Technical Guide". Ed. 2. 2002. pp. 1-200.
2. Roger C. Reed. "The Superalloys Fundamentals and Applications". 2002. pp. 1-200.
3. D. R. Askeland y P. P. Phulé. Ciencia e ingeniería de los materiales. Cuarta edición. 2004. p.p. 130-160.
4. R. A. Jeniski, Jr. y R. L. Kennedy. "Development of ATI Allvac® 718Plus® Alloy & Applications". Second Symposium on Recent Advantages of Nb-Containing Materials in Europe. 2006. pp. 1-10.
5. R. L. Kennedy, W.D. Cao, T.D. Bayha, y R.A. Jeniski. "Developments in Wrought Nb Containing Superalloys (718+100°F)". Niobium for High Temperature Applications, ed. por Young-Won Kim y Tadeu Carneiro, TMS, 2004, pp. 11-21.
6. StreetInsider. "Allegheny Tech (ATI) Signs to Supply 718Plus alloy to GE's (GE) Aviation Division". <<http://www.streetinsider.com/Corporate+News/Allegheny+Tech+%28ATI%29+Signs+to+Supply+718Plus+alloy+to+GEs+%28GE%29+Aviation+Division/5666201.html>>, 2010, [consulta: Jun 2010].
7. O. Covarrubias. "Microstructural and Mechanical Effects of Thermo-mechanical Processing on ATI 718Plus® Contoured Rings". European Symposium on Superalloys and Their Applications. 2010.
8. W.D. Cao. "Solidification and Solid State Phase Transformation of Allvac® 718Plus™ Alloy". Sixth International Special Emphasis Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, ed. by E. A. Loria, TMS. 2005, pp. 165-177.
9. A.K. Singh, N. Louat, y K. Sadananda. "Dislocation Network Formation and Coherency Loss around Gamma-Prime Precipitates in a Nickel-Base Superalloy. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 19. 1988, pp. 2965-2973.

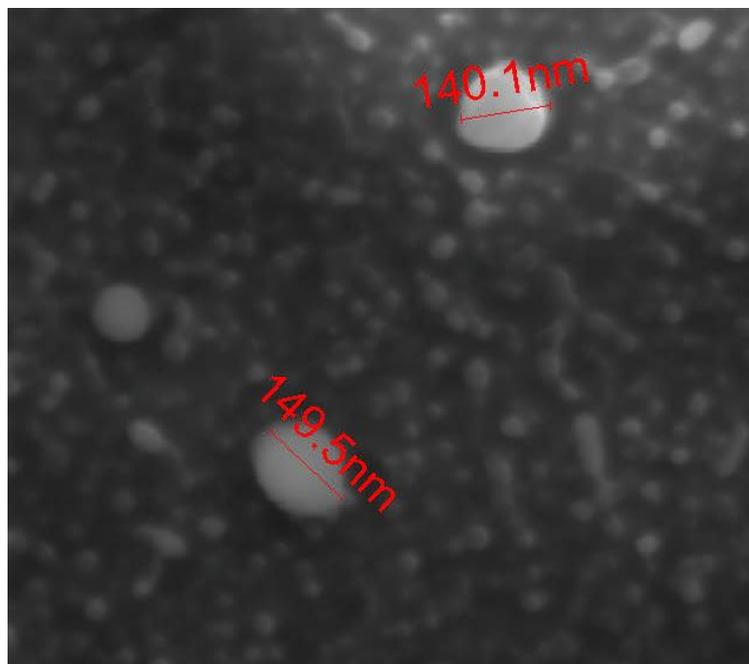
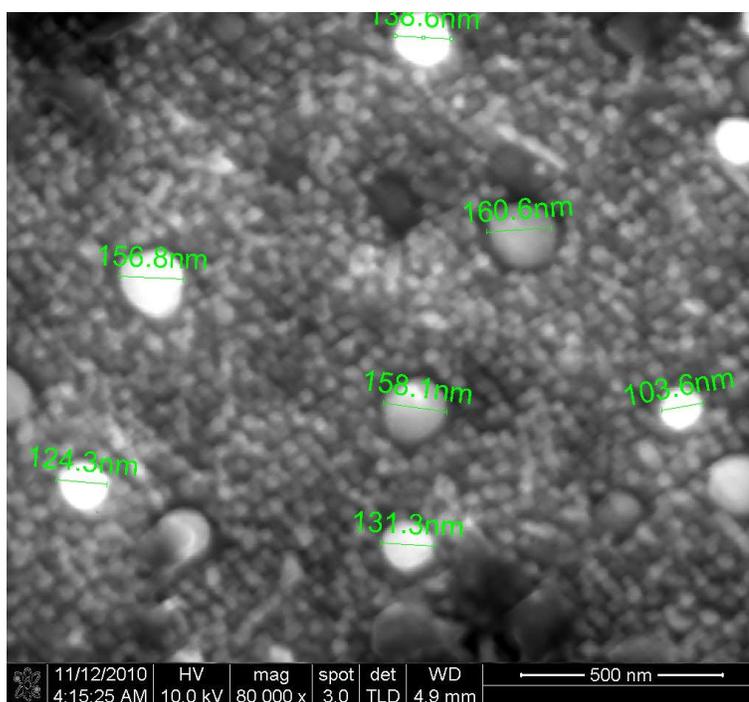
10. Joachim Rösler, Martin. Bäker y Harald. Harders. “Mechanical Behaviour of Engineering Materials: Metals, Ceramics, Polymers, and Composites”. 2007. pp 15-16.
11. R.F. Decker. “The Evolution of Wrought Age-Hardenable Superalloys”. High-temperature materials, JOM. 2006. pp 32-36.
12. Saied Azadian, Liu-Ying Wei y Richard Warren. “Delta phase precipitation in Inconel 718. Materials Characterization”. 2004. 53. pp. 7-16.
13. Naval Research Laboratory Center for Computational Materials Science. “Crystal Lattice Structures”. <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/d0_a.html> [consulta: Nov 2010].
14. C.A. Dandre, C.A. Walsh, R.W. Evans, R.C. Reed y S.M. Robe. “Microstructural Evolution of Nickel-Base Superalloy Forgings during Ingot-to-Billet Conversion: Process Modeling and Validation”. Superalloys 2000. Ed. por Kenneth A. Green, Tresa M. Pollock y Robert D. Kissinger. TMS. 2000. pp. 85-94.
15. R. L. Kennedy. “ALLVAC® 718PLUS™, superalloy for the next forty years”. Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, ed. por E. A. Loria, JOM. 2005.
16. Xishan Xie, Chunmei Xu, Gailian Wang, Jianxin Dong, Wei-Di Cao, Richard Kennedy, “TTT Diagram of a Newly Developed Nickel-Base Superalloy – Allvac® 718Plus™”. Sixth International Special Emphasis Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives, ed. by E. A. Loria. 2005, pp. 193-202.
17. Wei-Di Cao y R.L. Kennedy. “Recommendations for Heat Treating Allvac® 718Plus® Alloy Parts”. Reporte técnico de Allvac. 2006.
18. G. E. Dieter. “Mechanical Metallurgy”. 1988. p.p.
19. D. B. Williams, C. B. Carter. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science, Segunda edición. 2009. p.p 74.
20. Paul Gabbott. Principles and Applications of Thermal Analysis. 2008. p.p. 2-4.
21. M. R. Spiegel, J. Schiller, R. A. Srinivasan. Probabilidad y Estadística, Segunda edición. 2004.
22. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. “Anderson-Darling Test”. <<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda35e.htm>> [consulta: Dic 2010].

