

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

Estabilidad microestructural y creep de una superaleación (*)

por Hernán De Cicco

Directores

**J. Ovejero-García
L. M. Gribaudo**

(*) Tesis para optar al título de Doctor En Ciencia y Tecnología, mención Materiales

República Argentina

2003

Índice

1. Resumen	1
2. Estudio Bibliográfico	3
2.1 Superaleaciones	3
i- Generalidades	3
ii- Superaleaciones Hierro-Níquel	3
2.2 Mecanismos de Endurecimiento	6
i- Endurecimiento por partículas	6
ii- Endurecimiento por solución sólida	12
2.3 Crecimiento de precipitados	14
2.4 Teorías de Creep	18
2.5 Movimiento de dislocaciones térmicamente activado	35
i-Introducción	35
ii-Flujo controlado por activación térmica	37
iii- Análisis de resultados experimentales	42
Referencias	45
3. Técnicas y resultados experimentales.....	47
3.1 Técnicas experimentales empleadas	47
3.2 Características de la aleación	47
3.2 Ensayos de Creep	59
i-Equipo de Creep	59
ii-Resultados experimentales obtenidos en ensayos de creep.	72
Referencias	75
4. Análisis de los resultados experimentales	76
4.1 Ensayo de una ley constitutiva para el creep en estado estacionario	76
4.2 Evaluación de la vida residual	88
Referencias	94
Conclusiones	95
Apéndice I.....	98
Referencias	105
Apéndice II	106
Referencias	113

1. Resumen

La presente investigación se refiere al estudio del envejecimiento de un material endurecido por precipitación, la superaleación base hierro, conocida bajo la denominación A286. Suele hallárselo como componente de turbinas, recipientes de presión, etc., en la industria nuclear y aeroespacial, cuando se requiere buen rendimiento mecánico y resistencia a la corrosión a elevada temperatura.

Como otras superaleaciones, presenta como principal característica microestructural, una fina dispersión de un precipitado γ' , coherente con la matriz γ austenita, y responsable del buen comportamiento mecánico a moderadamente altas temperaturas. Como contrapartida dicha fase endurecedora es metaestable, y cuando la temperatura es superior a cierta temperatura crítica, colapsa a favor de la fase estable de equilibrio, dejando al material sin su principal característica microestructural y deteriorando severamente las propiedades mecánicas del mismo.

Las técnicas experimentales principalmente empleadas consistieron en ensayos de microdureza a temperatura ambiente de material en la condición provista por el fabricante (AR) y envejecido durante tiempos de hasta 1700 horas a distintas temperaturas, a fin de evaluar la estabilidad de fases, especialmente la que granjea la principal característica metalúrgica de la aleación, es decir el precipitado γ' .

Se llevaron a cabo ensayos de creep, la mayoría de ellos a rotura, a tensión constante en temperaturas del orden de la temperatura de servicio (600°C) y no superiores a aquella en la cual la fase endurecedora se desestabiliza, empleando material en estado AR. Para la realización de estos ensayos se construyó un equipo de creep.

La cantidad más relevante y la que ha sido sometida a una más intensiva investigación en todo estudio de creep, es la velocidad de deformación del secundario. Para metales puros y materiales reforzados por solución sólida, ecuaciones como la de Dorn, también referidas como leyes potenciales de creep, con exponentes de tensión en la gama de 1 a 7 y energías de activación similares a la de autodifusión, han explicado satisfactoriamente esta cantidad en una amplia gama de tensiones y temperaturas.

En materiales endurecidos por partículas, coherentes o incoherentes con la matriz, el paradigma anterior implica exponentes de tensión superiores (en algunos casos valores en el orden de 40 han sido referidos) y energías de activación por encima de la de autodifusión. Tales discrepancias han sido racionalizadas en algunos casos, valiéndose del mismo paradigma, mediante el empleo del concepto de tensión interna o tensión umbral, dependiente de la temperatura, según el cual la ecuación de Dorn sigue teniendo validez si la tensión aplicada es sustituida por cierta tensión efectiva. Conceptos tales como tepeado local o generalizado, de dislocaciones, atracción de dislocaciones por partículas incoherentes, etc., han sido desarrollados por Ansell, Weertman, Mc Lean, Lagneborg, Arzt y otros a fin de tener una teoría físicamente basada acerca del estado estacionario de estos materiales.

En la presente investigación, modelamos el estado estacionario basándonos en ideas de Gibbs, Vineyard, y otros, posteriormente revisadas por Kocks, Argon y Ashby, sobre el deslizamiento de dislocaciones térmicamente activado. El comportamiento de la aleación ha sido exponencial en la tensión, con una energía de activación superior a la de autodifusión, y las magnitudes de activación tales como la energía libre a tensión cero y la máxima resistencia sobre la cual se tiene flujo continuo han sido obtenidas del gráfico de Fisher de todos los resultados experimentales. La constancia de los volúmenes de activación del mecanismo de deformación involucrado, obtenidos de gráficos de Arrhenius, sugirió una energía libre de activación lineal con la tensión aplicada.

Los tiempos de rotura han mostrado cierta correlación con las velocidades del secundario, de acuerdo con una relación de Monkman-Grant modificada con la inclusión de la deformación a rotura. El parámetro de Larson-Miller también mostró una razonable correlación entre las cantidades relevantes en cuestiones de vida residual como son la temperatura, carga y tiempo de falla del componente.

También se realizaron ensayos de creep, para evaluar el comportamiento del material en estado previamente sobreenviejado, a fin de simular el deterioro de las propiedades mecánicas si se producen posibles excursiones de temperatura en las zonas de inestabilidad de la aleación.

Los estudios fueron complementados con observaciones de la microestructura del material en las diversas condiciones exploradas mediante microscopía óptica y electrónica de transmisión y barrido.

2. Estudio Bibliográfico

2.1 Superalaciones

i- Generalidades

Una superaleación es un material desarrollado para cumplir servicio a elevada temperatura. Suelen estar constituidas por elementos del grupo VIII de la tabla periódica.

Pueden dividirse en tres clases: base níquel, base cobalto y base hierro. Un porcentaje de ellas ha sido desarrollado, además, para ofrecer resistencia a la corrosión.

En el desarrollo de las superaleaciones puede citarse el año 1910, en el cual se descubren los aceros austeníticos, los cuales han dado base a la primordial estructura de la matriz en las superaleaciones, es decir la matriz γ , fcc¹.

En los años 30, a la entonces bien conocida aleación fcc níquel-cromo 80/20 se le añaden pequeñas cantidades de titanio y aluminio, los cuales incrementaron significativamente la resistencia al creep, sin embargo la esencial fase ordenada γ' $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})\text{L}_{12}$ fcc, no había sido aún identificada, cosa que ocurrió recién 10 años después. Por otro lado era conocido el efecto fragilizante de colonias de carburo celular M_{23}C_6 . También el exceso de aluminio o titanio, los elementos vitales en la formación de γ' , en especial el aluminio, producían problemas estructurales en virtud de toda una serie de mecanismos.

Típicos exponentes de aquellas superaleaciones eran la Rex 78, K42B, Nimonic 75 y 80, y el Inconel X.

Por los años 40 se descubrió que cierto porcentaje de molibdeno incrementaba la resistencia debida a solución sólida, y entonces otros elementos tales como tungsteno, niobio, tantalio y renio fueron incorporados con esta finalidad.

Elementos como el carbono, circonio y boro así mismo implicaban benéficas propiedades debido a su rol en borde de grano.

ii- Superalaciones Hierro-Níquel

Como antecedente histórico de estas aleaciones se hallan los aceros austeníticos. Se encontró que pequeñas adiciones de titanio (<2%) acarrearba endurecimiento por envejecimiento y retenían las buenas propiedades mecánicas en una amplia gama de

temperaturas. Entre las aleaciones pioneras puede señalarse la G18B, 19-9DL y la A286. Su característica mas saliente era una matriz predominantemente de hierro y una relativamente baja fracción en volumen del reforzante γ' .

Las aleaciones hierro níquel pueden dividirse en cuatro grupos según la composición y el tipo de mecanismo de endurecimiento.

El primer grupo incluye aquellas aleaciones que son reforzadas por γ' , y puede subdividirse en las que son ricas en hierro, como la A286, relativamente bajo contenido de níquel (20-35 %) y titanio (<2%). Muestran útiles propiedades mecánicas hasta temperaturas en el orden de los 600-700 °C. El otro subgrupo está constituido por las que presentan elevados contenidos de níquel (>40%), alto contenido de endurecedores por solución sólida y grandes fracciones en volumen de γ' , por ejemplo la 901 y el Inconel X-750.

El segundo grupo, en el que se pueden citar los Inconel 718 y 706, se caracteriza por una matriz rica en níquel que es reforzada por precipitación de la fase ordenada bct γ'' . Muestran excelentes propiedades mecánicas entre temperaturas criogénicas y 700 °C.

Un tercer grupo basado en el sistema hierro-níquel-cobalto, endurecido por γ' , combina una elevada resistencia mecánica con un bajo coeficiente de expansión térmica merced a la eliminación de estabilizadores de ferrita tales como el cromo y el molibdeno, en detrimento de la resistencia a la corrosión. Típicos ejemplares en este grupo son las Incoloy 903 y 909.

El cuarto grupo basa su resistencia mecánica en la precipitación de carburos, nitruros y carbonitruros. Son empleadas en aplicaciones de baja tensión mecánica en temperaturas del orden de los 1000 °C, donde la resistencia a la corrosión es el requerimiento principal.

En todas ellas, la relación entre la cantidad de níquel y cromo determina las características de la aleación en cuanto al costo y temperatura de servicio. El valor mínimo de níquel a efecto de mantener una matriz austenítica es 25 %, si bien la adición de cobalto u otros estabilizadores de la austenita pueden disminuir aquel requerimiento. Cuando la razón entre la cantidad de hierro y níquel es incrementada, se afecta la resistencia a la corrosión aunque se aligera el costo de la aleación.

Los típicos endurecedores por solución sólida son el cromo en la gama de 10-25 % y molibdeno hasta un 9%. Su presencia además reduce la solubilidad en matriz de los

elementos que constituyen la γ' , es decir aluminio y titanio. Como ejemplo el límite de solubilidad de Ti en Ni50-Fe es 1,5 % en peso, o sea una aleación tipo la 901 la cual contiene 2% en peso de Ti, no precipitaría γ' en ausencia de cromo y molibdeno.

Por otro lado, inciden en el grado de desajuste entre precipitado y matriz o sea en la coherencia del mismo, en virtud de la expansión del tamaño de red de la matriz γ . Tienen además capacidad para reducir la energía de falla de apilamiento, lo cual inhibe el deslizamiento cruzado (*cross slip*) a alta temperatura.

El parámetro de red de γ' aumenta conforme lo hace la razón Ti/Al, algo que también ocurre en la matriz γ al incrementar la cantidad de hierro. Con el fin de obtener bajos desajustes entre matriz y precipitado, a diferencia de las superaleaciones base níquel, se requieren elevadas razones de Ti/Al. Cuando dicha relación supera el 2:1 la metaestable γ' deja lugar a la fase estable η , Ni_3Ti hcp, en sobreenviejecimientos a elevada temperatura, deteriorando severamente las propiedades mecánicas de la aleación.

La ordenada bct γ'' se forma en las aleaciones que contienen niobio entre un 3 y 5 % como principal agente de endurecimiento por precipitación. También contienen pequeñas cantidades de aluminio y titanio lo que da lugar a la precipitación de γ' que coexiste con γ'' , actuando como factor de endurecimiento.

La γ'' es también metaestable y transforma tras prolongados envejecimientos a la ortorrómbica Nb_3Nb conocida como fase δ .

Entre los demás elementos que participan en la composición de estas superaleaciones cabe destacar el boro en la gama de 0,003-0,03% el cual eleva la tensión de rotura y beneficia la forjabilidad en caliente. Además junto con el circonio presenta la propiedad de contribuir a la esferoidización de fases en borde de grano mejorando la ductilidad del material respecto de aquellos en el cual la precipitación es continua dando lugar a susceptibilidad a la entalla.

El vanadio, originalmente en la A286, se incluye para prevenir la sensibilidad a la entalla a elevada temperatura, como así también el magnesio. El carbono cumple el rol de desoxidante y refinador de la estructura durante el trabajado en caliente.

Todas estas aleaciones cuando se envejecen a temperaturas moderadas, fuera de la zona de rápida precipitación de las fases estables δ y η , presentan el crecimiento de la fina dispersión de precipitados γ' y γ'' , conocido en la literatura como crecimiento de Ostwald², un proceso por el cual colapsan los precipitados de menor tamaño en favor

de los grandes, lo que conlleva una alteración de las propiedades mecánicas del material.

2.2 Mecanismos de Endurecimiento

La resistencia de las superaleaciones comerciales surge de la combinación de una serie de mecanismos tales como el endurecimiento debido a solución sólida, aquél debido a precipitados y borde de grano. Además incluye el procesamiento termomecánico para proveer la adecuada subestructura de dislocaciones.

En general estos mecanismos se consideran independientes y aditivos aunque la superposición no tiene razón para ser lineal.

i- Endurecimiento por partículas

Los modelos de endurecimiento por partículas a 0 K relacionan la resistencia debida a las mismas τ_p con sus propiedades³, o sea tamaño, distribución, distancia entre los mismos, desajustes entre parámetros de red y constantes elásticas, energías de borde de antifase, etc. Por ejemplo cuando son incoherentes con la matriz las dislocaciones pueden superarlas merced al mecanismo de Orowan, y lo mismo ocurre en ciertas circunstancias en caso de precipitación coherente. En otros casos puede ser cortados.

Toda teoría acerca de τ_p involucrará dos cantidades: el espaciamiento L entre las partículas a lo largo de una dislocación y la máxima fuerza F_0 y rango w de la interacción dislocación-partícula. La relación entre τ_p con F_0 y L , surge de un balance de fuerzas. Cuando la fuerza ejercida sobre la partícula, $\tau_p bL$, supera la resistencia F_0 , la dislocación supera la misma y entonces τ_p es la tensión crítica resuelta (CRSS) debida al precipitado:

$$\tau_p = \frac{F_0}{bL} \quad (2.1)$$

Dado que las dislocaciones pueden ser flexibles, la distancia L puede ser menor que el espaciado medio entre precipitados. Las longitudes características que definen una distribución de precipitados son la siguientes:

ρ : radio de una partícula esférica

r : radio medio de las partículas

r_s : radio medio que surge de la intersección de un plano al azar con las partículas

$2r_d$: longitud media de una línea recta trazada al azar sobre una partícula

q : área media de la intersección al azar de un plano con una partícula esférica

d_i : longitud media de una dislocación dentro de una partícula

L_{max} : distancia media entre precipitados a lo largo de una recta trazada al azar

L_{min} : distancia entre partículas en el plano de deslizamiento cuando forman un arreglo cuadrado

n_s : número medio de partículas por unidad de área.

Todos estos parámetros se interrelacionan según:

$$r_s = w_s r, \quad (2.2)$$

$$r_d = w_d r, \quad (2.3)$$

$$q = w_q \pi r^2, \quad (2.4)$$

$$L_{min} = n_s^{-1/2} = (q/f)^{1/2} = r(\pi w_q / f)^{1/2}, \quad (2.5)$$

$$L_{max} = 2w_d r / f, \quad (2.6)$$

donde f es la fracción en volumen de precipitados y w_s , w_q y w_d son constantes que dependen del tipo de distribución que se tenga y valen 0,82, 0,75 y 0,72, respectivamente, en el caso de una distribución tipo Lifshitz, Slyosov, Wagner (LSW).

Evidentemente se cumple: $L_{min} < L < L_{max}$. Si las partículas son muy pequeñas, es decir fácilmente cortables, y o la dislocación es muy rígida, $L \cong L_{max}$. Por otro lado si los precipitados son grandes y o la dislocación es muy flexible L se aproximará a L_{min} .

Friedel, bajo ciertas hipótesis calculó L , obteniendo:

$$L_F = \left[\frac{2S}{b \tau_{pF} n_s} \right]^{1/3}, \quad (2.7)$$

donde S es la tensión de línea y τ_{pF} la tensión resuelta que de (2.1) es:

$$\tau_{pF} = \frac{2S}{b L_{min}} \left[\frac{F_0}{2S} \right]^{3/2}, \quad (2.8)$$

o sea $L_F = L_{\min} [2S/F_0]^{1/2}$.

Foreman y Makin⁴ simularon la tensión requerida para mover una dislocación a través de un arreglo al azar de obstáculos puntuales para una amplia gama de resistencia de los mismos. Dicha resistencia es caracterizada por el ángulo crítico que puede ser subtendido por los brazos de la dislocación a ambos lados del obstáculo. Observaron que la aleatoriedad en la distribución de obstáculos tiene el efecto de disminuir la tensión necesaria para mover la dislocación, respecto de un arreglo regular como empleó Friedel y la *CRSS* se escribe como:

$$\tau_p = 0.81 \frac{\mu b}{L}, \quad (2.9)$$

donde μ es el módulo de corte.

Schwarz y Labusch⁵, relajando algunas de las hipótesis empleadas por Friedel, simularon el movimiento de una dislocación a través de un arreglo de obstáculos al azar de rango de interacción w . Introdujeron una profundidad normalizada de obstáculos η_b :

$$\eta_b = (w/L_{\min}) [2S/F_0]^{1/2}, \quad (2.10)$$

y obtuvieron una *CRSS* debida a almacenamiento de energía:

$$\tau_{pL} = C_1 (1 + C_2 \eta_b) \tau_{pF}, \quad (2.11)$$

o para interacción elástica:

$$\tau_{pL} = C_1 (1 + \beta_L \eta_b)^{1/3} \tau_{pF}, \quad (2.12)$$

donde las constantes C_1 , C_2 y β_L surgen de ajustes de la simulación con resultados empíricos.