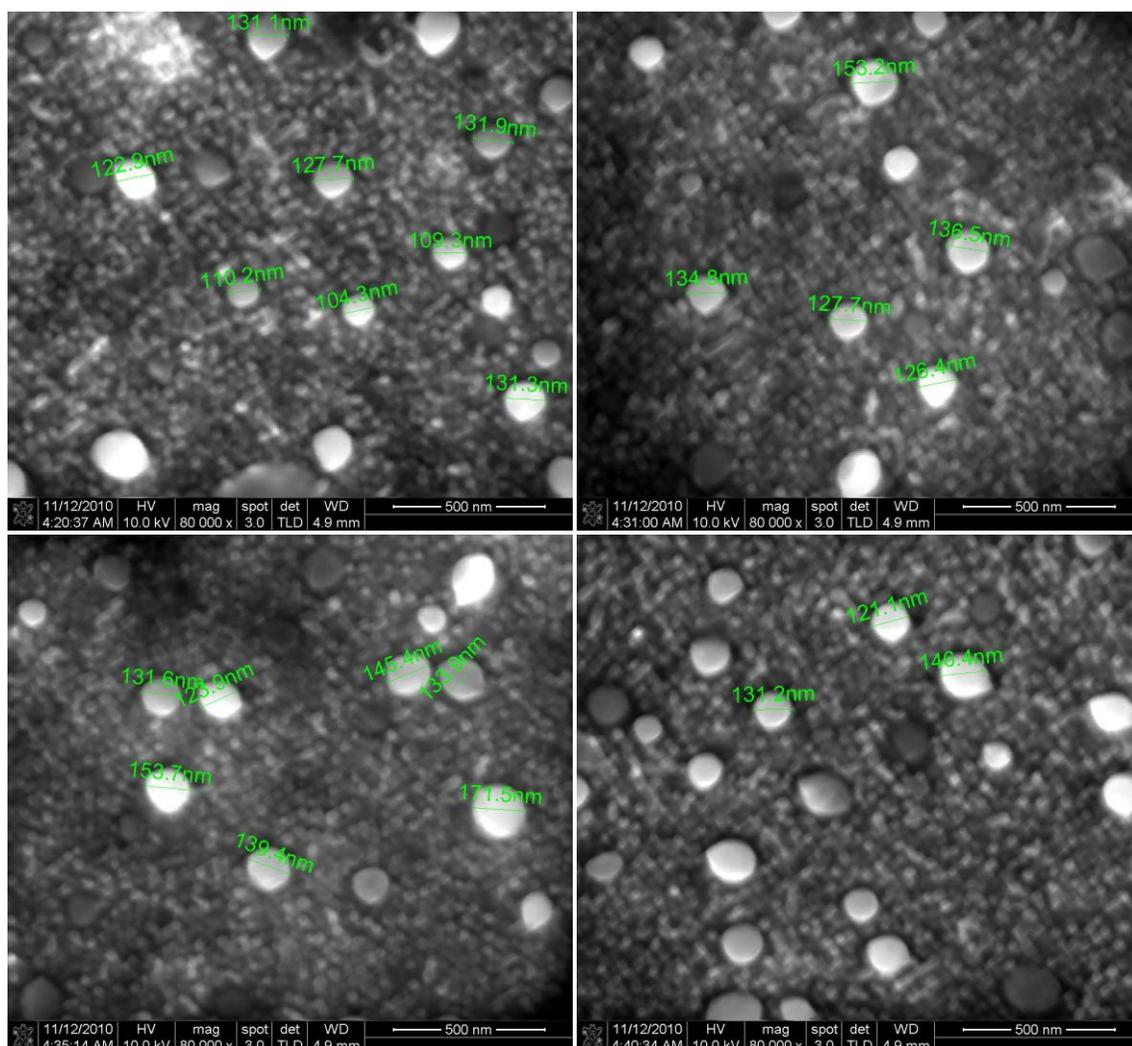
23. A. de Mendieta. “Toma de decisiones a través de métodos estadísticos”. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas-UANL. 2010.
24. Engineered Software, Inc. “Repeatability and Reproducibility”. <engineeredsoftware.com/papers/msa_rr.pdf> [Consulta: Dic 2010].
25. ASM International. “Metallography and Microstructures”. Edición 9 de Metals Handbook. Electrolytic Polishing revisado por Elisabeth Weidmann, Struers, Inc. 1992.
26. ASTM International. “ASTM E407-99 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”. 1999. p. 12.
27. Adrian Baddeley, Eva B. Vedel Jensen. “Stereology for Statisticians”. 2005
28. W. Cao y R. Kennedy. “New developments in wrought 718-type superalloys”. Acta Metallurgica Sinica, Vol. 18, 2005, p.p. 39–46.

APÉNDICES

APÉNDICE A

IMÁGENES DE LA MEDICIÓN DEL DIÁMETRO EN γ' Figura A1. Diámetro de γ' en TT1

Figura A2. Diámetro de γ' en TT1Figura A3. Diámetro de γ' en TT2

Figura A4. Diámetro de γ' en TT2

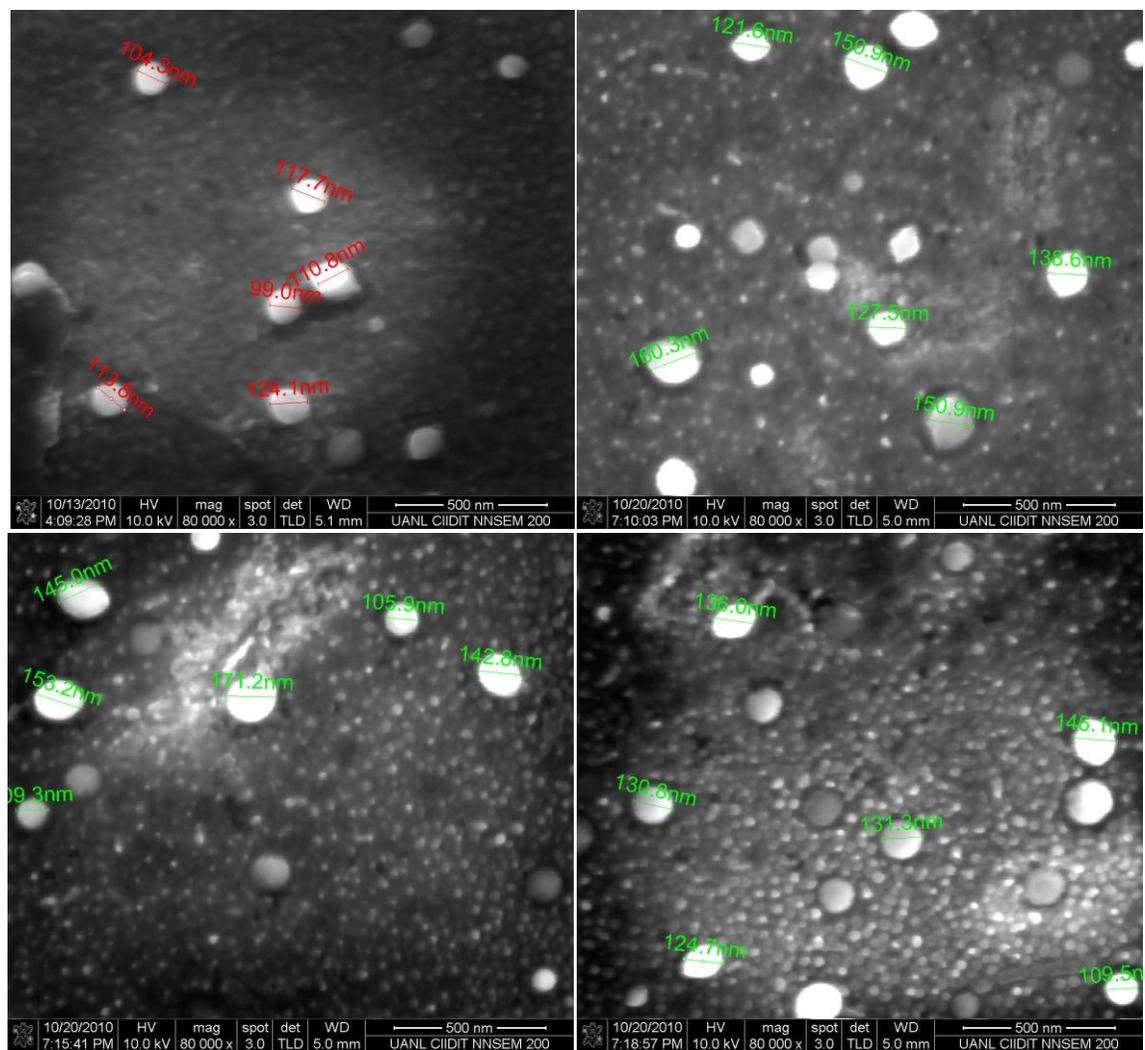


Figura A5. Diámetro de γ' en TT3

APÉNDICE B

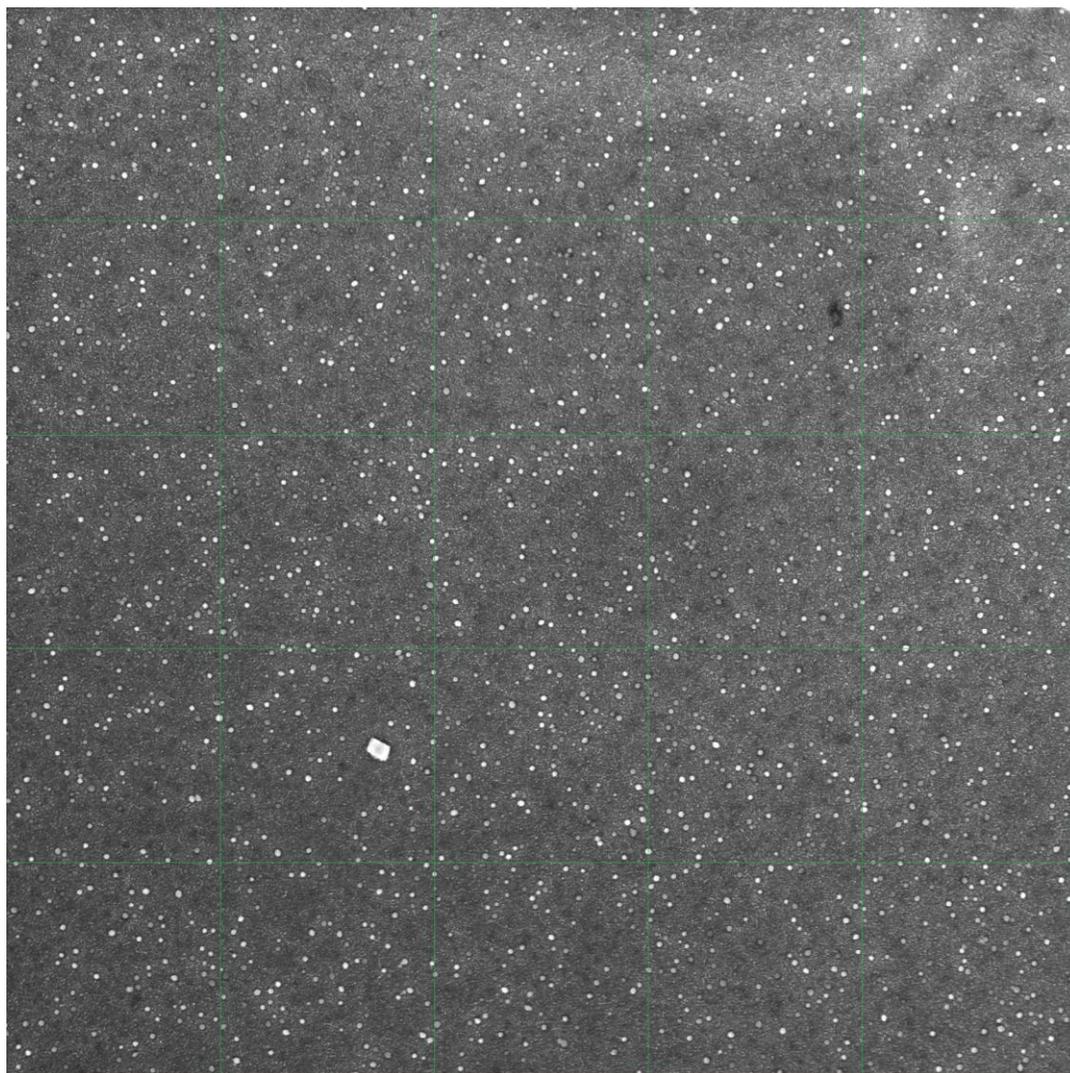
IMÁGENES PARA DETERMINAR LA DENSIDAD NUMÉRICA DE γ' 