Naturalmente los obstáculos no son puntuales, ni están distribuidos al azar, es decir uniformemente, sino que se hallan distribuidos de acuerdo a una distribución, por

ejemplo LSW. Mohles y Fruhstorfer⁶ simularon esta situación en términos de un parámetro de aleatoriedad Z entre 0 y 1, correspondiendo $Z=0$ a una distribución uniforme y $Z=1$ a una distribución al azar. Obtuvieron una disminución de la CRSS igual al 20 % entre los dos caso extremos.

En los modelos comentados se asume implícitamente un mecanismo de sobrepaso tipo Orowan. Sin embargo los precipitados pueden ser superados por corte y surgen entonces otros tipos de resistencia al avance de dislocaciones.

En primer lugar se puede mencionar la resistencia debida al incremento de superficie que se crea al cortar una partícula. Cuando una dislocación corta una partícula y avanza un dx el área de interfaz aumenta un dA , luego la máxima resistencia F_Γ es igual al máximo de $\Gamma |dA/dx|$ con Γ la tensión superficial. Aproximadamente esta fuerza puede escribirse:

$$F_\Gamma = 2b\Gamma \quad (2.13)$$

La tensión superficial Γ para precipitados coherentes es pequeña, en el orden de $0,01 \text{ J/m}^2$, por lo tanto este mecanismo no es relevante como fuente de endurecimiento.

Otra fuente de resistencia es la que surge de la diferencia entre los parámetros de red de matriz y precipitado, el cual produce un campo de deformación que interactúa con las dislocaciones de borde. Empleando teoría lineal de elasticidad y asumiendo que la dislocación no se disocia en parciales de Shockley, se llega a una expresión de la resistencia debida a este proceso dada por:

$$F_\epsilon = 4\mu_f |\epsilon| \rho b \quad (2.14)$$

donde μ_f es el módulo de corte en los planos $\{111\}$ y dirección $\langle 110 \rangle$, y ϵ es el desajuste (*misfit*) entre los parámetros de red. La CRSS debida a este mecanismo es:

$$\tau_p = \alpha \left[\mu_f |\epsilon| \right]^{3/2} \left[\frac{f r b}{2S} \right]^{1/2} \quad (2.14)$$

Bajo el mismo paradigma, la energía de línea E de una dislocación depende del módulo de corte, luego una diferencia $\Delta\mu$ entre los módulos de matriz y precipitado causará una interacción dislocación-partícula que aproximadamente es:

$$F_{\mu}(x,y,0) = \frac{\partial}{\partial x} \int_{V_p} (e_{\gamma} - e_{\gamma'}) dV \quad , \quad (2.15)$$

donde e_{γ} y $e_{\gamma'}$ son la densidades de energía de línea de una dislocación dentro y fuera del precipitado de volumen V_p . Cabe señalar que este mecanismo es muy poco relevante.

Si existe una diferencia de energías de falla de apilamiento entre matriz y precipitado, también se tendrá una interacción entre dislocación y partícula, la cual puede escribirse como:

$$F_{\Gamma} = |\Gamma_{sm} - \Gamma_{sp}| d \quad , \quad (2.16)$$

con Γ_{sm} y Γ_{sp} las energías de falla de matriz y precipitado, y d la longitud efectiva de la falla. Ninguna de estas energías es conocida con suficiente exactitud como para calcular la contribución a la CRSS debida a este mecanismo, sin embargo se sabe que es poco significativa.

Finalmente se tiene la resistencia debida a la interacción entre una dislocación y una partícula ordenada γ , la cual puede derivarse en una forma análoga a la fuerza causada por la creación de superficie. Si una dislocación, $D1$, se acerca a un precipitado γ , es repelida por éste debido a la destrucción de orden que conlleva. Una segunda dislocación, $D2$, se verá atraída hacia la primera, puesto que es capaz de reestablecer el orden, por eso suele decirse que el material fluye mediante la propagación de dislocaciones apareadas, llamadas superdislocaciones. La resistencia sobre una dislocación debida a este mecanismo es:

$$F_{\gamma} = \gamma d_i \quad , \quad (2.17)$$

donde γ es la energía de borde de antifase (APB), con típicos valores en el orden de $0.2-0.3 \text{ J/m}^2$, y d_i es la longitud de la dislocación i dentro de la partícula.

EL primer análisis del endurecimiento por orden fue dado por Gleiter y Hornbogen⁷, quienes obtuvieron τ_p sin el uso de la ecuación de Friedel:

$$\tau_p = 0.2\gamma^{1/2} f^{1/2} r^{1/2} / (bS^{1/2}), \quad (2.18)$$

con $S = \mu b^2/2$.

Con un esquema de dislocaciones como el mostrado en la Fig. 2.1, se tiene el siguiente balance de fuerzas:

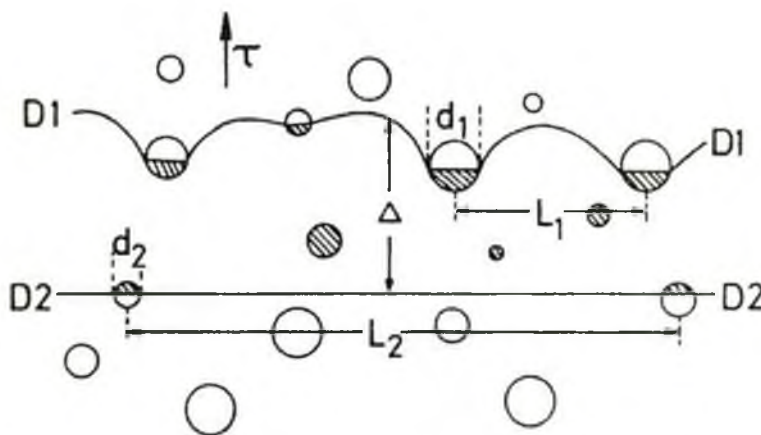


Fig. 2.1 Esquema de superdislocación que avanza por corte de precipitados.

$$D1: \tau_p b L_1 + \tau_R b L_1 - \gamma d_1 = 0$$

$$D2: \tau_p b L_2 - \tau_R b L_2 + \gamma d_2 = 0, \quad (2.19)$$

donde τ_R es la repulsión elástica entre ambas la cual puede ser eliminada por simple sustitución obteniéndose^{8,9,10,11,12,13,14}:

$$\tau_p = \frac{\gamma}{2b} (d_1 / L_1 - d_2 / L_2). \quad (2.20)$$

La diferencia entre los distintos modelos de endurecimiento por este mecanismo yacen en la manera de modelar las cantidades que aparecen entre los paréntesis de

(2.20). Por ejemplo Brown y Ham asumen $L_1=L_F$ y $d_2/L_2=f$, Haasen y Labusch $L_1=L_L$, $d_2/L_2=0$ y $w=\xi_s$, o combinando ambos si se considera $d_2/L_2=f$.

Todos estos modelos pueden resumirse en la siguiente expresión para la CRSS:

$$\tau_p = \frac{\gamma}{2b} \{A_1 [\gamma f / S]^{1/2} + A_2 f\}, \quad (2.21)$$

con A_1 , A_2 y ξ_s parámetros de acuerdo al modelo empleado.

Para determinadas distribuciones de precipitados, las cuales se corresponden con materiales levemente sobreenviejidos, el avance de dislocaciones puede darse también mediante el mecanismo de Orowan¹⁵ y la resistencia debida a este mecanismo en un cristal anisótropo es:

$$\tau_p = 0.9 \frac{4M_E b}{L_{\min} - 2r_s} (\ln 2r_s + B), \quad (2.22)$$

con M_E la media geométrica de la energía de línea de dislocaciones y B una constante del orden de 1.

ii- Endurecimiento por solución sólida

La adición de elementos en solución sólida fortalece la matriz por diversas razones entre las cuales se puede mencionar su incidencia en la estructura de dislocaciones, por ejemplo puede implicar una disminución de la energía de falla de apilamiento lo cual conlleva inhibición del *cross slip*¹⁶. Además de fenómenos de esta índole existe evidencia de interacciones entre dislocación y átomos de soluto que pueden dividirse en dos clases: aquellos que arrestan dislocaciones y los que proporcionan una fricción al avance de las mismas. En el primer caso se observa un pronunciado pico de fluencia, mientras que el efecto de una fricción interna es elevar a valores superiores toda la curva tensión-deformación.

Entre los mecanismos que arrestan dislocaciones puede mencionarse el anclaje químico. En esta teoría una falla de apilamiento en una estructura fcc es hcp y presenta una diferente solubilidad que la matriz, lo cual incrementa el ancho de la falla obstaculizando el paso de dislocaciones. La resistencia que aporta este mecanismo es independiente de T para temperaturas donde la difusión no es relevante.

Cuando los átomos de soluto tienen distinto tamaño que los de la matriz, se producen campos elásticos que interactúan con las dislocaciones. Dichos átomos pueden hallar sitios energéticamente favorables cerca de los núcleos de las dislocaciones, arrestando las mismas. En este caso de anclaje elástico la resistencia al avance es proporcional al desajuste del parámetro de red $\delta = da/adc$. También existe una interacción debida a la diferencia de constantes elásticas entre las zonas libres de soluto y aquellas distorsionadas por los mismos lo cual implica una resistencia al avance de dislocaciones por dichas zonas. Esta interacción se llama dielástica y es proporcional al desajuste entre los módulos de corte $\eta = d\mu/\mu dc$ ¹⁷.

Dado que el núcleo de una dislocación se presenta negativamente cargado, existe una interacción con átomos de soluto de diferente valencia, a pesar de que el apantallamiento debido al mar de electrones libres es muy efectivo. Se estima que este mecanismo aporta 1/5 de la contribución elástica, sin embargo el problema no ha sido resuelto aún satisfactoriamente.

Naturalmente todos los mecanismos descritos anteriormente pueden operar simultáneamente y el problema que surge es qué tipo de superposición de los mismos debe considerarse. Este problema ha sido resuelto analíticamente por Labush^{18,19}, y numéricamente por Schwarz y Labusch⁵. En su teoría estadística se da una función de distribución de obstáculos $\rho(x,y)$, la cual para dislocaciones rectas coincide con la densidad de obstáculos en el plano de deslizamiento. La CRSS, si el perfil de resistencia de los obstáculos es $F(x,y)$, es:

$$\tau_c b = \int \rho(x,y) F(x,y) dx dy. \quad (2.21)$$

En términos de la tensión crítica de Fleischer-Friedel τ_c^{FF} para soluciones diluidas, en situaciones más generales se obtiene:

$$\tau_c = \tau_c^{FF} (1 + 2.5\eta_b)^{1/3}, \quad (2.22)$$

donde η_b es el parámetro de Labusch definido en (2.10), y es mayor a 1 en el caso de soluciones concentradas.

La principal ventaja de la teoría de Labusch es que permite superponer la resistencia debida a diferentes mecanismos con distintas distribuciones $\rho(x,y)$. Por

ejemplo la máxima resistencia debido a desajustes en el parámetro de red y constantes elásticas es:

$$f_{\max}^{\text{eff}} = \mu b^2 (\delta^2 + \alpha^2 \eta^2)^{1/2}. \quad (2.23)$$

iii- Superposición del endurecimiento por solución sólida y por partículas

La CRSS debida tanto a solución sólida τ_s como a precipitados τ_p deben superponerse para dar la tensión crítica total τ .

La práctica común ha sido la simple suma de ambas contribuciones:

$$\tau_t = \tau_p + \tau_s. \quad (2.24)$$

Sin embargo leyes de superposición más generales que (2.24) han sido halladas, las cuales pueden resumirse en la siguiente expresión:

$$\tau_t = [\tau_p^k + \tau_s^k]^{1/k}, \quad (2.25)$$

donde k es una constante *ad hoc*, en principio determinable experimentalmente con valores típicos iguales a 2 y 3/2.

2.3 Crecimiento de precipitados

Como se mencionó anteriormente la distribución y tamaño de los precipitados coherentes con la matriz, varían con el tiempo de acuerdo a una cinética evidentemente dependiente de la temperatura.

En los primeros instantes del proceso de formación de la nueva fase, se tienen regiones de elevada concentración de soluto en la matriz supersaturada. Las partículas crecen absorbiendo átomos de soluto de la matriz adyacente a las mismas, empobreciendo la misma hasta alcanzar la concentración de equilibrio. La constitución de la nueva fase concluye y la fracción en volumen de la misma permanece constante. La fuerza impulsora de este proceso es el grado de supersaturación de la matriz.

A pesar de lo anterior, algunos precipitados continúan creciendo, naturalmente a expensas de un colapso de otros con objeto de conservar la fracción en volumen. Este fenómeno es lo que en la literatura se conoce como crecimiento de Ostwald². La fuerza impulsora para este tipo de fenómeno es la energía de interfase entre precipitado y matriz.

Tecnológicamente, el proceso de Ostwald es relevante dado que modifica la adecuada distribución de precipitados mediante la cual se logran las requeridas propiedades mecánicas del material.

La primera teoría acerca del crecimiento de Ostwald fue desarrollada por Lifshitz y Slyosov, e independientemente por Wagner, y se la conoce en la literatura como LSW. Originalmente considera precipitados esféricos separados a distancias mucho mayores que su diámetro, o sea asume una fracción en volumen aproximadamente igual a cero, y la formulación liminar se funda en la relación de Gibbs-Thomson que describe la concentración en la interfase entre matriz y precipitado $c(r)$:

$$\Delta c(r) = c(r) - c(\infty) \cong \frac{2\gamma_s \Omega_0 c(\infty)}{RT} \frac{1}{r}, \quad (2.26)$$

donde γ_s es la longitud de capilaridad, Ω_0 el volumen atómico y $c(\infty)$ la concentración remota en la matriz. La ecuación (2.26) implica que la concentración en la interfase es inversamente proporcional al radio del precipitado, por lo cual los precipitados mas pequeños son mas inestables que los grandes y un flujo de átomos de soluto de los primeros hacia los segundos ocurrirá. El crecimiento de Ostwald es así controlado por difusión y la cinética es:

$$\bar{r}^3(t) - \bar{r}^3(0) = \frac{8\gamma_s D \Omega_0^2 c(\infty)}{9RT} t, \quad (2.27)$$

la bien conocida ley “ $t^{1/3}$ ”, con D el coeficiente de autodifusión.

En esta teoría la distribución de precipitados $g(r,t)$ es:

$$g(r,t) = \frac{A}{(1+t/\tau_D)^{4/3}} \rho^3 \left(\frac{3}{3+\rho} \right)^{7/3} \left(\frac{3}{3-2\rho} \right)^{11/3} \exp \left(\frac{-2\rho}{3-2\rho} \right), \quad (2.28)$$

si $\rho = r/\bar{r}(t) \leq 3/2$ y cero en otro caso, con A una constante y τ_0 un tiempo característico que depende de la temperatura, la concentración remota, la capilaridad, el coeficiente de autodifusión y el volumen atómico.

La ecuación (2.28) indica que la distribución de precipitados es autosimilar, es decir el tiempo entra como factor de escala solamente. Por otro lado se observa que el número de partículas decrece con el tiempo.

Modificaciones a la teoría anterior a efectos de incluir fracciones en volumen distintas a cero fueron realizadas, primeramente por Ardell²⁰, el cual obtuvo una ley de crecimiento de precipitados como sigue:

$$\bar{r}^3(t) = K(f)t, \quad (2.29)$$

donde $K(f)$ da la dependencia de la velocidad de crecimiento con la fracción en volumen f , y es una función monótona creciente, es decir la cinética se acelera conforme se incrementa la fracción en volumen, aunque comportamientos anómalos han sido observados²¹.

En general todos los modelos de crecimiento en sistemas donde f no es despreciable se expresan como (2.29), con diferentes comportamientos para la función $K(f)$, incluyendo aquellas teorías que consideran la coalescencia de los precipitados.

Entre las simulaciones numéricas realizadas para estudiar el crecimiento de Ostwald cabe señalar el trabajo de Voorhees y Glicksman²², quienes resolvieron el problema de difusión para muchas partículas con diferentes fracciones en volumen. Su modelo es una teoría de campo medio²³ basado en la siguiente ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \theta = \sum_{i=1}^N -4\pi B_i \delta(r - r_i), \quad (2.30)$$

donde θ es algún campo difusivo, en particular la concentración de soluto, B_i la intensidad de la fuerza o sumidero en la posición r_i . Sus resultados muestran un crecimiento tipo LSW con una cinética que se acelera conforme aumenta f .

Otras simulaciones se fundan en la energía libre de Ginzburg y Landau²⁴, originalmente empleada en el estudio de la transición a estados superconductores:

$$F = \int -r\phi^2 + \frac{u}{2}\phi^4 + \kappa(\nabla\phi)^2 dr, \quad (2.31)$$

con u y κ constantes fenomenológicas positivas, ϕ es el parámetro de orden el cual puede ser por ejemplo la concentración c de soluto²⁵.

Una forma de (2.31) fue empleada por J. Cahn y J. Hilliard en la descripción de la energía interfacial en sistemas no uniformes^{26,27}, y en la descomposición espinodal²⁸:

$$F = \int_V f(c) + \kappa(\nabla c)^2 dV, \quad (2.32)$$

donde $f(c)$ representa la energía libre del sistema homogéneo. Cuando se varía (2.32), es decir se toma δF , de acuerdo con Euler se obtienen las “ecuaciones de movimiento” del sistema²⁹:

$$\frac{dc(r,t)}{dt} = M\nabla^2 \left[\frac{\delta F}{\delta c(r,t)} \right], \quad (2.33)$$

donde M representa la movilidad de átomos, relacionada con el coeficiente de difusión.

Una extensión de la teoría expresada por (2.32), incluye además del campo de concentraciones, un campo de orden estructural $\eta(r,t)$, que varía entre -1 y 1 , y que da cuenta de las diferencias estructurales entre las dos fases. Se tienen las ecuaciones de Allen-Cahn-Hilliard^{30,31,32}

$$\frac{dc(r,t)}{dt} = M\nabla^2 \left[\frac{\delta F}{\delta c(r,t)} \right], \quad \frac{d\eta(r,t)}{dt} = -L_i \frac{\delta F}{\delta \eta(r,t)}, \quad (2.34)$$

donde el subíndice i indica las posibles orientaciones de la nueva fase y L_i es otro coeficiente cinético. En el Apéndice I se muestra una solución espectral en 2D de la ecuación (2.32) para los primeros instantes del fenómeno de Ostwald.

Otros estudios se concentran en la evolución de la función de estructura $S(k,t)$ que es la transformada de Fourier de la función de correlación de átomos $g(r,t)$. La teoría nuevamente se funda en una energía libre como la de Guinzburg y Landau, Cahn-

Hilliard, y la ecuación que gobierna la evolución de $S(k,t)$ puede expresarse como^{33,34,35,36,37}.

$$\frac{\partial S(k,t)}{\partial t} = -2Mk^2 \left[\left(k^2 + d^2 f(c) / dc^2 \right) S(k,t) - 1 \right]. \quad (2.35)$$

La solución de (2.35) para $d^2 f(c) / dc^2 < 0$, es decir en la espinodal dentro del *gap* de miscibilidad³⁸ muestra que el máximo de la función de estructura se desplaza hacia valores de k menores, conforme evoluciona en el tiempo, es decir el tamaño de los dominios de nueva fase, $\lambda = 2\pi / k$, crecen con el tiempo.

La función de estructura, reviste además interés experimental, pues es lo que se mide experimentalmente en, por ejemplo, un experimento de dispersión de neutrones, donde se observa la estructura en el espacio recíproco. En el Apéndice II se de obtiene la evolución de la función de estructura mediante una simulación Montecarlo para un sistema binario, homogéneo, que es templado dentro de la campana de miscibilidad.

2.4 Teorías de Creep

Cuando se aplica tensión a un material se observará que el mismo se deforma en el tiempo, un fenómeno que ocurre a toda $T > 0$ y que se conoce bajo el nombre de *creep* o termofluencia.

Todo el proceso puede caracterizarse mediante la deformación $\epsilon = \epsilon(T, \sigma, t, S)$, donde S , representa factores de estructura como ser: tamaño de grano, energía de falla de apilamiento, distribución de precipitados, etc. Alternativamente puede describirse el creep en términos de la velocidad de deformación $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}(T, \sigma, t, S)$.

En la figura 2.2 se observa una curva típica de creep. Históricamente se la divide en tres regiones llamadas: primario, secundario o estacionario y terciario donde se produce la falla del material.

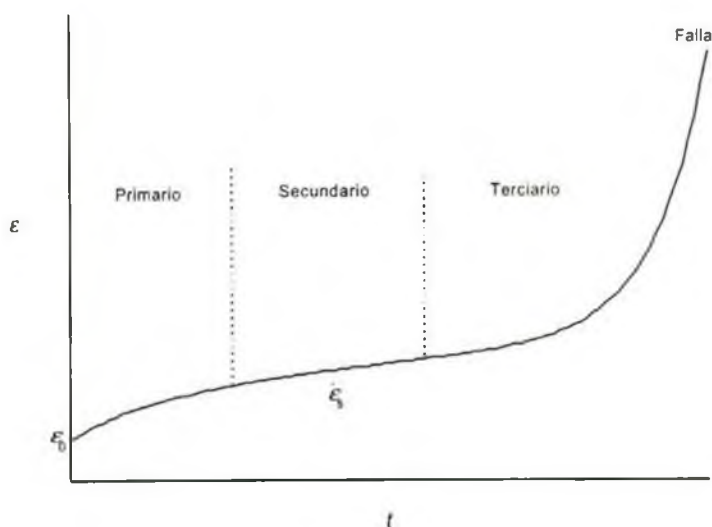


Fig. 2.2 Curva típica de creep.

La evidencia experimental ha sugerido que el creep es un fenómeno activado térmicamente, es decir la agitación térmica provee la energía adicional que es requerida, además de la provista por la carga aplicada, para que se superen las barreras que obliteran el avance de la deformación.

Basándose en teorías de fluctuaciones termodinámicas, puede escribirse una expresión muy general para la velocidad de deformación como sigue ⁹¹:

$$\dot{\epsilon} = \sum_i Z_i(v, T, S) \sigma_i(T, S) \exp \left[\frac{-\Delta H_i(T, S)}{kT} \right], \quad (2.36)$$

donde se da una función Z_i que depende de una frecuencia de ataque a la i -ésima barrera, la entropía y la variable de estructura S ; una función de la tensión aplicada designada por σ_i y ΔH_i la entalpía de activación del i -ésimo proceso involucrado.

La resistencia ideal de una material, o sea aquella que impide el deslizamiento de un plano de átomos sobre otro, está en el orden de $\mu/30$, un límite jamás alcanzado debido a la existencia de defectos. Aún así, con tensiones de órdenes de magnitud inferiores a la tensión de fluencia, puede ocurrir flujo plástico merced a fluctuaciones térmicas que auxilian el avance de dislocaciones.

Si T_M es la temperatura de fusión de un material, se pueden diferenciar tres regímenes de creep. Cuando la temperatura pertenece a la gama $0-0,3T_M$ se tiene lo que se ha dado en llamar creep logarítmico³⁹. La idea seminal consiste en que los materiales endurecen por deformación en una cantidad $h\varepsilon$, con $h = \partial\sigma/\partial\varepsilon$, el coeficiente de endurecimiento por deformación, que da una medida del refinamiento de la compleja red de dislocaciones creadas con la deformación⁴⁰. Esto da lugar a una energía de activación $Q = Vh\varepsilon$, donde V es cierto volumen de activación asociado al mecanismo de deformación. La probabilidad de superar la red de dislocaciones creadas por deformación puede escribirse de acuerdo con Boltzman y se obtiene una velocidad de deformación:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (2.37)$$

con $\dot{\varepsilon}_0$ la velocidad de deformación inicial que depende ásperamente de la frecuencia de ataque a la barrera y de la cantidad de segmentos de dislocación que enfrentan a la misma. La integración de (2.37) es inmediata y entonces se obtiene una ley logarítmica para la deformación en función del tiempo:

$$\varepsilon = \frac{kT}{vh} \ln\left(\frac{vh\dot{\varepsilon}_0 t}{kT} + 1\right). \quad (2.38)$$

Para muy bajas temperaturas se esperan desviaciones de la ley logarítmica. Velocidades de deformación superiores a la dada por (2.37) fueron encontradas en experimentos a 4,2 K, y Mott mostró que efectos de túnel cuántico deben ser tenidos en cuenta.

En temperaturas cercanas al límite $0,3T_M$, la velocidad de deformación cae menos lentamente que lo expresado en (2.37), y el creep viene expresado por la ley empírica de Andrade⁹¹, o “ley parabólica” $\varepsilon = t^{1/3}$, y la justificación es que se produce algún tipo de recuperación o deslizamiento cruzado.

En la gama $0,9-1T_M$ se da el creep por difusión o creep de Nabarro-Herring. En temperaturas donde la difusión es relevante la carga aplicada favorece la misma y el requerimiento es que existan interfaces tales como superficies o bordes de grano, o

algún otro tipo de defectos donde los átomos puedan ser removidos o recolectados. Por ejemplo los átomos salen de bordes de grano paralelos al eje tensil y se depositan en aquellos bordes de grano perpendiculares al mismo. La velocidad de deformación se demuestra que es lineal con la tensión aplicada y es dominante a bajas tensiones donde la deformación mediante dislocaciones, la cual es más sensible a la carga, no es importante. Lo anterior establece que este tipo de creep es observado cerca del punto de fusión lo que lo convierte en una rareza de laboratorio.

La gama principal de temperaturas donde el creep es relevante es $0.3-0.9T_M$. Básicamente han sido desarrolladas dos tipos de teorías del estado estacionario en esta gama de temperaturas.

En una de ellas, el concepto liminar es que los obstáculos que impiden el flujo de dislocaciones pueden ser superados cuando se aporta la adecuada energía de activación. La tensión aplicada disminuye la energía requerida térmicamente, luego la velocidad de deformación del secundario $\dot{\epsilon}_s$ puede escribirse:

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_0 \left[\exp\left(-\frac{Q - v\sigma}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{Q + v\sigma}{kT}\right) \right] = 2\dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \sinh\left(\frac{v\sigma}{kT}\right), \quad (2.39)$$

donde la segunda exponencial viene de la probabilidad de que algún segmento de dislocación realice un salto hacia atrás (*reverse jump*).

Los obstáculos son modelados mediante su energía de activación la cual adopta diferentes formas como se verá más adelante.

El otro paradigma se funda en la idea de que los sólidos se endurecen con la deformación y se ablandan, o sea se recuperan con la temperatura, operando ambos procesos simultáneamente. La velocidad de deformación del estado estacionario en estas teorías es lo que se denomina ley potencial del creep (*power law creep*)^{92,93,94}:

$$\dot{\epsilon}_s = AD\sigma^n, \quad (2.40)$$

donde A y n son constantes y D entra en la expresión pues determina la velocidad de recuperación.

Naturalmente con una energía de activación logarítmica en la tensión, ambas teorías coinciden, el punto importante es que cuando existe endurecimiento por

deformación se tendrá un creep logarítmico como en (2.38), sin embargo la recuperación del material disminuye la energía de activación requerida para sortear los obstáculos. Luego si en (2.37) se considera la recuperación que puede modelarse mediante un coeficiente de recuperación $r = \partial\sigma/\partial t$, que da la variación en el tiempo de la resistencia del material debida a la aniquilación de dislocaciones, se tiene⁴¹:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{v(h\epsilon - rt)}{kT}\right), \quad (2.41)$$

que por integración directa queda:

$$\epsilon = \frac{kT}{vh} \ln\left(\frac{h\dot{\epsilon}_0}{r}\right) + \frac{r}{h}t, \quad (2.42)$$

y la velocidad del secundario es el segundo término, $\dot{\epsilon}_s = r/h$, la expresión de Bailey-Orowan⁴².

La tasa de recuperación r depende de la temperatura, dado que el proceso es asistido por difusión, por lo tanto, con una energía de autodifusión Q_{SD} la tasa de deformación estacionaria es:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{r_0}{h} \exp\left(-\frac{Q_{SD}}{kT}\right), \quad (2.43)$$

con r_0 independiente de T .

La ecuación (2.43) implica que si se mide la energía de activación en un ensayo de creep, en el estado estacionario debería coincidir con la energía para autodifusión, lo cual ocurre en materiales puros o endurecidos por solución sólida, sin embargo no es el caso hallado en materiales reforzados por precipitación⁴³.

Retornando a las leyes potenciales de creep (2.40) o ley de Norton-Dorn, el exponente n observado experimentalmente se halla en la gama de 1-7 para materiales puros o clase M (solución sólida)⁹³, un hecho que ha encontrado justificación teórica.

Por ejemplo cuando $n=1$, se tiene el creep controlado por difusión de Nabarro-Herring, cuando la difusión ocurre predominantemente en la matriz, o creep de Coble si la difusión es por borde de grano.

Si el creep se da por movimiento de dislocaciones, la ecuación debida a Orowan:

$$\dot{\epsilon} = \rho b v, \quad (2.44)$$

con $\rho \equiv \sigma^3$ la densidad de dislocaciones móviles, y la velocidad de dislocaciones $v \equiv D\sigma$ se obtiene la “ley natural del creep”, en la cual $n=3$:

$$\dot{\epsilon}_s \approx D\sigma^3. \quad (2.45)$$

En las condiciones de aplicación de (2.45), es decir para tensiones moderadas, sin embargo, se observan exponentes entre 4 y 5. Weertman, introduciendo cierta velocidad de trepado y un mecanismo de interacción entre dipolos de dislocación, pudo encontrar una ley potencial acorde a lo observado experimentalmente:

$$\dot{\epsilon}_s \approx \frac{D\mu\Omega}{b^{3.5}M^{0.5}kT} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^{4.5}, \quad (2.46)$$

donde Ω es el volumen atómico, E el módulo de Young y $M=1/\pi dl$ es la densidad de fuentes de dislocaciones, con d la distancia interplanar y L el radio de los lazos de dislocaciones.

Una de las teorías representativas del creep controlado por trepado de dislocaciones, más precisamente *jogs* en dislocaciones de hélice, es el modelo de Brrett y Nix⁴⁴. Consideran los *jogs* de longitud j como fuentes puntuales móviles de vacancias o intersticiales, y además asumen una densidad de dislocaciones móviles $\rho \equiv \sigma^3$. Llegan a una expresión como sigue:

$$\dot{\epsilon}_s \approx 4\pi D \frac{b}{a} \rho \left[\exp \left(\frac{\sigma^2 j}{kT} - 1 \right) \right], \quad (2.47)$$

donde a es el parámetro de red. Para tensiones moderadas (2.47) implica una ley potencial de exponente 4.

En ocasiones, a muy elevada temperatura, se obtienen exponentes iguales a 1, pero a diferencia del creep difusional, las velocidades de deformación son ordenes de magnitud superiores. Se está en presencia del creep de Harper-Dorn^{45,46}.

Cuando la deformación ocurre por deslizamiento de grano el exponente que se obtiene es 2.

Los exponentes anteriores se modifican si la difusión ocurre por el núcleo de la dislocación (D_p), lo cual determina un coeficiente de difusión efectivo⁴⁷ $D_e \approx D + 50D_p(\sigma/E)^2$. Es decir los valores de n obtenidos se incrementan en 2.

La constante de escala que aparece en (2.40), la cual no siempre es justificada teóricamente, suele incluir también la energía de falla de apilamiento, el tamaño de grano, módulo de Poisson, además de cantidades como las que aparecen en (2.46). Por ejemplo una alta energía de falla de apilamiento facilita el deslizamiento cruzado, luego la velocidad de deformación es proporcional a la misma, o a alguna potencia de ella⁴⁸.

93

Una forma de englobar las leyes de creep mostradas, en la gama de tensiones , temperatura y tamaño de grano de validez de las mismas, es bajo el concepto de mapa de deformación⁴⁹. En la Fig. 2.3 se muestra un ejemplo de mapa de deformación a una dada temperatura. Mediante el mismo uno puede conocer, dada la tensión aplicada y el tamaño de grano, cual es el mecanismo de deformación que opera y en consecuencia la ley constitutiva que obedece.

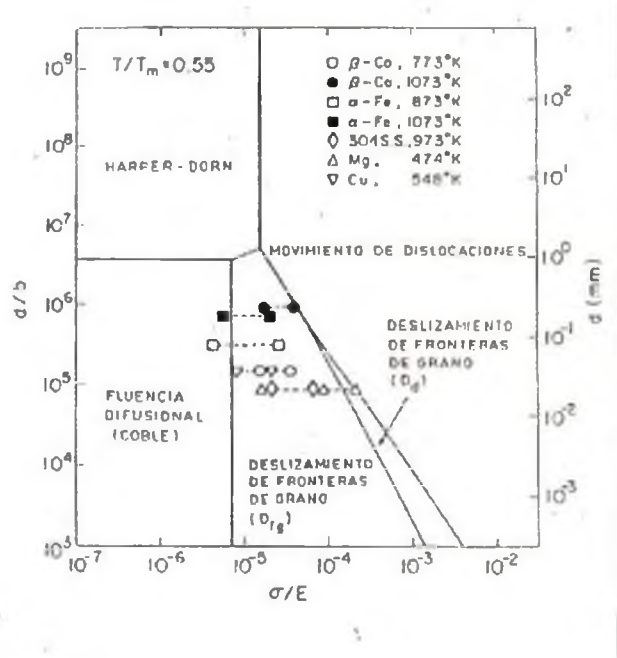


Fig. 2.3. Mapa de deformación a una dada temperatura.

Los límites de las regiones surgen de la intersección de las distintas leyes potenciales. En la Tabla 2.1 se compendian las leyes potenciales a menudo encontradas.

Mecanismo	<i>N</i>	$\dot{\epsilon}_s$
Difusión Nabarro-Herring	1	$1.56 \times 10^{-9} \frac{Eb^3 D}{kTd} \frac{\sigma}{E}$
Deslizamiento de grano	2	$2 \times 10^9 \frac{D}{d^2} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^2$
Controlado por difusión		$3.9 \times 10^{-3} \frac{Eb^3 D}{kTd^2} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^2$
Weertman, viscoso	3	$660 \frac{kTD}{Eb^5} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^3$
Soluciones sólidas		$800 \frac{EbD}{kT} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^3$
Barret y Nix,	3	$3.2 \times 10^4 \frac{EbD}{kT} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^3$
Deslizamiento de grano con difusión en núcleo de dislocación	4	$2 \times 10^{11} \frac{D_p}{d^2} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^4$
Empírica		$3.95 \times 10^{-2} \frac{Eb^3 D_p}{kT d} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^4$
Weertman, dislocaciones trepado de	4.5	$5.3 \times 10^7 \frac{EbD}{kTb^{1.5} M^{0.5}} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^{4.5}$
Deslizamiento controlado por difusión en materiales de grano grueso y alta falla de apilamiento.	5	$1 \times 10^{11} \frac{D}{b^2} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^5$
Empírica		$2.5 \times 10^7 \frac{EbD}{kT} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^5$
Deslizamiento controlado por difusión en núcleo de dislocación.	7	$1 \times 10^{13} \frac{D_p}{b^2} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^7$
Empírica		$4 \times 10^8 \frac{EbD}{kT} \left(\frac{\sigma}{E} \right)^7$

Tabla 2.1 Leyes potenciales de creep ⁹⁴

Todo lo anterior ha sido desarrollado para explicar el creep de estado estacionario en materiales puros o endurecidos por solución sólida.