Figura B1. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

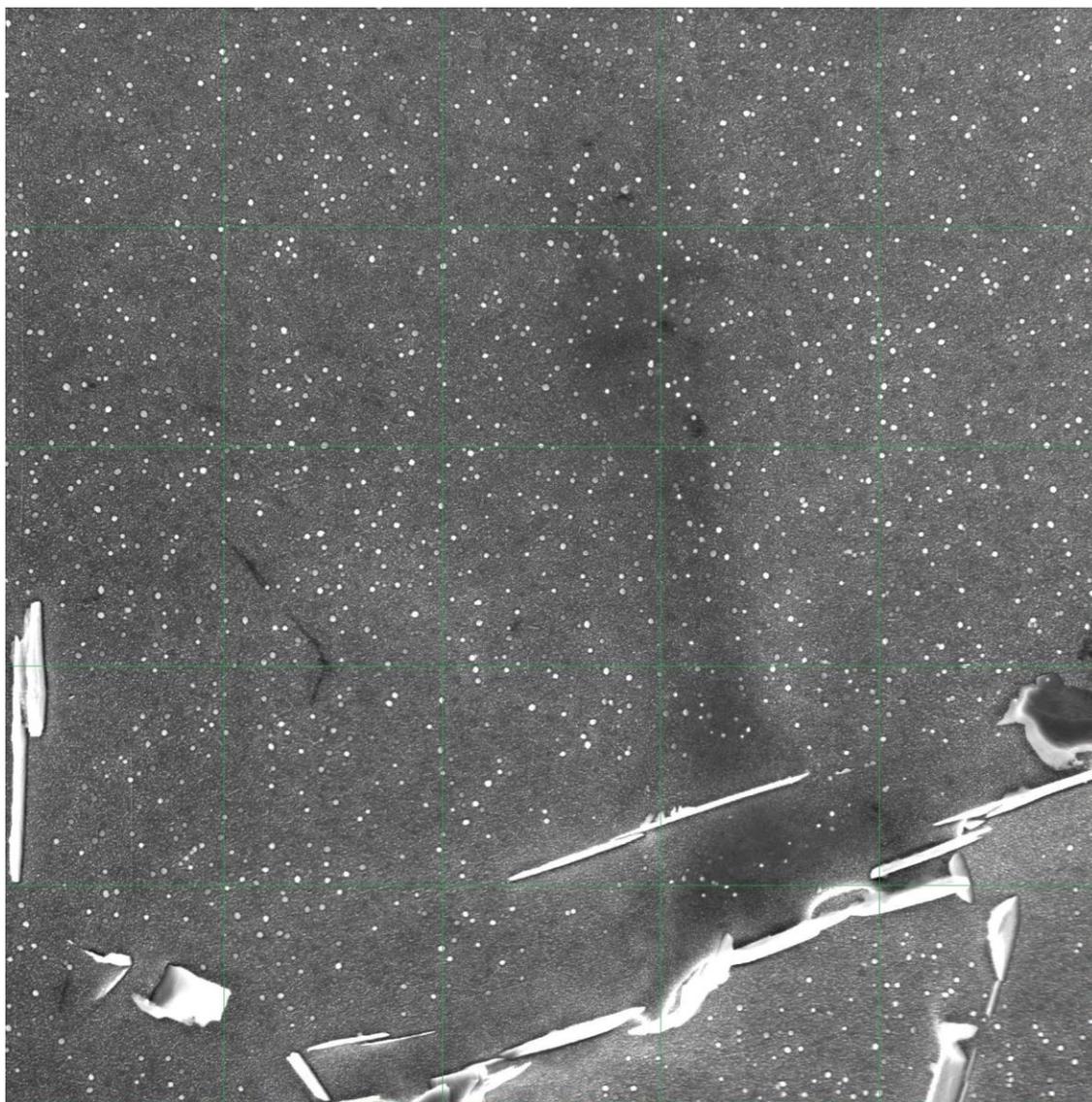


Figura B2. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

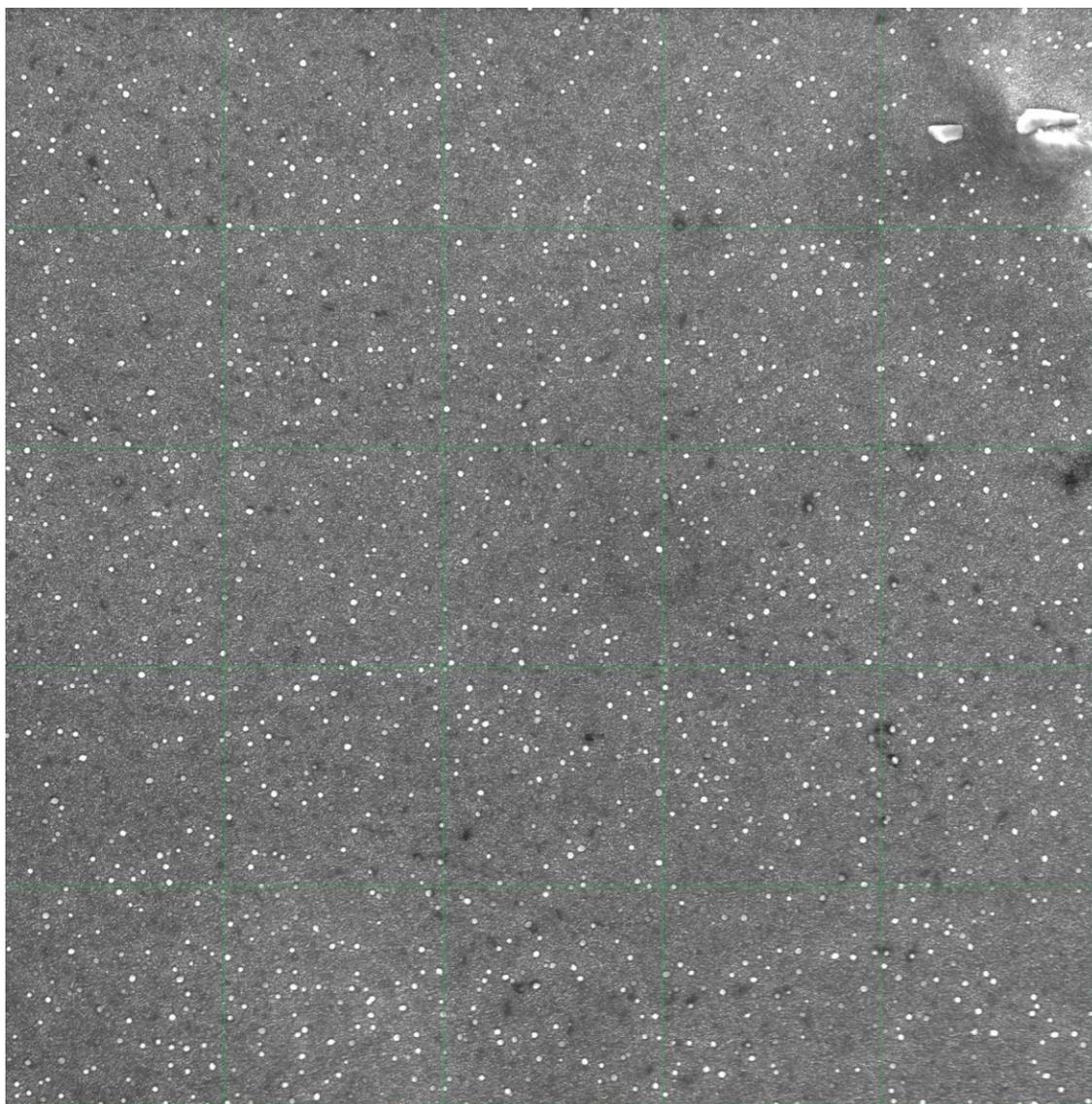


Figura B3. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

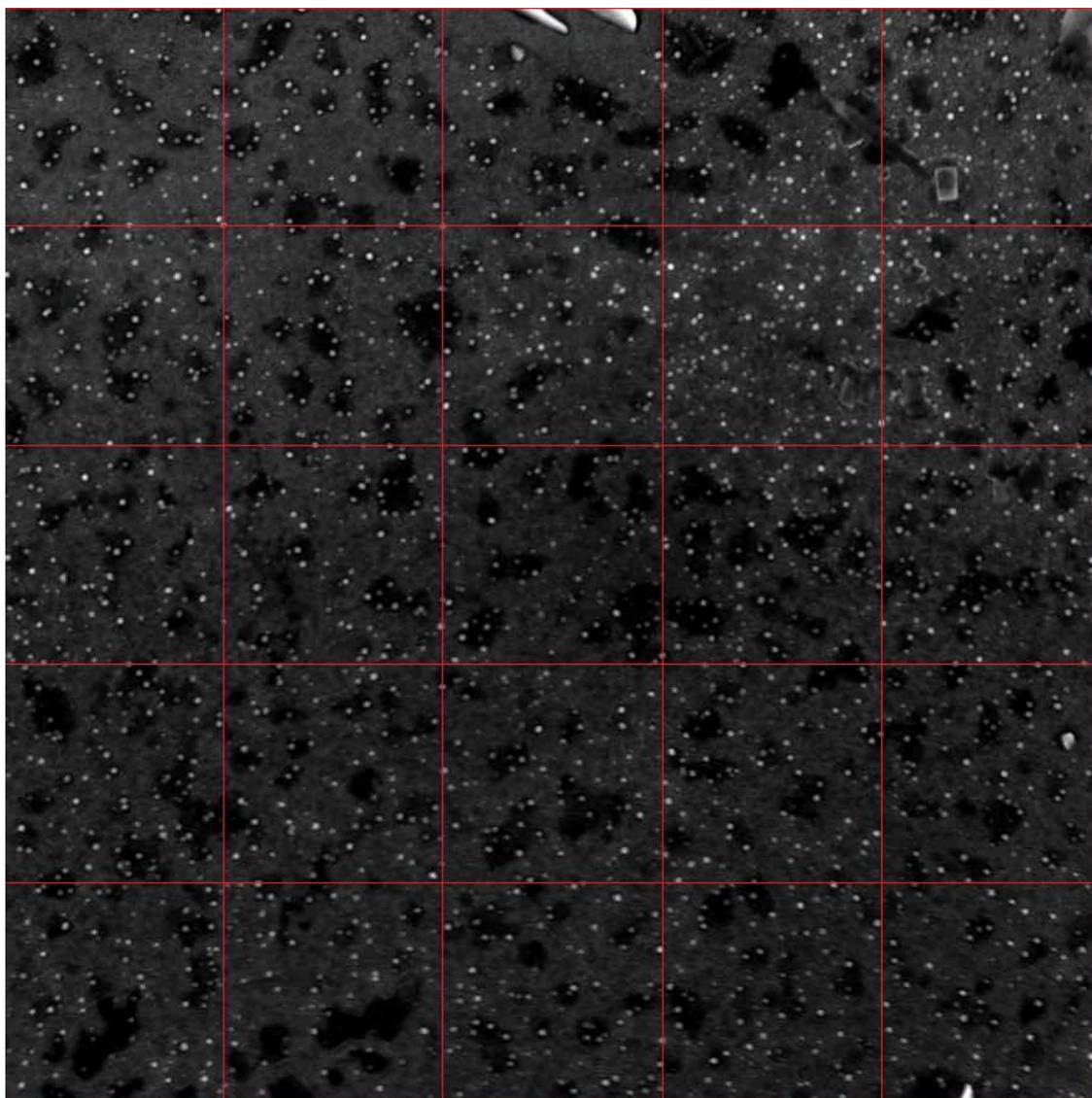


Figura B4. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-1^{er} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)

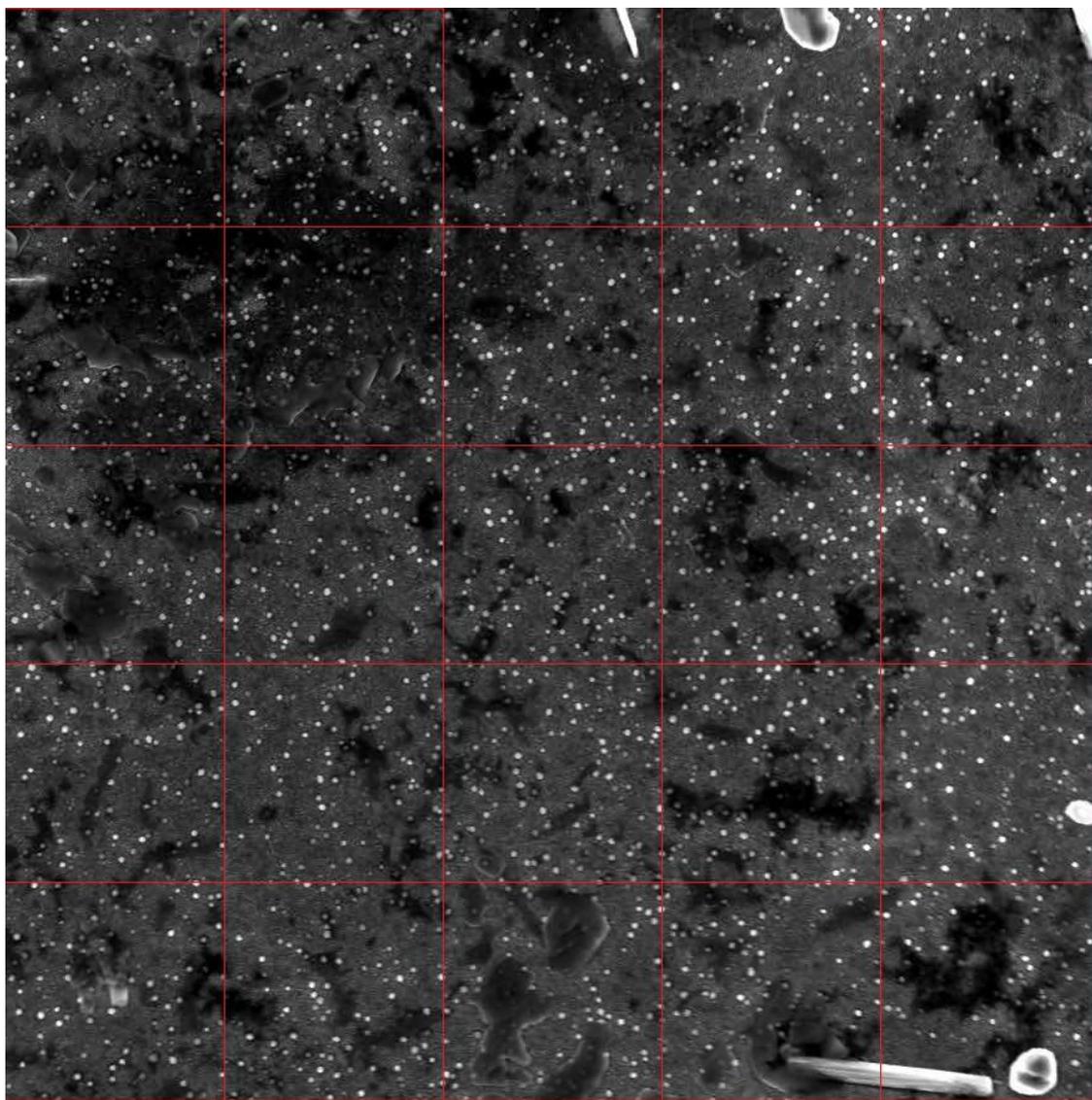


Figura B5. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-1^{er} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)

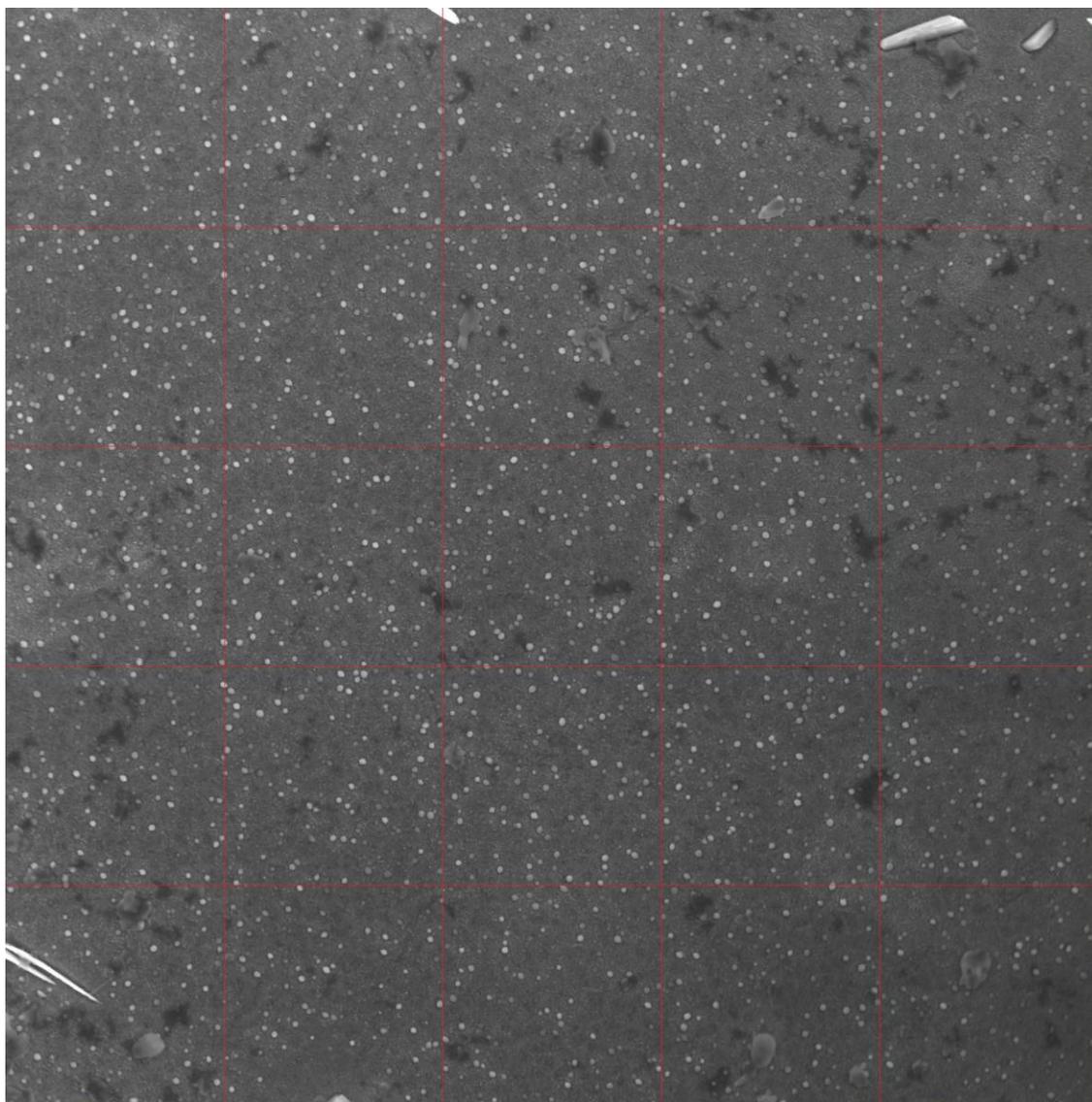


Figura B6. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-2^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)

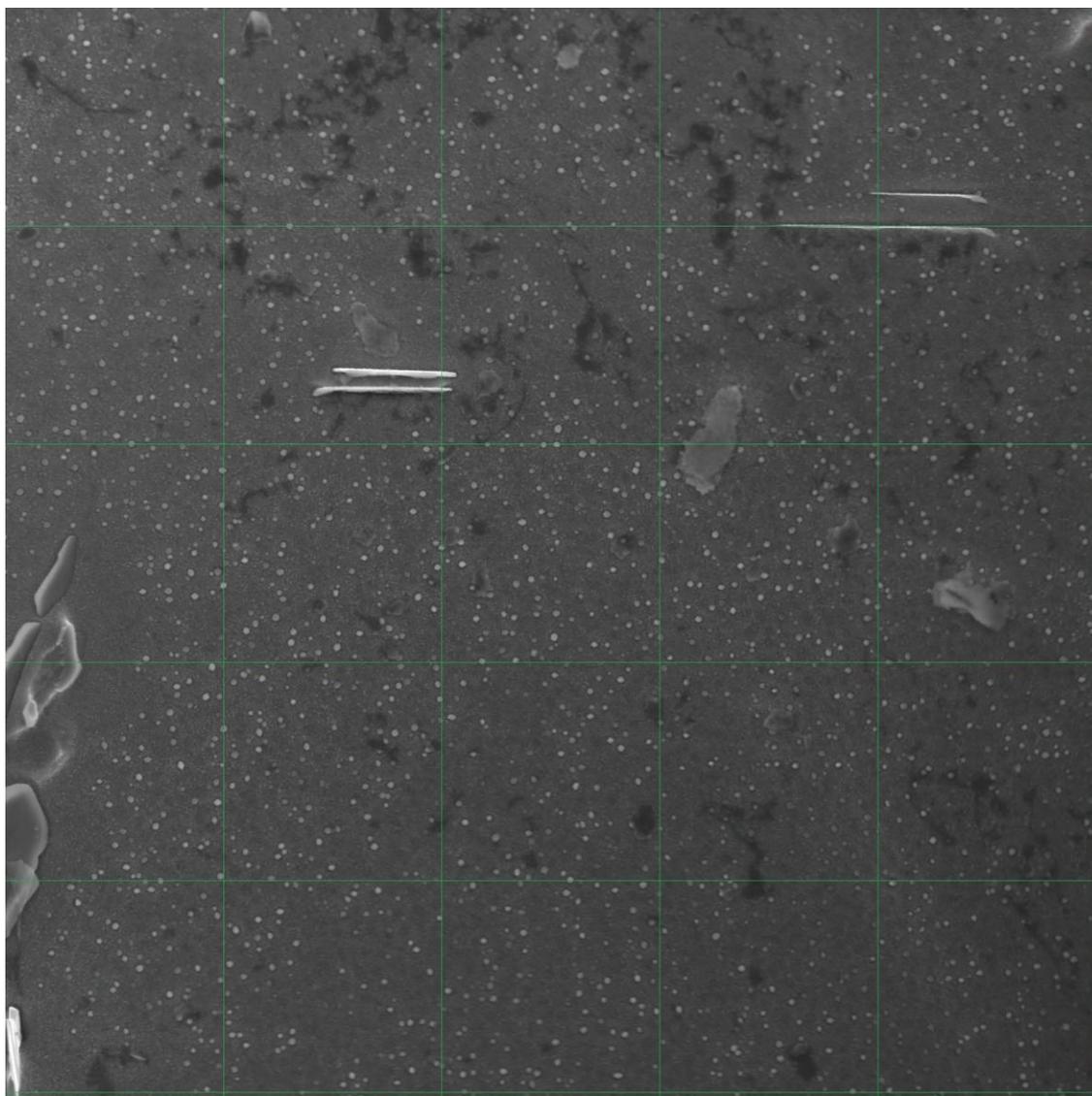


Figura B7. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-2^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