Entre los primeros autores que se ocuparon del creep de materiales reforzados por partículas, podemos mencionar a Ansell y Weertman⁵⁰, La asunción fundamental es que el proceso de deformación es controlado por trepado de dislocaciones sobre las partículas de segunda fase. En bajos niveles de tensión el fenómeno de trepado se da sin apilamiento de dislocaciones ni curvado de las mismas y llegan a una expresión para la tasa de creep:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{\pi \alpha b^3 D}{8kTr^2}, \quad (2.48)$$

donde r es el radio de la partícula.

Si en cambio se aplican elevadas tensiones, las dislocaciones se curvan y dejan lazos en los precipitados hasta que la resistencia que oponen los mismos es tal que el progreso de la deformación pasa a ser controlado nuevamente por trepado:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{\pi \alpha^3 b^3 l^2 D}{rE^3 kTr^2}, \quad (2.49)$$

donde l es la distancia entre partículas.

Se observa un cambio de régimen entre bajas y altas tensiones, algo que no ha sido comprobado experimentalmente. En general se han hallado exponentes de tensión mayores a 4, en algunos casos valores en el orden de 40 han sido obtenidos, con energías de activaciones claramente superiores a la de autodifusión⁴³.

Lagneborg⁵¹ modificó la teoría anterior bajo la asunción de que existe recuperación en las zonas libres de precipitados, y es éste mecanismo el que controla la velocidad de deformación. La idea es similar a la que se aplica a materiales puros o solución sólida, y el efecto de las partículas es impedir el engrosamiento de la red de dislocaciones más allá de cierto valor, o sea imposibilita una recuperación más completa del material, y de ahí proviene la mejor resistencia al creep. Su resultado para la velocidad de deformación en el secundario puede escribirse:

$$\dot{\epsilon}_s \propto \sigma^3 \left(\frac{\sigma}{\alpha E b} - z \right)^2, \quad (2.50)$$

donde α es una constante y z es una función que da cuenta de la distribución de las partículas y su interacción con las dislocaciones. La ecuación (2.50) puede escribirse en términos de una tensión σ_0 que modela la resistencia de los precipitados al avance de dislocaciones:

$$\dot{\epsilon}_s \propto \sigma^3 \left(\frac{\sigma}{\alpha E b} - \frac{\sigma_0}{\alpha E b} \right)^2. \quad (2.51)$$

La ecuación (2.51) sugiere la existencia de cierta tensión umbral debajo de la cual el creep es virtualmente detenido. Por otro lado cuando la tensión aplicada es cercana a σ_0 la sensibilidad a la tensión se ve incrementada y de ahí los elevado exponentes de tensión observados experimentalmente.

Barret⁵², Evans y Knowles⁵³ sugirieron la existencia de una tensión umbral σ_0 , con lo cual asumiendo una ley potencial presentan la siguiente ecuación:

$$\dot{\epsilon}_s = A' \frac{D G b}{k_B T} \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{E} \right)^n. \quad (2.52)$$

Además la tensión umbral depende de T a los fines de justificar los altos valores de energía de activación obtenidos experimentalmente.

Shewflet y Brown modelan según esta idea y asumiendo trepado local, es decir sólo aquella porción de la dislocación en contacto con la partícula es la que sufre el proceso de trepado, mientras que el resto de la misma permanece en el plano de deslizamiento⁵⁴. El cambio de energía interna dU , cuando una dislocación se desplaza una distancia dx es:

$$dU = d[S.L] - \tau b l dx - \sigma_n b l_c dz - dU_{el}. \quad (2.53)$$

El primer término es el cambio en la energía elástica de la dislocación ya sea por un cambio en su longitud L ó a un cambio en su tensión de línea S . El segundo término es el trabajo de la tensión de corte τ , mientras que el trabajo de la tensión normal durante el trepado de un elemento de dislocación l_c viene dado por el tercer término. El cuarto

término representa la energía de auto interacción elástica de los segmentos de dislocación curvados en el proceso de trepado.

Para que el trepado ocurra, $dU \leq 0$, y despreciando el tercer y cuarto término, surge una tensión umbral para trepado local:

$$\sigma_{th} = \frac{1}{2} \left(\frac{dL}{dx} \right)_{\max} \frac{2S}{bl} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{dL}{dx} \right)_{\max} \sigma_{or}. \quad (2.54)$$

La cantidad dL/dx es lo que se conoce como resistencia al trepado y evidentemente depende del aspecto de las partículas.

Con (2.54) se obtienen tensiones umbrales del 70% y 40% de la tensión de Orowan para partículas cúbicas y esféricas, respectivamente, aunque la dependencia con la temperatura queda sin explicar.

La cinética de trepado se obtiene calculando el flujo de vacancias, ya sea por difusión en volumen o por el núcleo de la dislocación. Si el proceso es controlado por difusión en volumen se llega a:

$$\log \frac{\dot{\gamma}_s}{D} = \log \left(\frac{8\pi^2 \tau_{or} \tau^2 b}{2.4 f k T \mu^2} \right) + \frac{1}{2.3} \left[(1.5 \pm 3) \frac{\tau}{\tau_{or}} - (10 \pm 1) \right], \quad (2.55)$$

con f la fracción en volumen de partículas y μ el módulo de corte. Las tensiones son resueltas en el plano de deslizamiento al igual que las velocidades de deformación.

La ecuación (2.55) es válida sólo en tensiones próximas a la tensión umbral. En grandes tensiones no se puede reproducir la convexidad de la curva $\dot{\gamma}_s$ vs. τ cuando el material tiende a comportarse como libre de reforzante.

Por otra parte la hipótesis de trepado local, como ha sido puesto de manifiesto por Lagneborg⁵⁵, se basa en una configuración de no equilibrio, cuando en realidad es de suponer que las prominentes curvaturas de la dislocación en contacto con la partícula tiendan rápidamente a una configuración más relajada, dando lugar a trepado más general⁵⁶. Debido a que la longitud de dislocación a crear depende de la cinética, se predice una resistencia que es proporcional a la tensión aplicada y por lo tanto se retarda el creep, pero no se predice ningún exponente que no sea el obtenido para materiales libres de dispersión.

Dado que para que una dislocación avance por trepado a través de un arreglo de partículas necesariamente debe crearse alguna longitud de dislocación, una tensión umbral resulta inevitable. Dicho umbral para el caso de partículas esféricas resulta:

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{3f}{2\pi}} \sigma_{or}, \quad (2.56)$$

que da tensiones umbrales despreciables para fracciones en volumen de hasta el 10% y menores al 2% de la tensión de Orowan si se asume una distribución de partículas al azar. Es decir la supuesta tensión umbral depende de la cantidad, tipo y distribución del arreglo de dispersores.

A fin de resolver el problema de trepado de dislocaciones, Rösler y Arzt^{57,58} consideraron la cinética del trepado de dislocaciones sobre partículas cúbicas. Su única hipótesis es el equilibrio local, es decir el potencial químico de vacancias a lo largo de BD es igual al potencial químico en AB (Fig. 2.4).

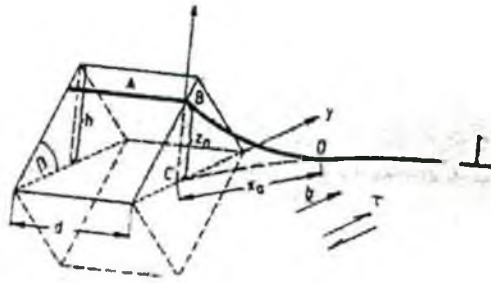


Fig. 2.4 Esquema geométrico para el modelo de trepado de dislocaciones

Esto permite una más razonable configuración de dislocación y la ecuación constitutiva es:

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{\rho b^4 B}{k T d^3} (a_p D_p + \pi D l d) \left(\frac{\sigma - \sigma_{th}}{\sigma_{or}} \right)^n, \quad (2.57)$$

donde $B = 60 \times 10^{-1.9\beta} (d/h)^{1.6}$, $n = 3.5 \beta^{0.3} (h/d)^{0.2}$ y $\sigma_{th} = \sigma_{or} \sin \left(\frac{2h}{l} \tan \beta \right)$.

ρ es la densidad de dislocaciones móviles, d , h , y β son el ancho, altura y ángulo respecto al plano de deslizamiento de la partícula, l es la distancia entre partículas, $a_p D_p$ es el área del núcleo de la dislocación por la difusividad, D es la difusividad en volumen y σ la tensión aplicada.

El máximo n predicho por este modelo es 6, es decir un valor muy inferior a los típicos de materiales reforzados por dispersión.

Resumiendo puede decirse que los modelos basados exclusivamente en trepado de dislocaciones no pueden explicar la alta sensibilidad a la tensión de estos materiales.

Existe evidencia experimental refiriendo una interacción atractiva entre dislocación y partícula⁵⁹. En bajas temperaturas este resultado es absurdo si se trata de interacciones con partículas impenetrables o con mayores constantes elásticas que la matriz, sin embargo a elevada temperatura se ha demostrado que un fenómeno de relajación de la tensión de línea de la dislocación en contacto con la partícula es factible por rápida difusión de vacancias. El resultado sugiere que a elevadas temperaturas una partícula dispersora puede asimilarse a un *void* con una presión interna igual a la tensión aplicada y estableciendo una cierta relajación de la tensión de línea lo cual actúa como una especie de tensión umbral⁶⁰.

Basándose en estas ideas Arzt y Wilkinson arriban a una no despreciable interacción atractiva la cual debe ser superada a fin de permitir el avance de dislocaciones, una tensión umbral de desgarre σ_d de la forma⁴³:

$$\sigma_d = \sqrt{1 - k^2} \sigma_{or} , \quad (2.58)$$

donde el factor k indica el grado de relajación de la dislocación en contacto con la partícula. $k = 0$ representa un *void* ideal.

Por otra parte la relajación de la tensión de línea establece que el umbral para trepado local sea irrelevante respecto del umbral para desgarre, siendo este último entonces el proceso dominante, aún para muy bajas relajaciones ($k = 0,9$).

La ecuación constitutiva que surge si se considera el creep gobernado por interacción dislocación partícula es:

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_0 \exp \left[-\frac{\mu b^2 r}{k_B T} (1 - k)^{3/2} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d} \right)^{3/2} \right] , \quad (2.59)$$

con $\dot{\epsilon}_0 = CDl\rho/2b$ y r el radio de la partícula .

En la Fig. 2.5 se observan gráficos de (2.59) para distintos valores de k . Para fuerte interacción ($k < 0,85$) puede verse un alto exponente de tensión que da la sensación de que existe una tensión umbral. Para interacciones débiles, se tiene un menor exponente de tensión y desaparece el umbral aparente, es decir se refleja la no universalidad del exponente de tensión que depende de la temperatura, tensión e interacción dislocación partícula.

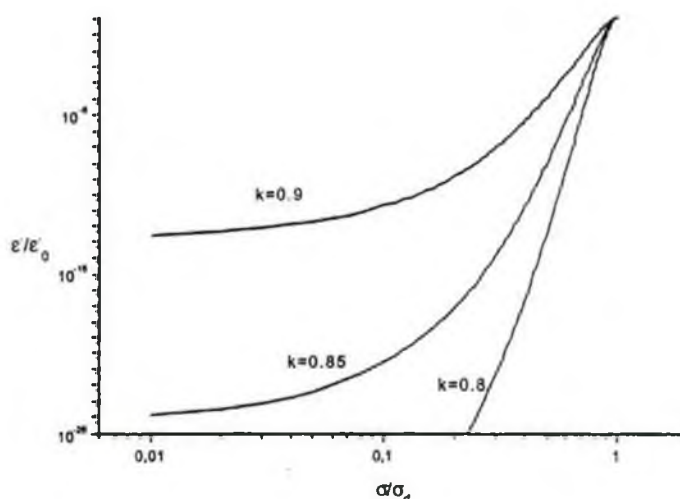


Fig. 2.5 $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$ vs σ/σ_d para distintos valores de k

De la ecuación (2.59) se desprende un óptimo tamaño de precipitado para una dada fracción en volumen, el cual permite la mayor resistencia al creep mediante la maximización de la energía de activación. Intuitivamente las dislocaciones agarradas a partículas de pequeño radio podrán liberarse por activación térmica, mientras que si se tienen grandes precipitados, baja la tensión de Orowan, con lo cual, evidentemente existe un radio de precipitado entre ambos caso extremos, que optimiza la resistencia al creep.

Asumiendo válido el modelo de interacción debe indicarse que el concepto de tensión umbral, es en realidad una tensión umbral aparente que parece sugerirse en ensayos de laboratorio. Es decir, aparte de un pequeño umbral para trepado general el cual debe ser excedido para mantener una tasa de creep, no existe ninguna genuina, significativa tensión umbral.

Más allá de la complejidad de los modelos referidos anteriormente, otros autores^{61,62} postularon la validez general de la ley potencial de creep del tipo (2.40) y racionalizaron los elevados exponentes de tensión y energías de activación mediante el concepto de tensión efectiva $\sigma_e = \sigma - \sigma_i$, en la cual σ_i es cierta tensión interna^{63,64,65} la cual modela el efecto de los precipitados:

$$\dot{\epsilon}_s = A(\sigma - \sigma_i)^n \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (2.60)$$

con n en el orden de 4 o 5 y Q la energía para autodifusión.

La tensión σ_i suele relacionarse con la estructura de la red de dislocaciones⁶⁶, o bien se la asocia a la hipotética tensión umbral, debajo de la cual el creep es impedido. Suele usarse como parámetro de ajuste en muchos ensayos, si bien mediante reducciones de carga progresivas, en principio, puede llegar a determinarse su valor experimentalmente, cuando la velocidad de creep tiende a cero, o en todo caso cuando el tiempo requerido para restablecer el creep tiende a infinito. Debe resaltarse que es una cantidad dependiente de la temperatura a fin de justificar las elevadas energías de activación obtenidas experimentalmente.

Evans y Harrison⁶⁷ determinaron experimentalmente σ_i para superaleaciones base Ni y encontraron que sus resultados experimentales pueden ajustarse mediante la ecuación:

$$\dot{\epsilon}_s = B \left(\frac{\sigma - \sigma_i}{\sigma_{0.05}} \right)^{3.5}, \quad (2.61)$$

donde B es una constante y $\sigma_{0.05}$ es la tensión de fluencia a la temperatura de ensayo.

Con respecto a la aceleración de la velocidad de deformación que establece el inicio del terciario en creep, podemos referir como causas la reducción en área del espécimen, la formación de cavidades en bordes de grano o en la interfaz entre partículas y matriz, o bien el surgimiento de inestabilidades microestructurales como crecimiento de grano, engrosamiento de fases, esferoidización, crecimiento de Ostwald,

etc.⁶⁸. El tipo de fractura será intergranular o transgranular dependiendo de los sitios preferenciales en los cuales se produce la nucleación de cavidades, mientras que las fisuras se orientan aproximadamente normal al eje tensil. Si γ es la energía superficial y α es el ángulo del borde de grano respecto a la tensión σ aplicada, existe un radio mínimo para el cual la cavidad será estable y por sobre el cual puede seguir creciendo por absorción de vacancias:

$$r > \frac{2\gamma}{\sigma \cos \alpha} \quad (2.62)$$

El grado de supersaturación de vacancias requerido suele ser enorme (10^2 - 10^5), por eso todo el proceso es asistido por deformación plástica y concentración de tensiones en los sitios de nucleación preferencial⁶⁹, donde además la difusión ocurre más aceleradamente, por ejemplo en los bordes de grano^{70,71}. Si como criterio de rotura se asume que ésta se da en el momento de superposición de cavidades inicialmente separadas a distancia a , una estimación del tiempo a falla t_r es³⁹:

$$t_r \approx \frac{kT a^3}{16 D_{bg} \omega^3 w} \quad (2.63)$$

donde D_{bg} es el coeficiente de difusión en borde de grano y w el ancho del borde de grano.

A los efectos de expresar matemáticamente el terciario, los mecanismos de daño, como el referido anteriormente han sido englobados en una variable ω que varía entre 0 y 1, donde 1 representa el fallo del material, tal como fue propuesto por Rabotnov y Kachanov⁷². Su teoría puede expresarse mediante el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}_0 &= (\sigma / \sigma_0)^n / (1 - \omega)^m, \\ \dot{\omega} / \dot{\omega}_0 &= (\sigma / \sigma_0)^v / (1 - \omega)^n, \end{aligned} \quad (2.64)$$

donde m , n , v , η , $\dot{\epsilon}_0$, $\dot{\omega}_0$ y σ_0 , son constantes a determinar. Evidentemente (2.64) converge a las leyes potenciales de creep si el material está libre de daño, es decir $\omega=0$.

Las ecuaciones (2.64) pueden integrarse directamente, obteniéndose:

$$\varepsilon/\varepsilon^* = \lambda \left[1 - (1 - t/t_r)^{1/\lambda} \right],$$

$$\omega = 1 - (1 - t/t_r)^{1/\eta+1}, \quad (2.65)$$

donde

$$t_r = 1/(\eta+1)\dot{\varepsilon}_0(\sigma/\sigma_0)^v$$

$$\varepsilon^* = \dot{\varepsilon}_0(\sigma/\sigma_0)^n t_r = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{(\eta+1)\dot{\varepsilon}_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n-v}$$

$$\lambda = (\eta+1)/(\eta+1-m)$$

El parámetro λ es lo que se conoce con el nombre de parámetro de ductilidad al creep o tolerancia al daño por creep, una magnitud en muchos caso preferible al empleo de la elongación a ruptura ε_r .

Normalmente, o por conveniencia dada la formidable cantidad de constantes que aparecen en (2.65), $n=m$, y generalmente $n > v$, con lo cual la teoría predice que la deformación a ruptura decrece conforme decrece la tensión aplicada.