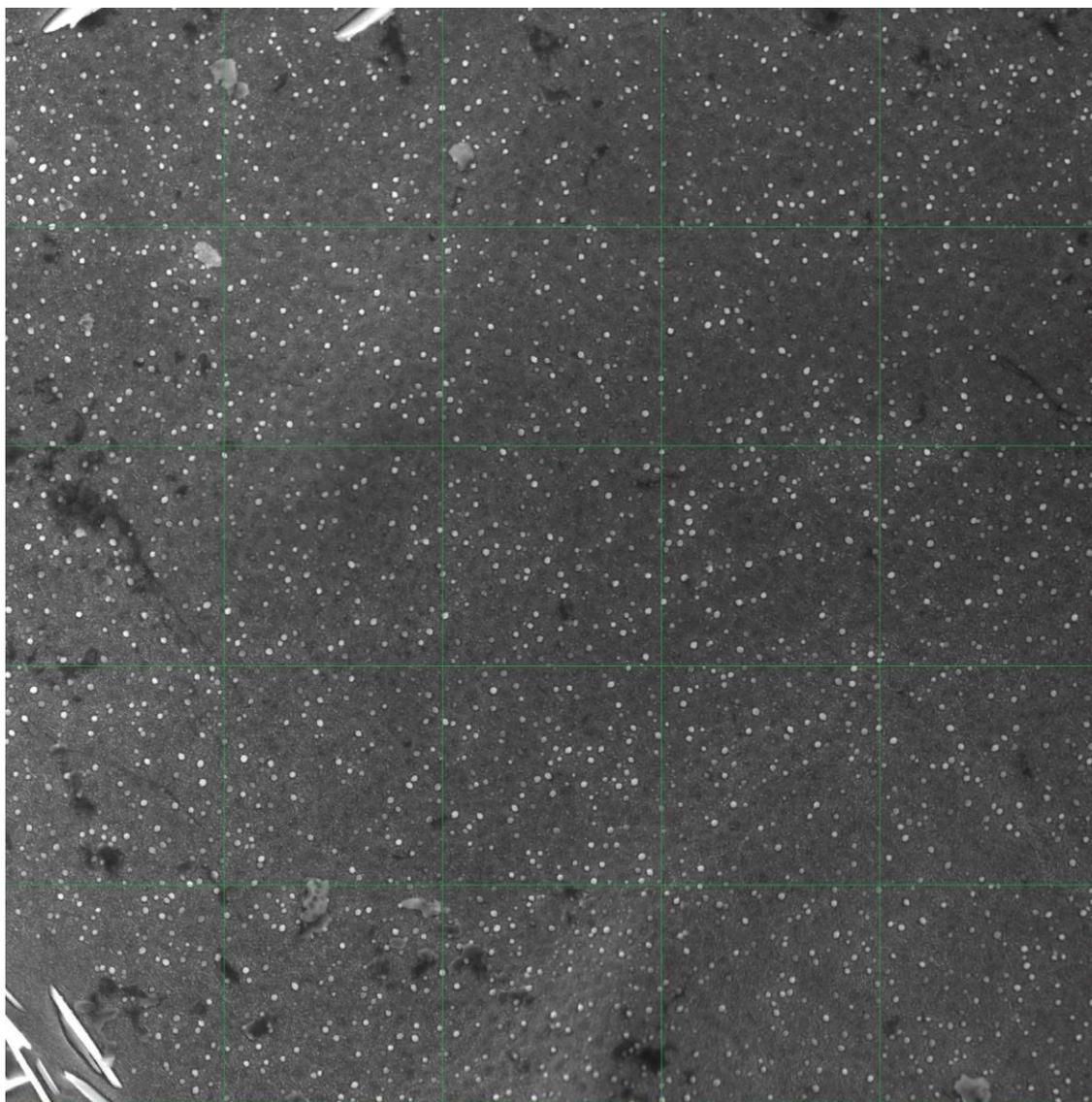


Figura B8. Se observa partículas de γ' y δ en TT2-2^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

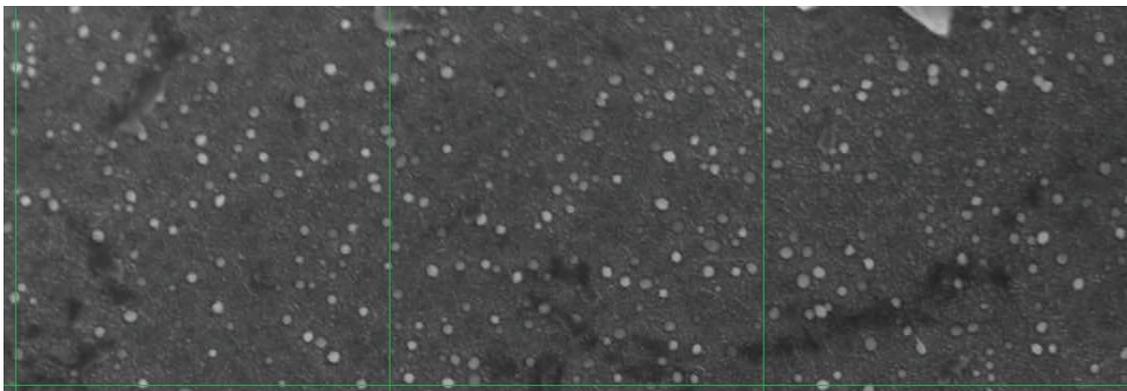


Figura B9. Se observa partículas de γ' en TT2-2^{do} ataque, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

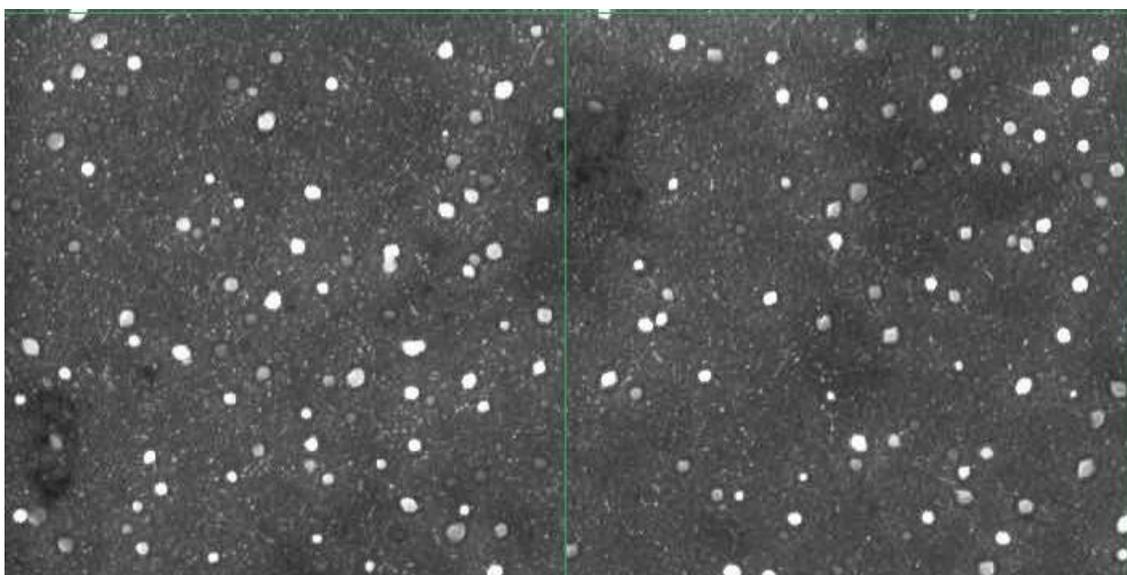


Figura B10. Se observa partículas de γ' en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