La tolerancia al daño λ puede escribirse también en términos de la conocida relación de Monkman-Grant y ε_r ^{73,74,75}:

$$\frac{\dot{\varepsilon} t_r}{\varepsilon_r} = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.66)$$

La ecuación (2.66) también es referida como relación de Monkman-Grant modificada. Básicamente sugiere que si se conocen la constante λ y la velocidad del secundario en principio es posible extraer el tiempo a rotura o sea la vida del material.

Otros intentos de parametrización de ensayos de creep han sido investigados y condujeron a relaciones como la de Larson-Miller, Orr-Sherby-Dorn, Manson-Haferd y Manson-Brown⁷⁶. En términos de ellos puede, en principio obtenerse una curva maestra que relaciona σ , T y t_r , lo que da una especie de ecuación de estado, vale decir el conocimiento de dos de las variables permite inferir la tercera. Por ejemplo el parámetro de Larson-Miller se escribe:

$$LM = T(\log t_r + K), \quad (2.67)$$

donde K es una constante en el orden de 20. La validez de (2.67) implica que un gráfico de σ en función de LM es una simple curva maestra sobre la cual yacen todos los resultados experimentales ensayados en diferentes condiciones de temperatura y carga.

Hemos visto, especialmente en lo que atañe al estado estacionario, una gran fauna de teorías, y a veces resulta complejo imaginar cual es el hilo que enhebra a todas ellas. Podemos decir que la difusión talla en forma relevante, ya sea otorgando la tasa de trepado de dislocaciones o la velocidad de propagación de *jogs*, o bien confirmando la tasa de recuperación de la compleja red de dislocaciones, si este es el mecanismo que controla la tasa de deformación.

En lo que sigue se dará una revisión de la termodinámica del deslizamiento de dislocaciones, fundamentalmente porque en ella basaremos el estudio del comportamiento al creep del material investigado. Nada de lo que sigue contradice lo dicho hasta ahora, en todo caso más bien justifica muchos de los resultados ya mencionados. Por ejemplo muchas leyes potenciales de creep pueden verse como aproximaciones de leyes exponenciales⁷⁷, o bien pueden surgir de barreras de activación logarítmicas.

En nuestro caso es particularmente importante, dado que estudiamos una superaleación que como ya mencionamos tiene como característica más saliente el hecho que conserva la propiedad mecánica en una amplia gama de temperaturas, digamos hasta $0.5T_m$, lo cual acaso implique que el mecanismo de deformación de baja temperatura coincide con el de alta temperatura.

2.5 Movimiento de dislocaciones térmicamente activado.

i-Introducción

La deformación plástica es un fenómeno esencialmente irreversible. La fuerza impulsora para tal proceso es la desviación del equilibrio de las magnitudes termodinámicas. El flujo plástico es no lineal con la tensión aplicada dado que el equilibrio se da en una gama de tensiones debajo de cierto umbral mecánico, el cual puede llamarse tensión de fluencia, con alguna ambigüedad en el término.

El proceso de deformación puede asumirse que ocurre exclusivamente en virtud del movimiento de dislocaciones, variando la energía libre de Helmholtz del cristal. Localmente, pueden tener lugar incrementos de energía proveyendo entonces resistencia al progreso de deformación. Resulta pues natural definir la resistencia al deslizamiento o avance de la deformación τ como la tasa específica de cambio de energía libre δF , a temperatura constante, con la deformación $\delta \gamma$

$$\tau = \frac{1}{V} \frac{\delta F}{\delta \gamma} \quad (2.68)$$

En el equilibrio la tensión aplicada σ compensa exactamente esta resistencia y análogamente a (2.68) puede escribirse, llamando W el trabajo de las fuerzas externas::

$$\sigma = \frac{1}{V} \frac{\delta W}{\delta \gamma} \quad (2.69)$$

La resistencia al deslizamiento es evidentemente no uniforme en el cristal, presentando picos y valles, cuando $\sigma < \tau$, sin embargo el deslizamiento puede aún ocurrir con el auxilio de activación térmica.

En forma local (2.68) representa la interacción de un pequeño segmento de dislocación con otros defectos u obstáculos presentes en el cristal y tal resistencia se llama τ_{ELEM} . El elemento de dislocación padecerá una fuerza por unidad de longitud opuesta al movimiento $\tau_{ELEM}b$. Sin embargo ese pequeño elemento de dislocación es parte de una línea de dislocación la cual interactúa también consigo misma en caso de no permanecer recta y contribuye al cambio de energía libre. Se tiene entonces una resistencia de línea $\tau_{LINEA} = \tau_{ELEM} + \tau_{AUTO}$, que es en magnitud menor a τ_{ELEM} .

Finalmente, las dislocaciones se mueven en todo el plano de deslizamiento en el cual se puede “suavizar” la resistencia de línea, por ejemplo moviéndose en ciertas direcciones de baja resistencia de línea, todo lo cual da lugar a lo que se denomina resistencia del plano, τ_{PLANO} ⁷⁸.

Dependiendo del valor de la tensión aplicada y de la temperatura, el movimiento de dislocaciones es posible en diferentes escalas. Cuando la tensión supera la resistencia media al deslizamiento puede lograrse flujo macroscópico siempre que las regiones de

alta resistencia logren ser superadas merced a activación térmica. Para cualquier situación práctica, existirá un máximo valor de resistencia al deslizamiento o umbral mecánico $\hat{\tau}$, superado el cual el equilibrio resulta imposible y la deformación macroscópica ocurrirá a toda temperatura. Precisamente es esta la tensión de referencia en todo proceso de deformación plástica. Por encima de ella se tendrá flujo continuo, viscoso; por debajo de ella la deformación progresa mediante activación térmica. Es por esta razón que la distribución de resistencias o barreras al deslizamiento en el material, una propiedad de equilibrio, resulta de fundamental importancia en la dinámica del proceso de deformación.

ii-Flujo controlado por activación térmica

Cuando la tensión aplicada es menor a la máxima resistencia al deslizamiento, el flujo es posible exclusivamente merced a activación térmica. La probabilidad de que una dada cantidad de fluctuación térmica sea suficiente como para sortear el pico de la barrera al deslizamiento viene dada, naturalmente, por la distribución de Boltzmann.

La energía libre de activación ΔG para que exista flujo plástico depende de la tensión aplicada, y es precisamente esta dependencia con la tensión el problema central en todo estudio de termofluencia. Además ΔG puede asimismo depender de la temperatura, con lo cual será distinta de la entalpía de activación ΔH , la cual es más fácil de obtener experimentalmente⁷⁹. En general puede establecerse que la dependencia de ΔG con la temperatura T es fundamentalmente debida a la variación del módulo de corte μ con T y entonces:

$$\Delta G = \mu b^3 g \left(\frac{\tau}{\mu} \right). \quad (2.70)$$

El cálculo de ΔG , que es una propiedad de equilibrio, se basa en las propiedades de el segmento de dislocación involucrado, o sea viene descrito por cierto diagrama $\tau_{LINEA}(a)$. Ese segmento de dislocación en contacto con el obstáculo es, sin embargo, mucho más corto y sufre una resistencia τ_{ELEM} . Macroscopicamente ninguno de estos

detalles de interacción pueden ser revelados, sólo algún promedio de ellos es de alguna manera observable, con lo cual la descripción es en términos de la τ_{PLANO} .

La figura 2.6 muestra lo que puede ser un típico diagrama de resistencia al deslizamiento en función del área barrida con una tensión aplicada inferior al máximo valor de τ_{LINE} .⁸⁰

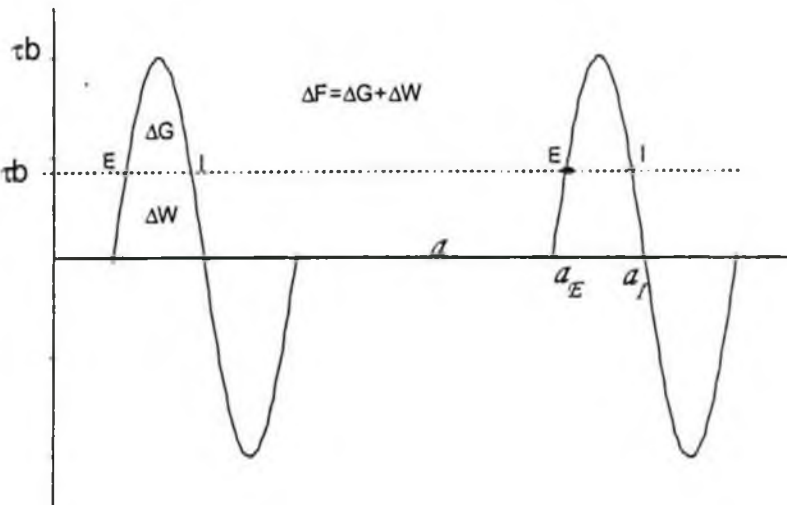


Fig.2.6 Diagrama de resistencia al deslizamiento.

Se observa que una dislocación moviéndose en la dirección positiva del eje x hallará zonas donde la fuerza impulsora $b(\sigma - \tau)$ es positiva, se encuentra en equilibrio estable en E y en equilibrio inestable en I . Cuando fluctuaciones térmicas permiten que la dislocación pase de la posición E a I , la misma se encontrará nuevamente en una región de fuerza impulsora positiva, siendo precisamente este “salto” de la barrera la base del proceso de flujo controlado por activación térmica. La diferencia de energía entre la posición estable e inestable es lo que se ha llamado energía libre de activación:

$$\Delta G = \int_{a_E}^{a_I} b(\tau_{LINE} - \tau) da, \quad (2.71)$$

y la probabilidad que una dada fluctuación térmica supere ΔG es^{78,79,80}:

$$p = \exp - \frac{\Delta G}{kT} \quad (2.72)$$

El área barrida entre la posición estable e inestable, que en general depende de la tensión aplicada, es lo que se denomina área de activación Δa :

$$\Delta a(\tau) = a_i - a_E, \quad (2.73)$$

y ΔW es el trabajo de activación:

$$\Delta W(\tau) = b \Delta a(\tau). \quad (2.74)$$

Suele ser más conveniente representar el perfil de resistencia al deslizamiento (Fig.2.6) en función de Δa como se muestra genéricamente en la figura 2.7, y es la propiedad básica del material en la cual descansa la teoría de flujo térmicamente activado.

Otra magnitud que suele emplearse para caracterizar la resistencia al deslizamiento es la energía libre necesaria para superar la barrera en ausencia de tensión aplicada F_0 :

$$F_0 = \Delta G(0) = b \int_0^{\tau_{\max}} \Delta a d\tau_{LINE}. \quad (2.75)$$

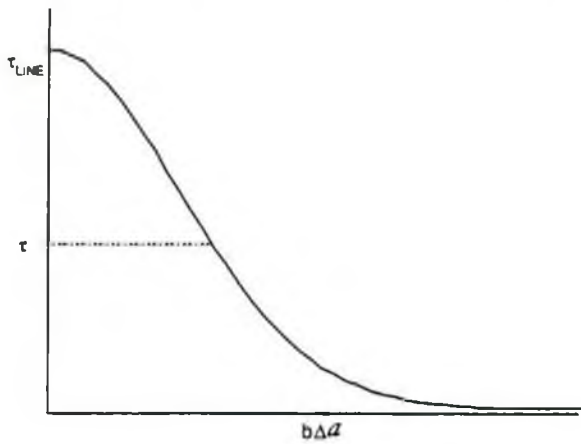


Fig. 2.7 Perfil de resistencia al deslizamiento en función de Δa .

Además de las magnitudes termodinámicas anteriores, se tiene la entalpía de activación $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, cuyo valor reposa en el hecho que:

$$\Delta H = \frac{\partial(-\Delta G/kT)}{\partial(1/kT)}, \quad (2.76)$$

aún cuando ΔG depende de T .

Si el flujo es controlado por activación térmica, entonces la velocidad de deformación macroscópica $\dot{\gamma}$, puede expresarse en forma general como^{81,82}:

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 v_G \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \quad (2.77)$$

con v_G cierta frecuencia de ataque a la barrera y γ_0 modela la cantidad de dislocaciones móviles.

En una cierta temperatura y con la estructura del material constante, la dependencia de la velocidad de deformación con la tensión aplicada, o comúnmente llamada sensibilidad a la tensión, m , se escribe:

$$m = \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \ln \tau} = \frac{\partial \ln \gamma_0}{\partial \ln \tau} + \frac{\partial \ln v_G}{\partial \ln \tau} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \Delta G}{\partial \ln \tau}, \quad (2.78)$$

donde en general los dos primeros términos de esta ecuación acostumbran ser despreciables frente al tercero.

Una cantidad con unidades de área es lo que se denomina área aparente de activación definida a temperatura y estructura constantes como:

$$\Delta a' = -\frac{1}{b} \frac{\partial \Delta G}{\partial \tau}, \quad (2.79)$$

la cual es igual a (2.73) sólo bajo ciertas circunstancias especiales, ya que:

$$\Delta a' = \Delta a - \int_{\tau}^{\tau_{LINE}} \frac{\partial \Delta a}{\partial \tau} d\tau_{LINE} \quad (2.80)$$

En un ensayo de creep lo que se obtiene, sin embargo, es el área de activación experimental definida como ^{83,84,85}:

$$a_e = \frac{kT}{b} \left(\frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau} \right)_{\tau}, \quad (2.81)$$

y la energía de activación experimental:

$$Q_e = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial T} \right)_{\tau}. \quad (2.82)$$

Descripciones fenomenológicas de energías libres de activación para deslizamiento controlado por obstáculos de corto alcance se escriben ^{78,86,87,88}:

$$\Delta G = F_0 \left[1 - \left(\frac{\tau}{\hat{\tau}} \right)^p \right]^q, \quad (2.83)$$

con $0 < p \leq 1$, $1 \leq q \leq 2$ y $\hat{\tau}$ la resistencia máxima al deslizamiento.

Cuando el mecanismo que controla el deslizamiento es de largo alcance, una relación fenomenológicamente importante es:

$$\Delta G \approx \ln \left(\frac{\tau}{\hat{\tau}} \right), \quad (2.84)$$

de la cual surgen las conocidas leyes potenciales de creep.

La frecuencia de ataque a la barrera ν_G empleada en (2.77) surge de la teoría de la transición de estados desarrollada por Zener, Wert y Vineyard ⁷⁹ y posteriormente adaptada al movimiento de dislocaciones por Granato, Lücke, Schlipf y Teutónico ⁸⁹. Si ΔS_{vib} es la entropía de vibración del segmento de dislocación en contacto con un obstáculo y ν_l es la frecuencia del menor modo de oscilación en el estado fundamental, entonces ν_G puede escribirse ⁹⁰:

$$\nu_G = \nu_1 \exp(\Delta S_{vib} / kT) \quad (2.85)$$

Para obstáculos infinitamente rígidos la frecuencia ν_G puede asumirse igual a la frecuencia de Debye ν_D , en otros casos una aproximación usual es considerar:

$$\nu_G \approx 1.6\nu_D(b/l), \quad (2.86)$$

con l el espaciamiento entre obstáculos.

iii- Análisis de resultados experimentales

Las cantidades experimentales en análisis de activación térmica son aquellas dadas en ecuaciones (2.81) y (2.82) junto con la sensibilidad m dada en (2.78). Todos ellos pueden depender de la tensión y temperatura. Si se parte de (2.77) la relación entre cantidades experimentales Q_e , a_e y m con aquellos verdaderos o aparentes se puede expresar:

$$Q_e = kT^2 \left(\frac{\partial \ln(\gamma_0)}{\partial \ln T} \right)_\sigma + \Delta H, \quad (2.87)$$

$$mkT = kT \left(\frac{\partial \ln(\gamma_0)}{\partial \ln \tau} \right)_T + \Delta W', \quad (2.88)$$

en la cual $\Delta W = \tau \Delta a'$

Todo análisis experimental consiste en determinar las cantidades involucradas en ecuaciones (2.87) y (2.88) separadamente, o bien demostrar que alguno de ellos es despreciable frente a los demás. Por ejemplo la dependencia con la temperatura del término preexponencial en (2.87) a menudo es del orden de $-kT/2$ y puede ignorarse frente a ΔH .

Para ciertos materiales a alta temperatura Q_e y m son constantes y cumplen una ley potencial del tipo:

$$\dot{\gamma} = A \tau^n \exp - \frac{U}{kT}, \quad (2.89)$$

donde $U=Q_e$ y $n=m$, con valores en la gama de 1 a 7^{91,92,93,94}. Un gráfico entre $\ln(\dot{\gamma})$ y $1/kT$ para distintas tensiones consistirá de rectas paralelas cuya pendiente es U , a menudo en el orden de la energía de autodifusión, mientras que si se grafica $\ln(\dot{\gamma})$ en función de $\ln(\tau)$ para distintas temperaturas, también se observarán rectas paralelas cuya pendiente es el exponente n , constante.

Otra situación hallada es Q_e y mkT variables con la tensión pero independientes de la temperatura. Si (2.77) se escribe:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_H \exp - \frac{\Delta H(\tau)}{kT}, \quad (2.90)$$

donde ahora $\dot{\gamma}_H = \dot{\gamma}_0 \exp(\Delta S/k)$, $Q_e = \Delta H(\tau)$, y

$$mkT = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_H}{\partial \ln \sigma} \right)_T - \left(\frac{\partial \Delta H(\sigma)}{\partial \ln \sigma} \right)_T, \quad (2.91)$$

es independiente de T cuando el término preexponencial, o sea la entropía, no depende de la tensión.

Una tal asunción implica que la energía libre de activación ΔG es lineal con la temperatura.

Cuando se verifican estas circunstancias, (2.91) se convierte en:

$$mkT = - \left(\frac{\partial \Delta H(\tau)}{\partial \ln \tau} \right)_T, \quad (2.92)$$

y (2.81) es idéntica a (2.79) con lo cual el área aparente de activación coincide con el área experimental de activación.

Para verificar la constancia del término preexponencial puede comprobarse que el producto mkT es independiente de la temperatura a tensión constante, o bien graficar

$\ln(\dot{\gamma})$ contra $1/kT$ y constatar rectas, ya no paralelas, pero con una misma ordenada al origen, precisamente $\ln(\dot{\gamma}_H) = cte$.

Si (2.90) tiene validez, entonces $kT \ln(\dot{\gamma}_H / \dot{\gamma})$ es la correcta variable de interés en el problema y un gráfico de $\ln \sigma$ en función de este parámetro será una simple curva maestra que reúne todos los resultados experimentales realizados en diferentes condiciones de T y τ (Fig. 2.8).

Cuando los gráficos de Arrhenius no son rectas, puede deberse a cierta dependencia con la temperatura del factor preexponencial y la energía libre. En general esta dependencia es debida a la variación con T de las constantes elásticas, y resulta adecuado entonces absorber tal dependencia normalizando las variables, es decir se emplea σ/μ y $kT/\mu b^3$.

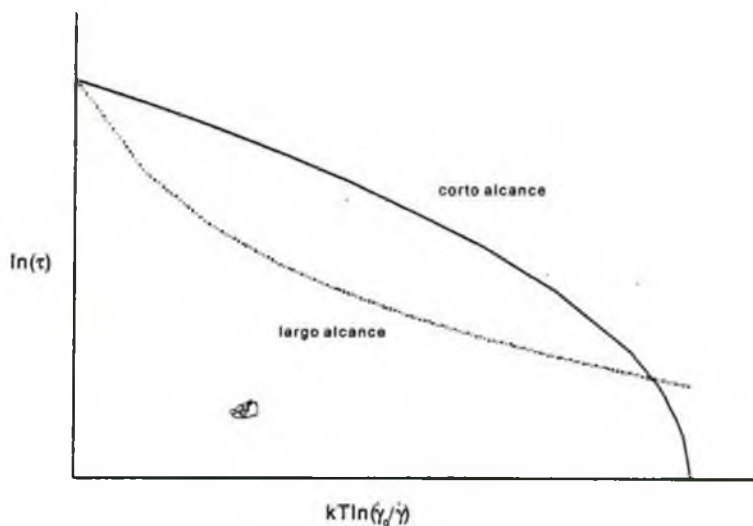


Fig. 2.8 Gráfico de Fisher para dos tipos de barrera.

Referencias

- ¹ E.E. Brown and Donald R. Muzyka, *Superalloys II*, ed. Chester T. Sims, Norman S. Stoloff, William C. Hagel, cap. 1, John Willey & Sons (1987).
- ² M. Doi, *Prog. Mat. Sci.*, 40, 79-180 (1996).
- ³ E. Nembach and G. Neite, *Prog. Mat. Sci.*, 29, 177-319 (1985).
- ⁴ A.J.E. Foreman y M.J. Makin, *Phil. Mag.*, 14, 911-924 (1966).
- ⁵ R.B. Schwarz and R. Labusch, *Journal Appl. Phys.* 49(10), 5174 (1978).
- ⁶ V. Moles, B. Fruhstorfer, *Acta Mater.* 50, 2503-2516 (2002).
- ⁷ H. Gleiter and E. Hornbogen, *Mater. Sci. Eng.*, 2, 285-302 (1967/68).
- ⁸ L.K. Singhal and J.W. Martin, *Acta Met.*, 16: 947953 (1968).
- ⁹ D. Raynor and J.M. Silcock, *Met. Sci. Journal*, 4: 121-130 (1970).
- ¹⁰ B. Reppich, *Acta Met.*, 23: 1055-1060 (1974).
- ¹¹ V. Martens and E. Nembach, *Acta Met.*, 23: 149-153 (1975).
- ¹² A.W. Thompson and J.A. Brooks, *Acta Metall.* 30:2197-2203 (1982).
- ¹³ B. Reppich, *Acta Metall.*, 30: 87-94 (1982).
- ¹⁴ B. Reppich, *Acta Metall.*, 30: 95-104 (1982).
- ¹⁵ Scattergood, R. O. and Bacon, D. J., *Phil. Mag.*, 31, 179 (1975).
- ¹⁶ P. Haasen, *Mechanical Properties of Solid Solutions*, Physical Metallurgy, 4^a edición, vol. III, cap. 23, pp. 2016, North-Holland (1996).
- ¹⁷ R. L. Fleisher, *Acta Met.*, 9:996-1000, (1961).
- ¹⁸ R. Labush, *Phys. Stat. Sol.*, 41:659-669 (1970).
- ¹⁹ R. Labush, *Acta Met.*, 20:917-825 (1972).
- ²⁰ A.J. Ardell, *Acta Metall.* 20, 61-71 (1972).
- ²¹ D.M. Kim and A.J. Ardell, *Scripta Mater.* 43:381-384 (2000).
- ²² P.W. Voorhees and M.E. Glicksman, *Acta Metall.*, 32, 11:2001-2011 (1984).
- ²³ Jian Hua Yao, K.R. Elder, Hong Guo and Martin Grant, *Phys. Rev. B*, 47, 21:14110-14124 (1993).
- ²⁴ E.M. Lifshitz y L.P. Pitaevskii, *Física Estadística*, Parte II, Curso de Física Teórica vol 9, Reverté, pp. 208 (1986).
- ²⁵ T.M. Rogers, K.R. Elder and Rashmi C. Desai, *Phys. Rev. B*, 37, 16:9638-9649 (1988).
- ²⁶ J. Cahn and J. Hilliard, *Journal Chem. Phys.* 28, 2: 258-267 (1958).
- ²⁷ J. Cahn and J. Hilliard, *Journal Chem. Phys.* 31, 3: 688-699 (1959).
- ²⁸ J. Cahn, *Acta Metall.*, 9:795-801 (1961).
- ²⁹ J. Cahn and J. Hilliard, *Acta Metall.*, 19:151-161 (1971).
- ³⁰ S.M. Allen and J. Cahn, *Acta Metall.* 27: 1084-1095 (1979).
- ³¹ Danan Fan, Long-Quing Chen, S.P. Chen, Peter W. Voorhees, *Comp. Mat. Sci.* 9: 329-336 (1998).
- ³² Danan Fan, Long-Quing Chen, S.P. Chen, Peter W. Voorhees, *Acta Mat.*, 50: 1895-1907 (2002).
- ³³ A.B. Bortz, M.H. Kalos, J.L. Lebowitz and M.A. Zendejas, *Phys. Rev. B*, 10, 2:535-541 (1974).
- ³⁴ J. Marro, A.B. Bortz, M.H. Kalos and J.L. Lebowitz, *Phys. Rev. B*, 12, 6:2000-2011 (1975).
- ³⁵ J.L. Lebowitz, J. Marro and M.H. Kalos, *Acta Metall.*, 30: 297-310 (1982).
- ³⁶ A. Chakrabarti, R. Toral, J.D. Gunton, *Phys. Rev. B*, 39, 7:4386-4394 (1989).
- ³⁷ A. Chakrabarti, R. Toral, J.D. Gunton, *Phys. Rev. E*, 47, 5:3025-3038 (1993).
- ³⁸ D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, London, cap. 1 (1992).
- ³⁹ D. McLean, *Rep. Prog. Phys.*, 29:1-33 (1966).
- ⁴⁰ D. McLean, *Trans. AIME*, 242:1193-1203 (1968).
- ⁴¹ R. Lagneborg, *Metal Science Journ.*, 3:161-168 (1969).
- ⁴² W. Blum, *Z. Metallkunde*, 68: 486-492 (1977).
- ⁴³ E. Arzt, *Res Mechanica* 1991;31:399-453.
- ⁴⁴ C.R. Barret, W.D. Nix, *Acta Metall.*, 12:1247-1258 (1965).
- ⁴⁵ M.A. Przystupa and A.J. Ardell, *Metal and Mat. Trans.*, A, 33A:231-239 (2002).
- ⁴⁶ F.R.N. Nabarro, *Metal and Mat. Trans.*, A, 33A:213-218 (2002).
- ⁴⁷ M.F. Ashby, H.J. Frost, *Constitutive Equations in Plasticity*, The MIT Press, ed. A.S. Argon, cap 4, pp. 125, London (1975).
- ⁴⁸ J. Hancock, I.L. Dillamore and R.E. Smallman, *Metal. Sci. Journ.* 6:152-156 (1972).
- ⁴⁹ R.W. Evans and B. Wolshire, *Creep of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, pp. 9 (1985).
- ⁵⁰ G.S. Ansell and J. Weertman, *Trans AIME*, 215:838-843 (1959).
- ⁵¹ R. Lagneborg, *Journ. Mat. Sci.*, 3:596-602 (1968).

- ⁵² C.R. Barret, *Trans. AIME*, 239:1726-1729 (1967).
- ⁵³ H.E. Evans, G. Knowles, *Met. Sci.*, 14:262-266 (1980).
- ⁵⁴ R.S. Shewfelt and L.M. Brown, *Phil. Mag.*, 35, 4:945-962 (1977).
- ⁵⁵ R. Lagneborg, *Scripta Met.* 7:605-614 (1973).
- ⁵⁶ R. Arzt, M.F. Ashby, *Scripta Met.*, 16: 1285-1290 (1982).
- ⁵⁷ J. Rösler and E. Arzt, *Acta Met*, 36, 4:1043-1051 (1988).
- ⁵⁸ E. Arzt and J. Rösler, *Acta Met*, 36, 4:1053-1060 (1988).
- ⁵⁹ F. Nabarro and H. Villiers, *The Physics of Creep*. Ed. Taylor & Francis, London (1995), cap. 4.
- ⁶⁰ D.J. Srolovitz, M.J. Luton, R.Petkovic-Luton, D.M. Barnett and W.D. Nix, *Acta Metall.* 32, 7:1079-1088 (1984).
- ⁶¹ I.R. McLaughlin, *Central Electricity Generation Board*, Berkeley Nuclear Laboratories (1971).
- ⁶² I.R. McLaughlin, *Central Electricity Generation Board*, Berkeley Nuclear Laboratories (1972).
- ⁶³ M. McLean, P.N. Quested, *C creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, ed. B Wilshire and D.R.J. Owen, Proceedings of the International Conference, University college, Swansea, 24-27 March, 1981, Section 2, pp 157-168.
- ⁶⁴ R.A. Stevens and P.E.J. Flewitt, *C creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, ed. B Wilshire and D.R.J. Owen, Proceedings of the International Conference, University college, Swansea, 24-27 March, 1981, Section 2, pp 187-200.
- ⁶⁵ M. Otsuka, Y. Abe and R. Horiuchi, *C creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, ed. B Wilshire and R.W. Evans, Proceedings of the International Conference, University college, Swansea, 5-10 April, 1987, Section 2, pp 307-317.
- ⁶⁶ J.C. Gibeling and W.D. Nix, *Mat. Sci and Eng.* 45:123-135 (1980).
- ⁶⁷ W.J. Evans and G.F. Harrison, *Metal Sci.* 10: 307-313 (1976).
- ⁶⁸ R.W. Evans and B. Wolshire, *Creep of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, pp. 154 (1985).
- ⁶⁹ B. Burton and J.P. Barnes, *Metal. Sci.*, 9: 18-21 (1975).
- ⁷⁰ P. Shewmon and P. Anderson, *Acta. Mater.*, 46, 14: 4861-4872 (1998).
- ⁷¹ T.I. Delph, *Metal. Mat. Trans A*, 33A: 383390 (2002).
- ⁷² F.A. Leckie and D.R. Hayhurst, *Acta Metall.* 25:1059-1070 (1977).
- ⁷³ F. Dobes and K. Milicka, *Metal Sci.*, 382-384 (1976).
- ⁷⁴ B.F. Dyson and T.B. Gibbons, *Acta Metall.*, 35, 9:2355-2369 (1987).
- ⁷⁵ C. Phaniraj, M. Nandagopal, S.L. Mannan, P. Rodriguez and B.P. Kashyap, *Acta Mater*, 44, 10:4059-4069 (1996).
- ⁷⁶ R. Viswanathan, *Damage Mechanism and Life Assessment of High-Temperature Components*, ASM International, Metals Park, Ohio 44073, pp. 68 (1989).
- ⁷⁷ S.V. Raj, *Mat. Sci. Eng.*, A322:132-147 (2002).
- ⁷⁸ U.F. Kocks, A.S. Argon and M.F. Ashby, *Porg. Mater. Sci.* 19 (1975) 303.
- ⁷⁹ G. Schöck, *Dislocations in Solids*, Vol 3, Cap. 10., ed. F.R.N. Nabarro, North-Holland publishing Company, Amsterdam-New York-Oxford (1980).
- ⁸⁰ A.S. Argon, *Constitutive Equations in Plasticity*, Cap. 1, ed. A.S. Argon, The MIT Press, Cambridge (1975).
- ⁸¹ G. B. Gibbs, *Mater Sci. Eng.*, 4: 313-328 (1969).
- ⁸² U.F. Kocks, *Mat. Sci. Eng.* 27: 291-298 (1977).
- ⁸³ G.B. Gibbs, *Phil. Mag.*, 16, 97-102 (1967).
- ⁸⁴ G.B. Gibbs, *Phil. Mag.*, 20, 863-865 (1969).
- ⁸⁵ G.B. Gibbs, *Phil. Mag.*, 20, 867-872 (1969).
- ⁸⁶ R.B. Schwarz, A.V. Granato, *Phys. Rev. Lett.* 34, 18, 1174-1177 (1975).
- ⁸⁷ G.B. Gibbs, *Phil. Mag.*, 20, 611-617 (1969).
- ⁸⁸ K. Ono, *Journ. Applied Phys.*, 39, 3:1803-1806 (1968).
- ⁸⁹ A.V. Granato, K. Lücke, J.Schlipf and, L.J. Teutónico, *Journal Appl. Phys.* 35, 9, 2732-2744 (1964)
- ⁹⁰ N.F.R. Nabarro, *Theory of dislocations*, cap. 11, Oxford University Press (1967).
- ⁹¹ F. Garofalo, *Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals*. The Macmillan Company, New York, p7, (1965)
- ⁹² O. 3-M.E. Kassner, M.T. Perez-Prado, *Five-Power-Law creep in single phase metals and alloys*, Progress in Materials Science, 45, 1-102, (2000).
- ⁹³ Sherby, P. Burke, *Mechanical Behaviour of Crystalline Solids at Elevated Temperature*. Progress in Materials Science, 13, 325-390, (1968).
- ⁹⁴ B. Walser, O. Sherby, *The Structure dependence of Power Law Creep*. Script. Met. 16, 213-219, (1982).

3. Técnicas y resultados experimentales

3.1 Técnicas experimentales empleadas

Las técnicas experimentales empleadas consistieron en:

i-Ensayos de microdureza de material en estado de fábrica y envejecido a distintas temperaturas y durante diversos tiempos. Todas las mediciones de microdureza se realizaron con un microdurómetro Leitz Durimet con una carga de 100 g.

ii- Ensayos de creep en diversas condiciones de temperatura y tensión, muchos de ellos a rotura. Se empleó un equipo a tensión constante construido especialmente para la realización de estos ensayos, cuya descripción detallada se llevará a cabo más adelante.

iii- Microscopia óptica y electrónica de barrido (SEM). La microestructura, en todos los casos fue revelada mediante ataque químico en una solución de 7ml de ácido nítrico, 25 ml de ácido clorhídrico y 10 ml de alcohol metílico¹. Se empleó un microscopio óptico Olympus BX60M y un microscopio electrónico de barrido Philips SEM 500.

iv-Microscopia electrónica de transmisión (TEM). Las laminas delgadas para microscopia electrónica de transmisión (TEM) fueron obtenidas mediante una doble *jet-electropolishing* Fischione Modelo 110 con una tensión de 50 V, empleando como electrolito una solución de 10% de ácido perclórico y 90% de ácido acético a temperatura ambiente. Las observaciones de las laminas se llevaron a cabo en un microscopio Philips CM200 a 200 kV. También se realizaron análisis EDAX con el EDAX-DX4 propio del microscopio.

v -Ensayos de tracción a temperatura ambiente realizados en una máquina de tracción Shimadzu AG-180 KNG.

3.2 Características de la aleación

El material investigado es la superaleación comercial base hierro conocida bajo la denominación Incoloy A286. Como otras superaleaciones, tal como se hizo mención en el capítulo 2, es un material desarrollado para trabajar a alta temperatura donde exhibe buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.

La composición se detalla en la tabla 1²

Tabla 1: Composición en porcentaje en peso de la aleación

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Ti	V	Co	B
Bal.	0,040	0,180	0,250	0,013	0,001	14,2	24,15	1,23	0,16	0,090	2,21	0,340	0,070	0,007

Fundamentalmente la estructura del material consta de una matriz austenita fcc denominada γ , reforzada por cierta fracción en volumen de una fase microscópica, ordenada, también fcc de estructura $L1_2$ coherente con la matriz y denominada γ' . Además la aleación, como suele ocurrir en otras aleaciones de este tipo³ presenta carburos intragranular e intergranular, típicamente MC y $M_{23}C_6$.