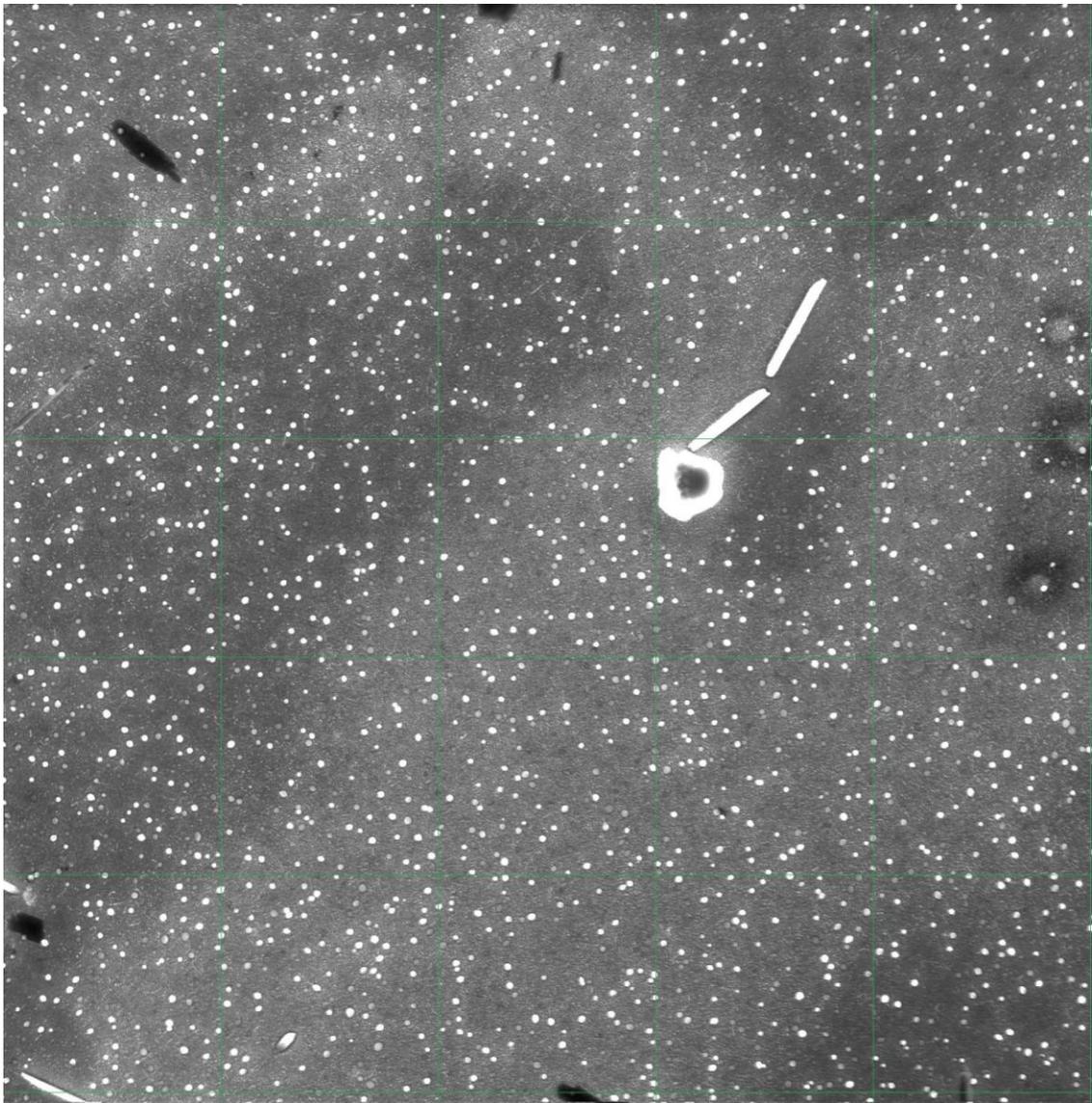


Figura B11. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

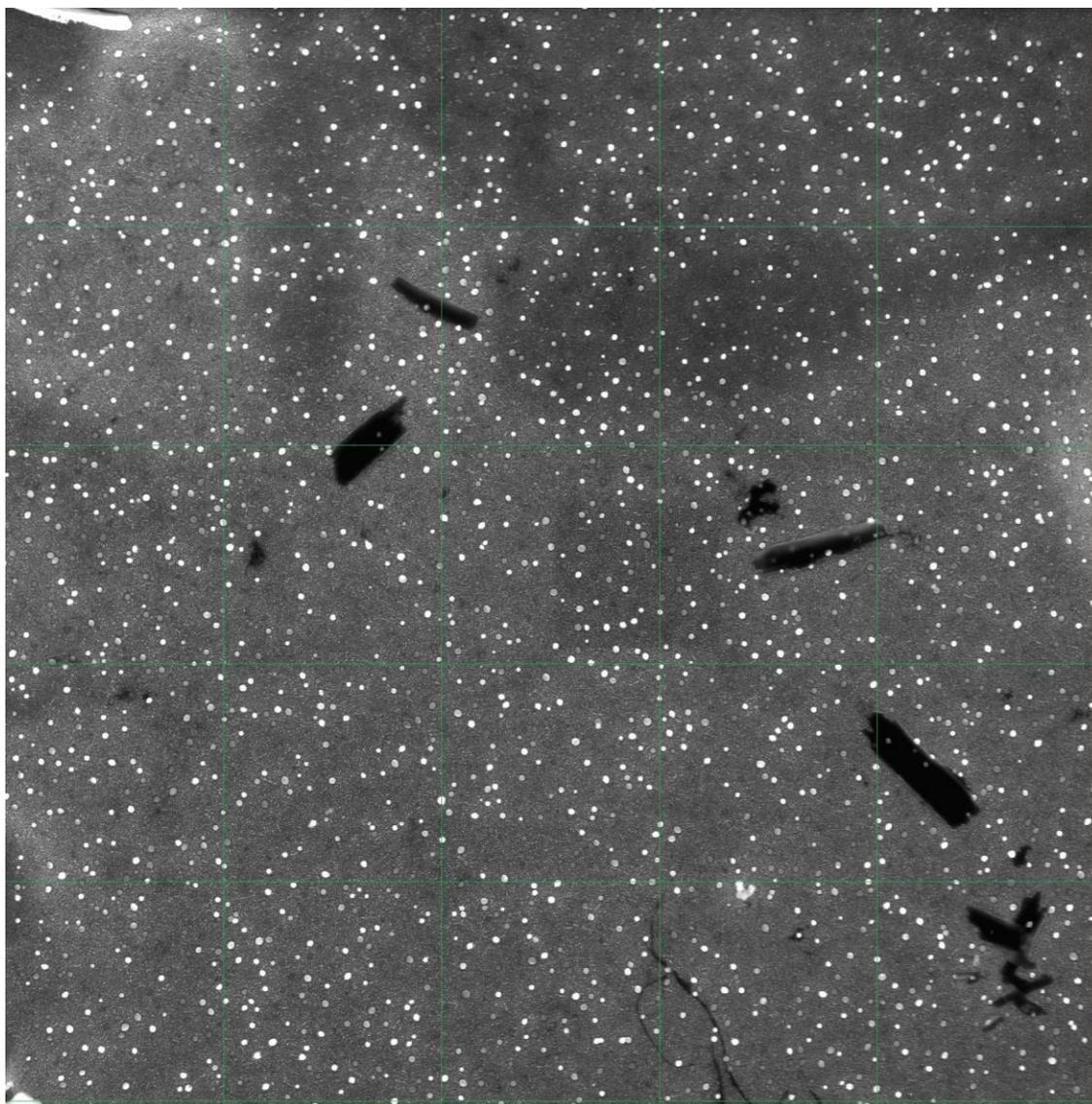


Figura B12. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

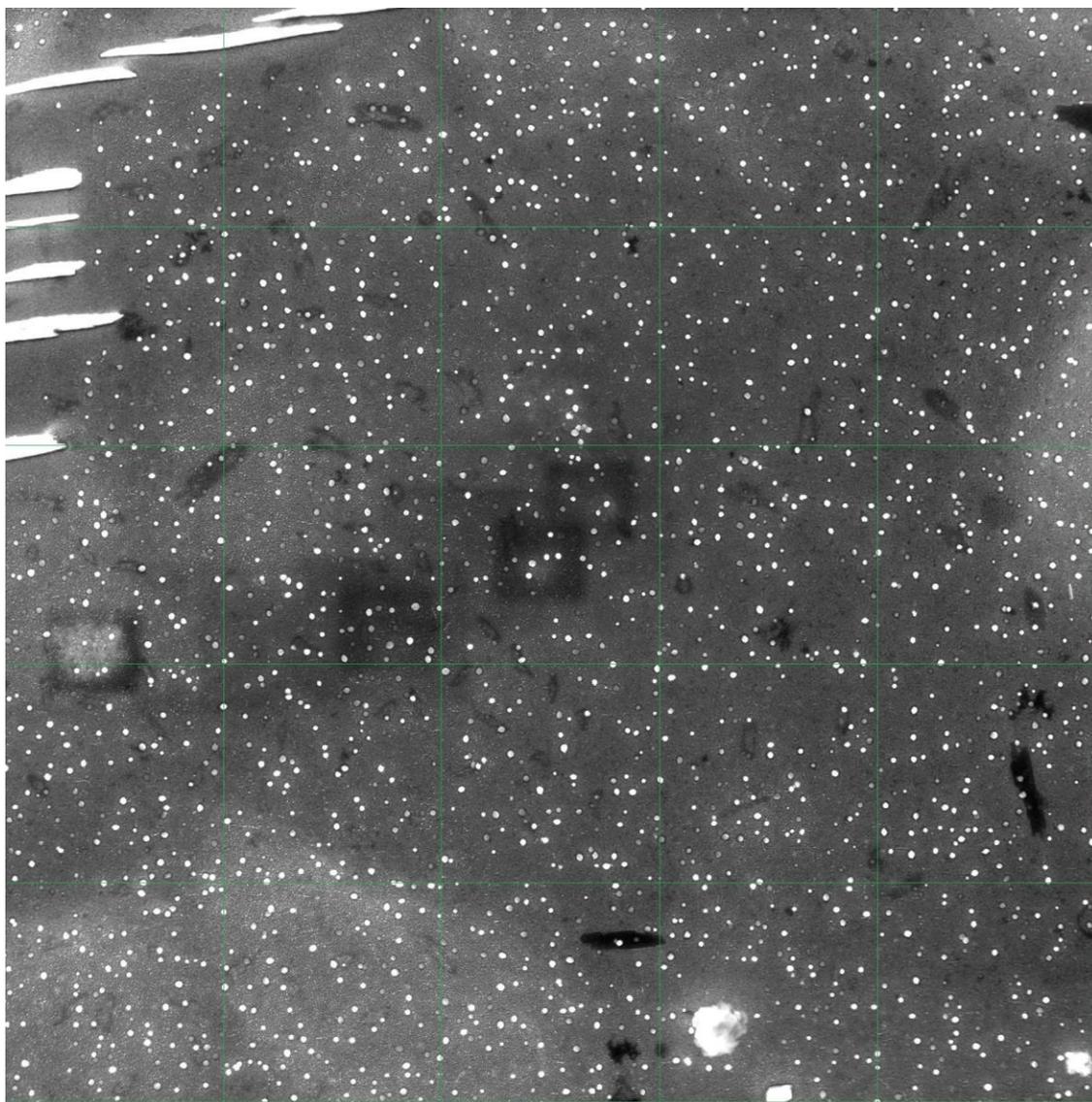


Figura B13. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 5000X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas verdes)