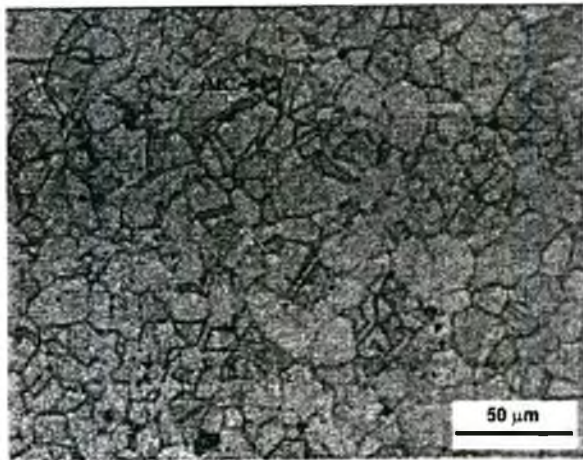
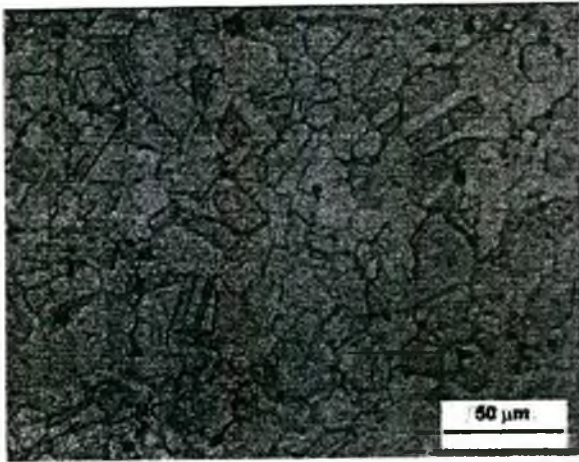
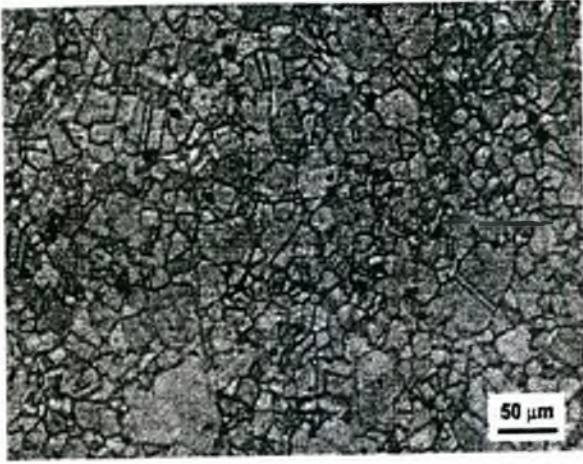
Los elementos que otorgan resistencia mecánica debida a solución sólida son esencialmente el cromo, el cobalto y el molibdeno, los cuales además reducen la energía de falla de apilamiento evitando deslizamiento cruzado (*cross slip*) a elevada temperatura. Por otro lado el cromo, algo muy conocido, provee resistencia a la corrosión al formar una película de óxido cuando el material es expuesto a elevada temperatura.

La mínima cantidad de carbono juega el papel de desoxidante y formador de carburo MC, empleado para refinar la estructura. El vanadio mejora la ductilidad a la entalla en elevada temperatura como así también el boro, el cual además favorece la esferoidización de fases en borde de grano.

A las fuentes de endurecimiento por solución sólida debe superponérsele, generalmente en forma no trivial, el principal mecanismo de fortalecimiento de estos materiales, la precipitación de la fase γ' de composición $Ni_3(Al,Ti)$ ^{4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14}.

Para tener bajos desajustes entre el parámetro de red de γ y γ' se requiere una elevada relación entre la cantidad de titanio y aluminio, sin embargo si esta razón supera 2:1, γ' que es metaestable, da lugar a la fase estable η , hcp Ni_3Ti tras exposiciones a elevada temperatura, afectando severamente el rendimiento mecánico de la aleación.

En las siguientes micrografías ópticas (Fig. 3.1) puede observarse el material tal como es provisto por el fabricante (*as received*, AR). Las probetas se obtuvieron de una barra de 12.7 mm de diámetro. El tratamiento térmico que optimiza las propiedades mecánicas consiste de un solubilizado a 950 °C durante 1h, templado en agua y posteriormente envejecido a 730 °C 16 hs y templado en aire, a fin de obtener la adecuada distribución y tamaño de la fase γ' .



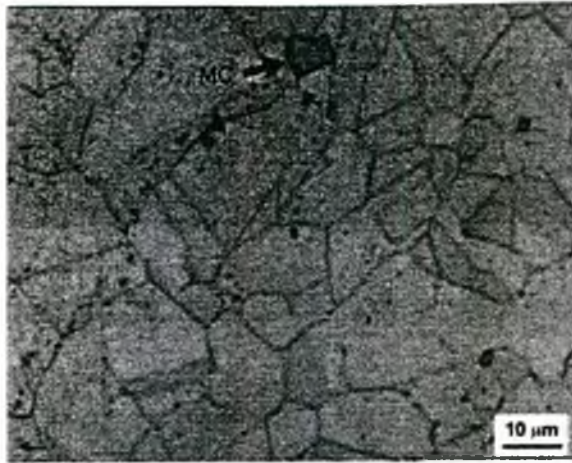


Fig. 3.1 Micrografías ópticas de material tal como se recibe de fábrica (AR)

La tensión de fluencia evaluada a partir de la $\sigma_{0.2}$ en un ensayo de tracción a temperatura ambiente, resultó $\sigma_y=715$ Mpa (Fig. 3.2).

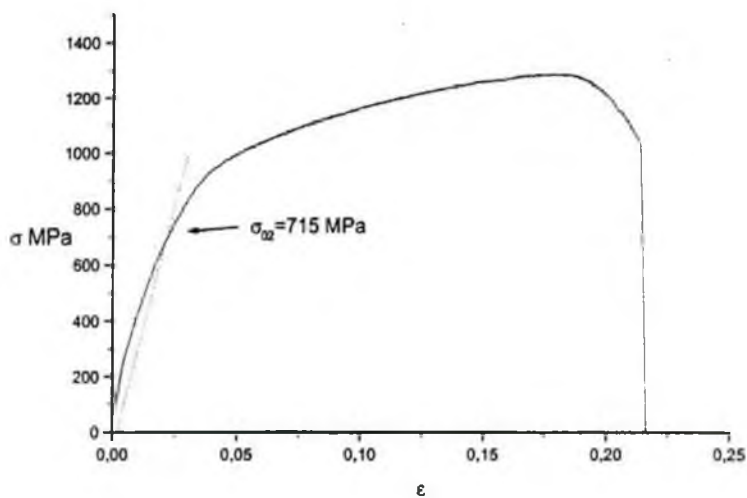


Fig. 3.2 Ensayo de tracción de material AR a temperatura ambiente

En la micrografía TEM (Fig. 3) puede observarse una imagen en campo oscuro, usando las reflexiones de super-red indicadas¹⁵, de la distribución de precipitados γ' del material en el estado provisto por el fabricante.

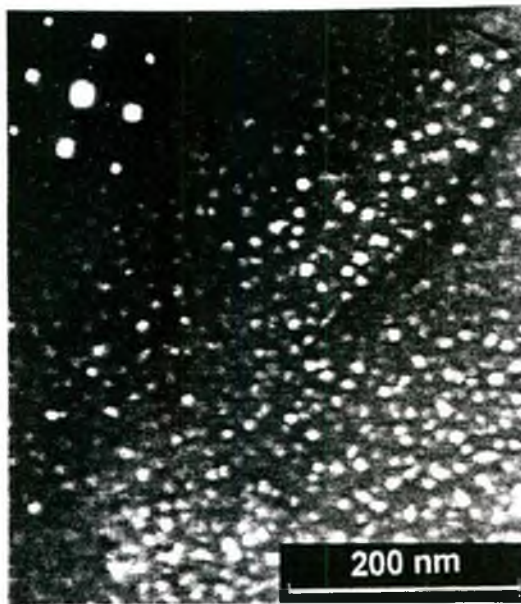


Fig. 3.3. Micrografía TEM campo oscuro del material en estado AR.

La distribución de precipitados $g(r/\rho)$ se muestra en la (Fig. 3.4), donde se ajusta la misma con una distribución LSW. El radio medio de los precipitados esféricos es $\rho = 4.5 \pm 0.5$ nm.

La distancia media entre ellos fue medida directamente mediante el código INSPECTOR 2.1 sobre una imagen digitalizada de la lámina. Para evitar el error debido a la diferente profundidad de los precipitados, la medición se llevó a cabo en la zona más

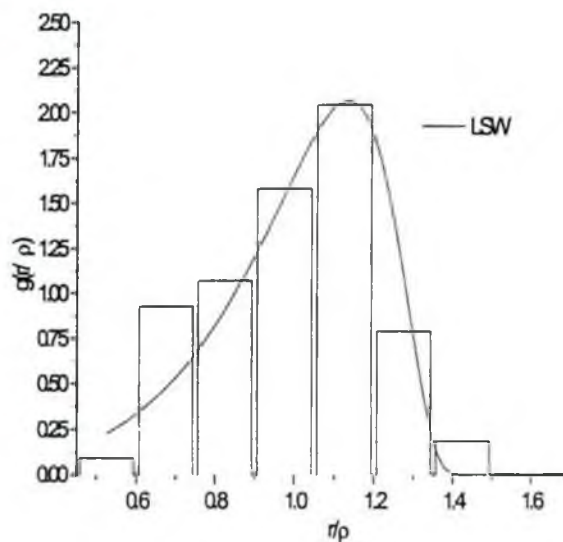


Fig. 3.4 Distribución de precipitados y ajuste LSW para una muestra AR.

delgada de la lamina, la cual se determinó por el método de franjas de contraste ¹⁵, según el cual el espesor de la misma es n veces la distancia de extinción ξ_g , con n el número de franjas contadas desde el borde y ξ_g una magnitud característica del material y los parámetros de tensión de aceleración del microscopio y reflexiones empleadas. Trabajando en la condición de dos haces $g=[020]$, cerca de una dirección $[001]$ dadas por las líneas de Kikuchi ¹⁶, la primera franja de contraste determina el espesor medio de la lámina entre el borde y la misma, siendo éste igual a la distancia de extinción, la cual de tablas es 18 nm (Fig. 3.5 y Fig. 3.6). En esta región la distancia media entre precipitados, con una estadística superior a 100 mediciones, es $L \equiv 17 \pm 2$ nm. Con estos valores, un aproximado valor para la fracción en volumen, usando (2.6), es $f = 1.32\rho / L + 2\rho \approx 0,15$.

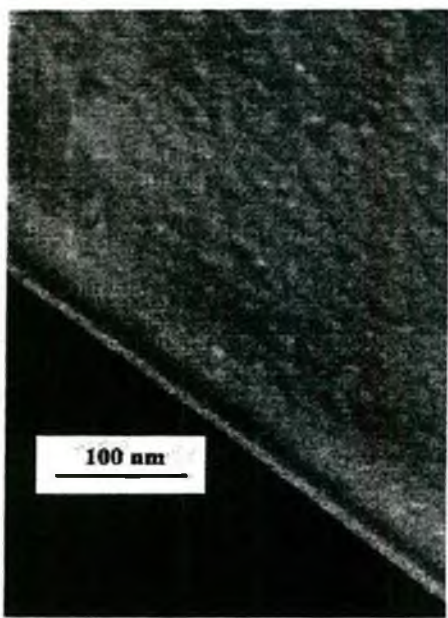


Fig. 3.5 Imagen TEM de una lamina de material AR mostrando franjas de contraste para determinar el espesor de la lámina . $g=[020]$

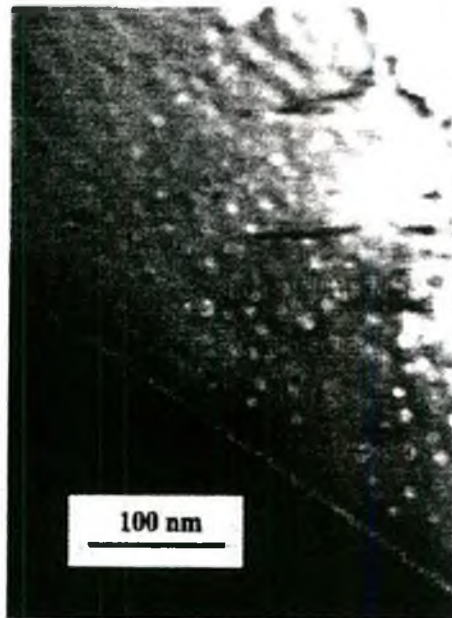
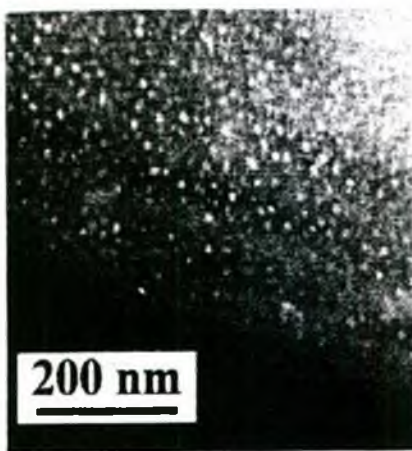
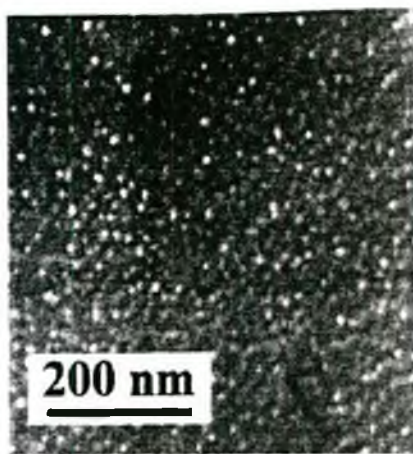


Fig. 3.6 Imagen TEM de una lamina de material AR, similar a Fig 3.5.

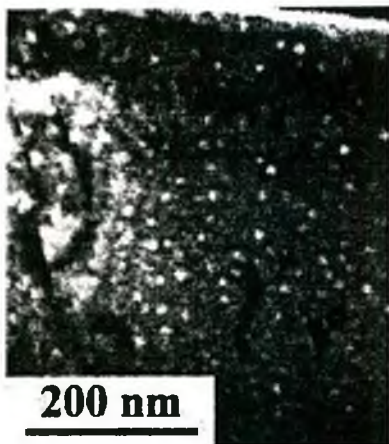
Con el objeto de tener una idea de la cinética de crecimiento de los precipitados, se llevaron a cabo envejecimientos del material tal cual lo provee el fabricante hasta 1170 hs. La temperatura adoptada fue $T= 650$ °C, un valor intermedio en la gama de 600 °C-700°C empleada en los ensayos de creep realizados. Los resultados pueden observarse en la (Fig. 3.7).



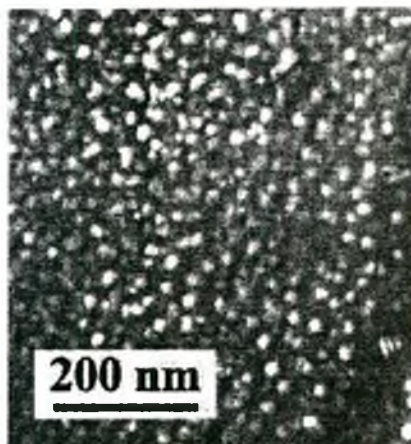
$t=16$ hs



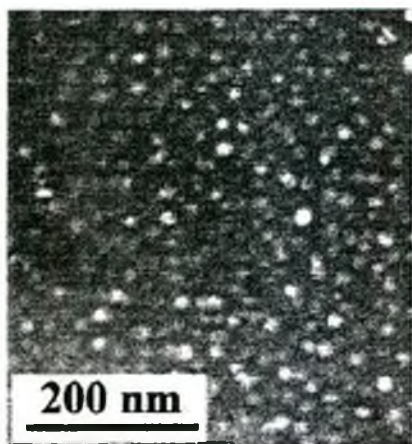
$t=117$ hs



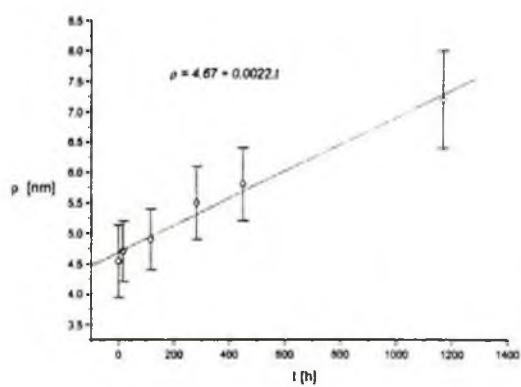
$t=282$ hs



$t=450$ hs



$t=1170$ hs



Radios de precipitados γ' para los tiempos de envejecimiento indicados

.Fig. 3.7 Micrografías TEM, campo oscuro de material AR envejecido durante diferentes tiempos a $T=650^{\circ}\text{C}$ y radio de los precipitados γ' en función del tiempo de recocido.

El mejor ajuste de los resultados es lineal con $\rho=4.67+0.022t$, lo cual no debe sugerir una violación de la ley " $t^{1/3}$ ", en todo caso muestra que deben emplearse mayores tiempos de envejecimiento a esta temperatura con objeto de comprobar el usual resultado.

La temperatura 730°C es crítica, y si se superan las 16 horas de recocido en la misma, se observa un deterioro en las propiedades mecánicas de la aleación como puede observarse en el siguiente gráfico de microdureza evaluada en distintos tiempos de envejecido (Fig. 3.8).

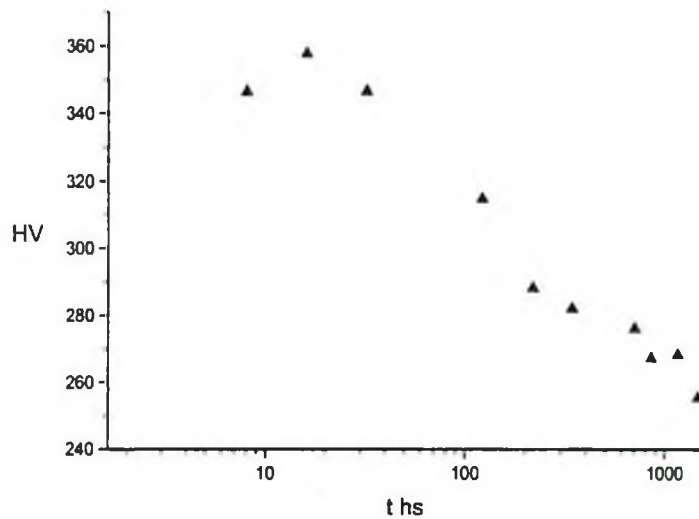


Fig. 3.8 Microdureza en distintos tiempos de envejecido a 730°C.