APÉNDICE C

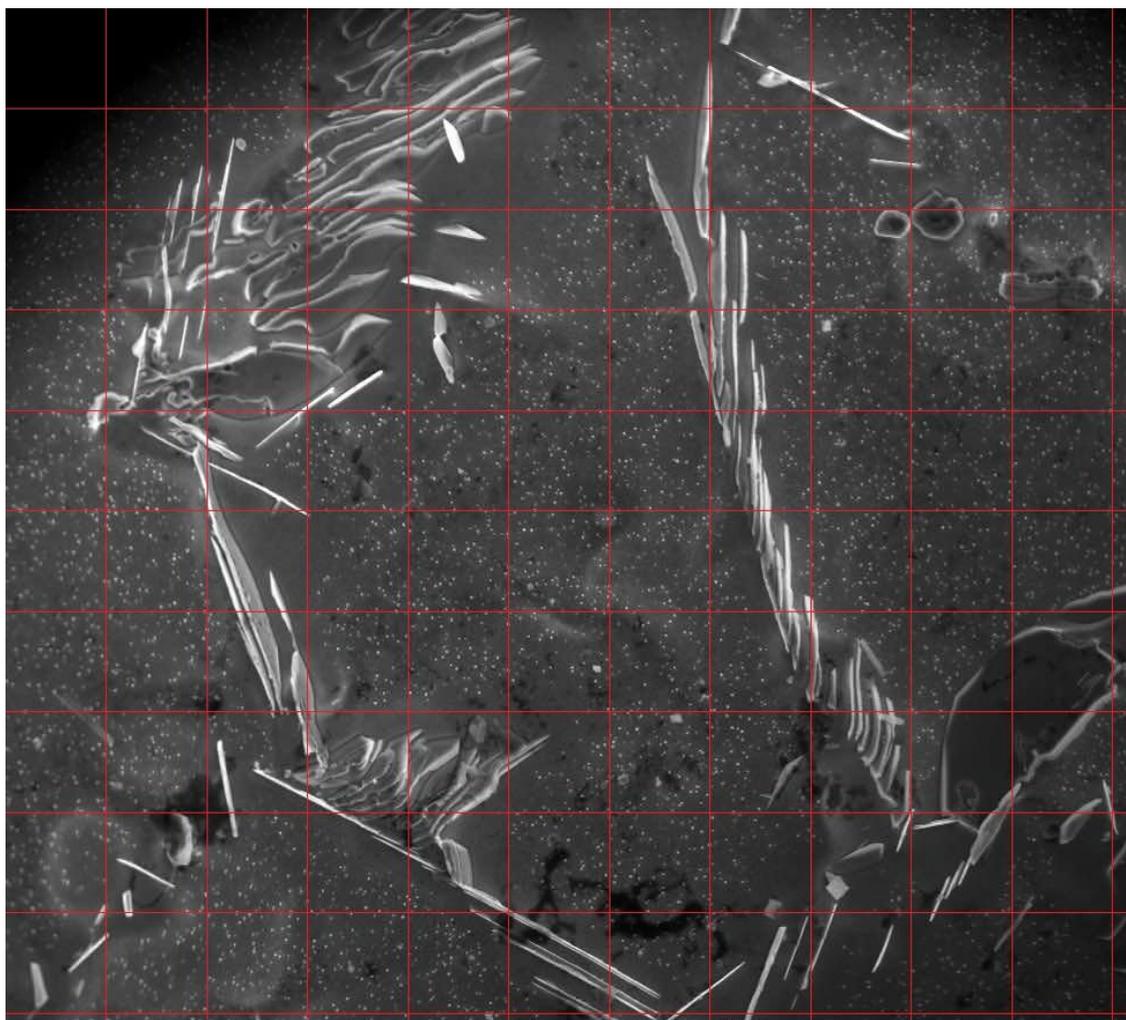
IMÁGENES PARA DETERMINAR LA PROBABILIDAD DE δ 

Figura C1. Se observa partículas de γ' y δ en TT1, condiciones de imagen 2500X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)

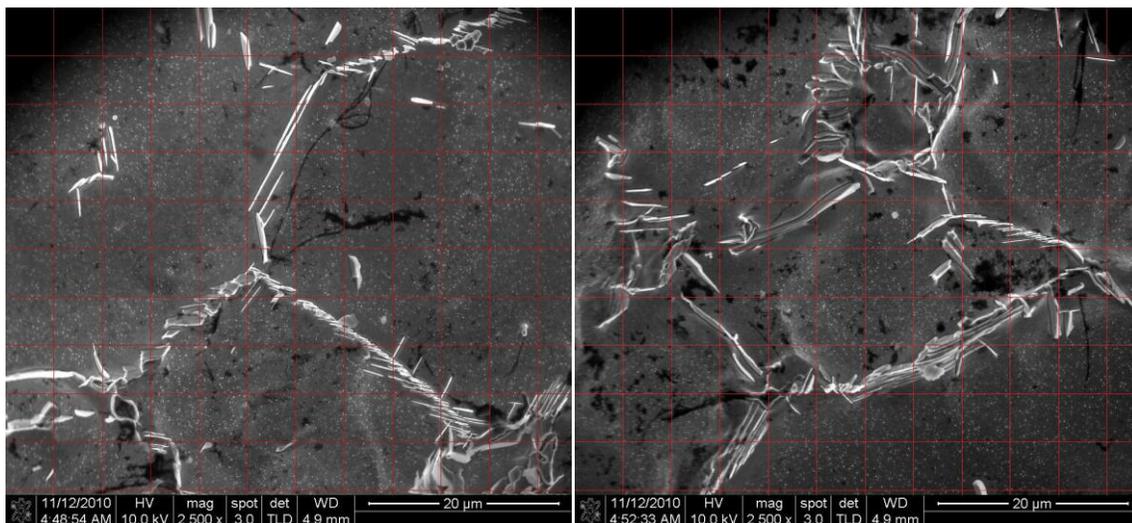


Figura C2. Se observa partículas de γ' y δ en TT2, condiciones de imagen 2500X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)

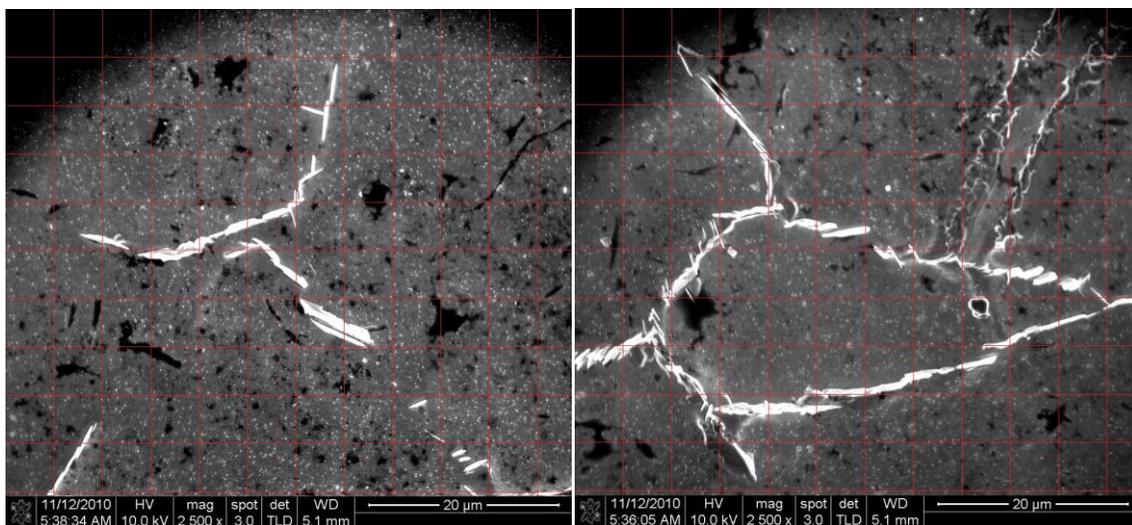


Figura C3. Se observa partículas de γ' y δ en TT3, condiciones de imagen 2500X, 10kV, tamaño de punto 3.0, distancia de trabajo 5mm, cuadrícula 5 x 5 μm (líneas rojas)

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Néstor Omar Villalón Juárez

Candidato para el Grado de
Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica
con la Especialidad en Materiales

Tesis: EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL DE SUPERALEACIÓN ATI 718 PLUS® SOMETIDA A DIFERENTES PROCESOS TERMOMECAÑICOS

Campo de Estudio: Ingeniería y Tecnología

Biografía: Nacido en San Nicolás de los Garza, Nuevo León el 30 de Junio de 1986, hijo de Marco Antonio Villalón Juárez y Alma Guillermina Juárez Romero.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, titulado como Ingeniero en Materiales en 2009, tesis en Fabricación de nanopartículas de carburo de silicio vía Sol-Gel en atmósfera estándar.

Experiencia profesional: Prácticas profesionales, Ternium, Producción de varilla, laboratorios de calidad. (May-Ago 2006). Aceros recubiertos, laboratorio de investigación y desarrollo (Ago-Dic 2006). Producción de varilla, producción y procesos (Ene-Jul 2007). Departamento Comercial, rentabilidad. (Ago-Dic 2007). Ingeniería y medio ambiente, tecnología. (Ene-May 2008).

Frisa Aerospace, Mejora continua, manual de forjador (Sep 2008 – Mar 2009).

Ternium, Producción Hornos, Ingeniero de Producción (May 2011 - ...).