El fenómeno se asocia con el engrosamiento de la fase reforzante γ' , ya mencionado y que era conocido en la literatura como crecimiento de Ostwald¹⁷.

En sobre-envejecimientos de extensa duración el deterioro del rendimiento mecánico se debe a la disolución del precipitado metaestable γ' en favor de la fase estable η , Ni_3Ti hcp como se señaló en el estudio bibliográfico.

En la siguiente micrografía TEM puede observarse la precipitación, celular en este caso, de la fase η (Fig. 3.9). También se observan algún tipo de coalescencia de la residual γ' .



Fig. 3.9 Micrografía TEM de una muestra envejecida 267 hs a 730 °C, revelando la fase η .

Mediante análisis EDAX (Fig. 3.10), se verificó la composición de la célula correspondiendo a una estequiometría Ni_3Ti .

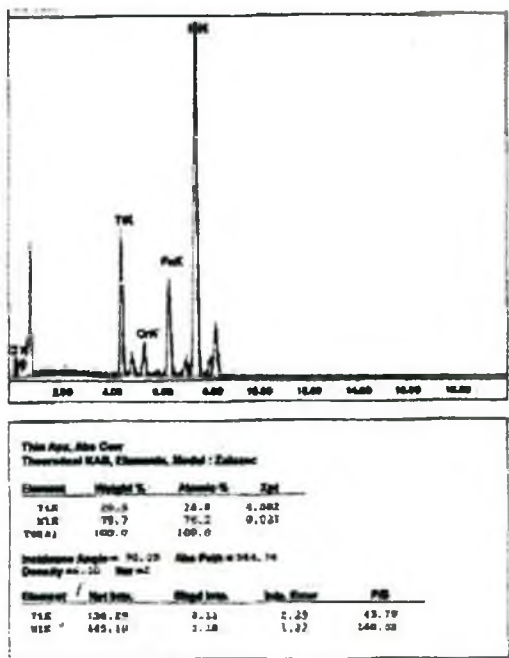


Fig. 3.10 Análisis EDAX de las células de Fig. 3.9.

La micrografía óptica de la Fig. 3.11 obtenida de una muestra envejecida a 730°C durante 1155 horas, también revela la existencia de la fase η , resultado que permite, mediante el uso de réplicas metalográficas, la inspección en planta de la integridad de un determinado componente.

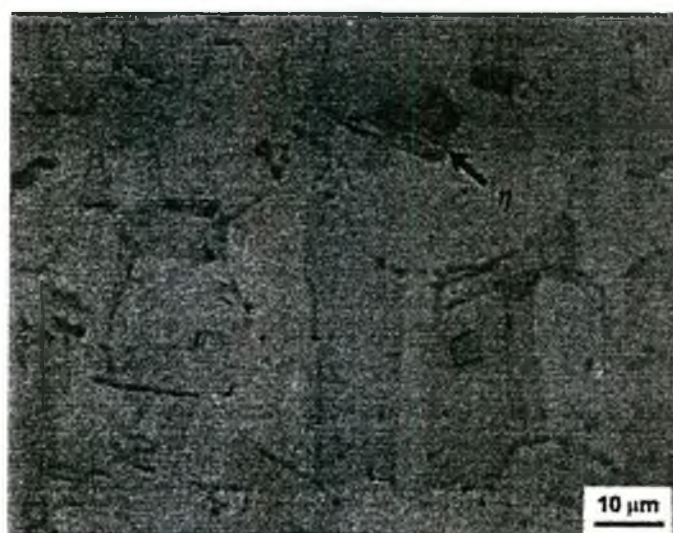
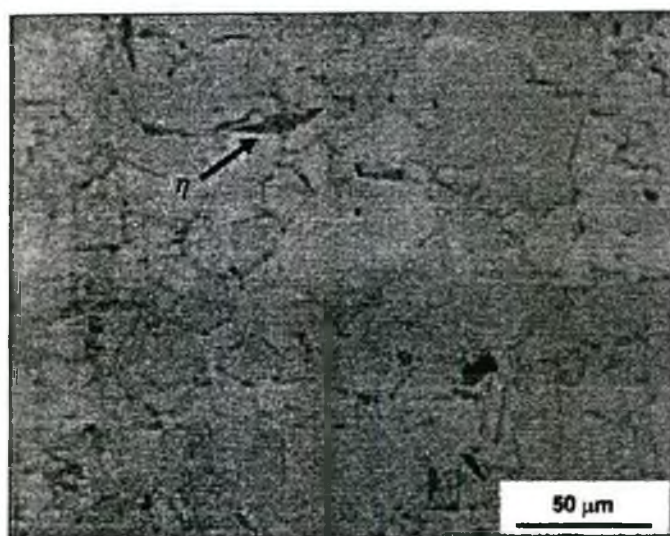


Fig. 3.11 Micrografía óptica de una muestra envejecida 1155 h a 730°C

En temperaturas superiores a 730°C , se observa también precipitación de fase η , con la salvedad de que la morfología es Widmanstatten como se observa en la Fig. 3.12 ¹⁸.

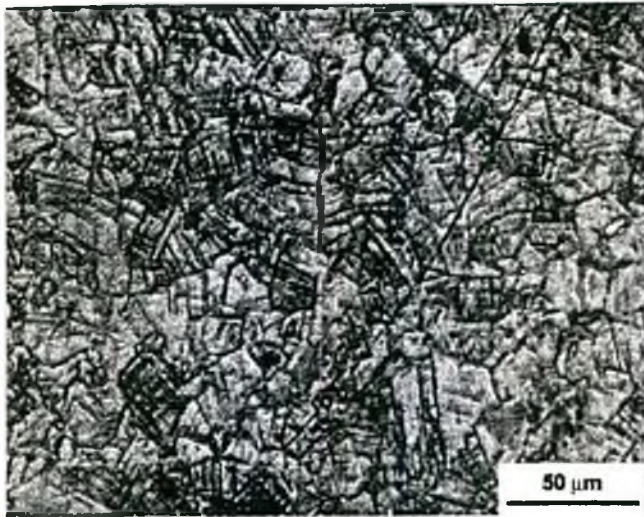


Fig. 3.12 Micrografías ópticas de una muestra envejecida 835 hs a 830°C.

El empobrecimiento de las propiedades mecánicas a esta temperatura se evidencia en el perfil de microdureza en distintos tiempos de envejecimiento (Fig. 3.13), algo que también será observado en ensayos de creep de material sobre-envejecido a fin de precipitar η . Podemos adelantar que η es fragilizante en el sentido de que su presencia indica la descomposición de la fase endurecedora, pero sin alterar ya sea la ductilidad del material ni la resistencia al impacto como pudo verse en ensayos de Charpy, donde no se obtuvieron diferencias superiores al 10% entre las energías absorbidas por material AR y sobre-envejecido (47 lib/pie y 40 lib/pie, respectivamente).

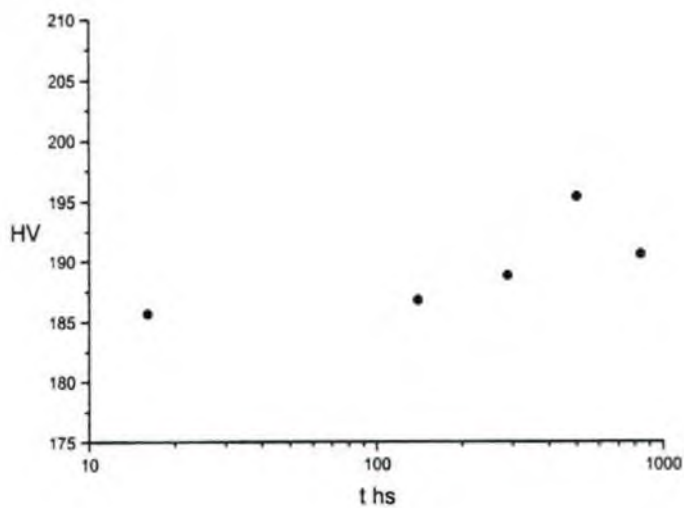


Fig. 3.13 Microdureza a distintos tiempos de envejecimiento a $T=830\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En temperaturas inferiores no se ha observado ya sea precipitación de fase η en algunas de sus formas ni empobrecimiento de la respuesta mecánica en los tiempos de envejecimiento investigados, como puede observarse en la Fig. 3.14, donde para comparación se han graficado los valores en las otras temperaturas, y en la Fig. 3.15 donde no se observa precipitación celular.

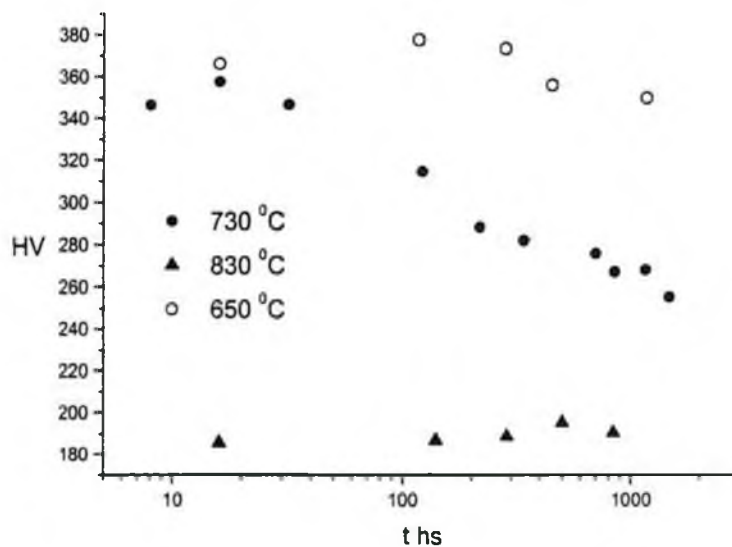


Fig. 3.14 Microdureza en distintos tiempos de envejecido.

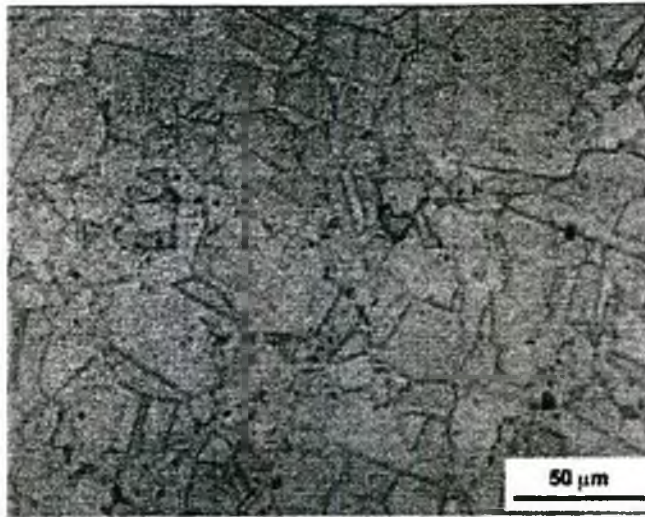


Fig. 3.15 Micrografías ópticas de una muestra envejecida 585 hs a 670°C.

3.2 Ensayos de Creep

i-Equipo de Creep

Para la realización de los ensayos de termofluencia requeridos se creó un equipo de creep a tensión constante (Fig. 3.16).

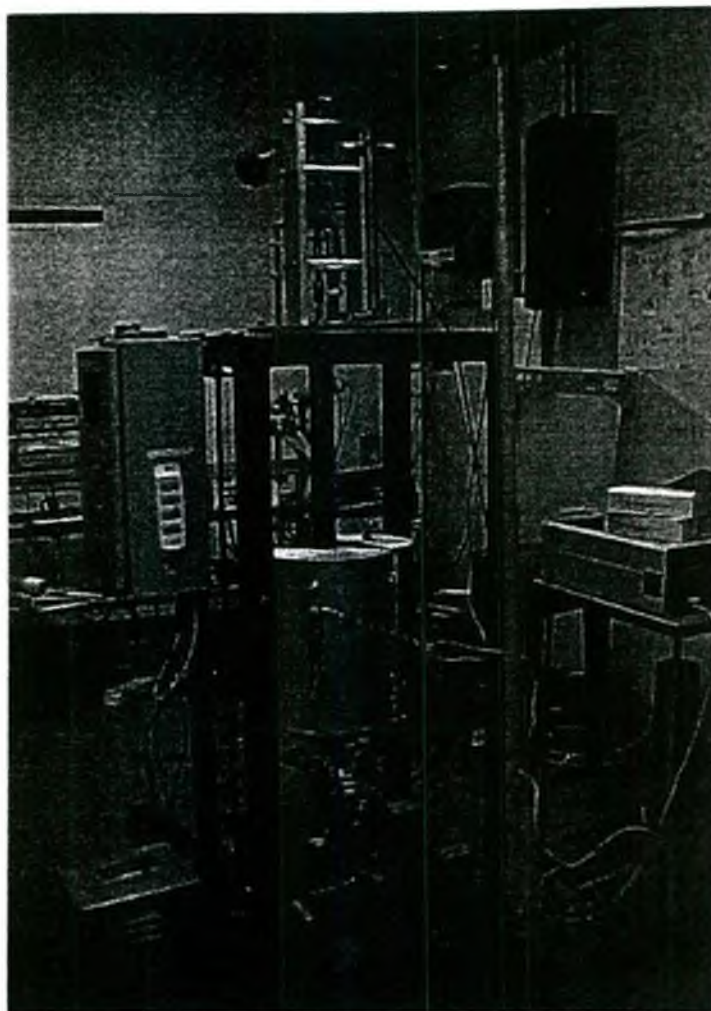


Fig. 3.16 Equipo de creep a tensión constante empleado.

Una máquina de creep esencialmente es una balanza. Un peso se aplica en uno de sus extremos, simulando una cierta carga aplicada, la cual es resistida por la probeta del material ensayado en el otro extremo. Para que el equipo sea, como suele llamarse, a tensión constante, se requiere que la carga aplicada sobre la sección transversal de la probeta disminuya conforme progresa la deformación de la misma. Esta característica que es la que lo diferencia con equipos a carga constante, es lograda con el empleo de distintos tipos de levas y configuraciones de brazos de palanca¹⁹.

En nuestro equipo la configuración elegida consiste de dos brazos de palanca rectos y perpendiculares entre si y una leva circular. Una tal configuración garantiza una tensión aplicada aproximadamente constante en una gama de deformaciones de hasta el 10%.

La magnitud más importante a medir en un ensayo de creep es, naturalmente, el alargamiento que padece la probeta en función del tiempo. Para la evaluación de dicha magnitud se emplearon dos extensómetros LVDT (Fig. 3.17), los cuales obtienen el valor absoluto de la posición del extremo superior e inferior de la probeta mediante dos sensores de cuarzo aplicados sobre la mordaza superior e inferior, respectivamente.

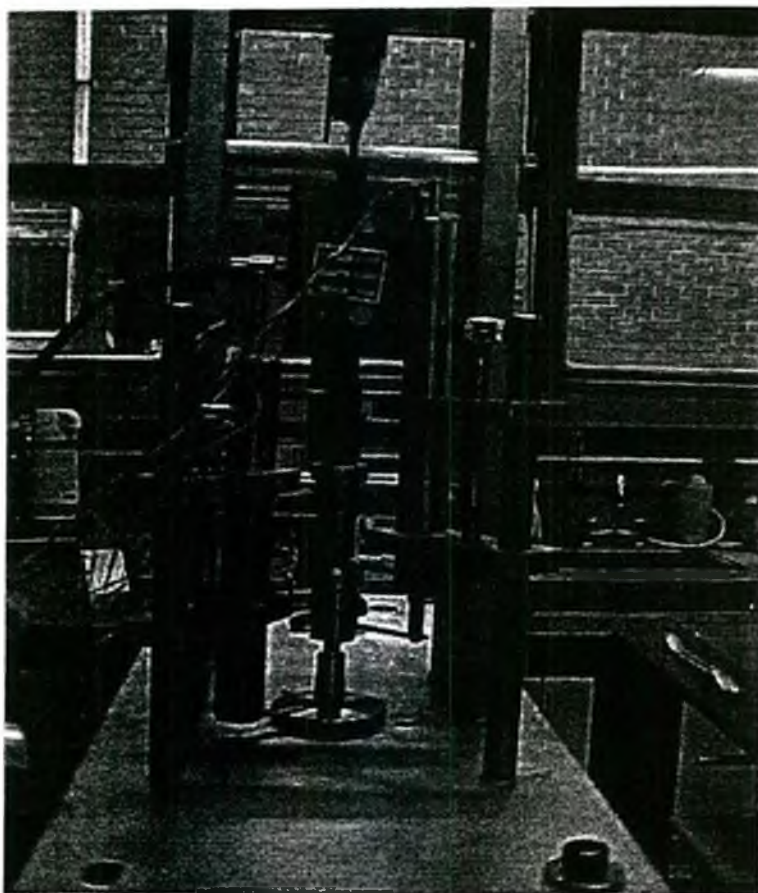


Fig. 3.17 LVDT's empleados para evaluar el alargamiento de la probeta

En la figura 3.17, también se observa la celda de carga empleada para medir la fuerza aplicada sobre la probeta.

Para aplicar temperatura se construyó un horno tipo libro (Fig. 3.18), regulado por un controlador de banda proporcional²⁰

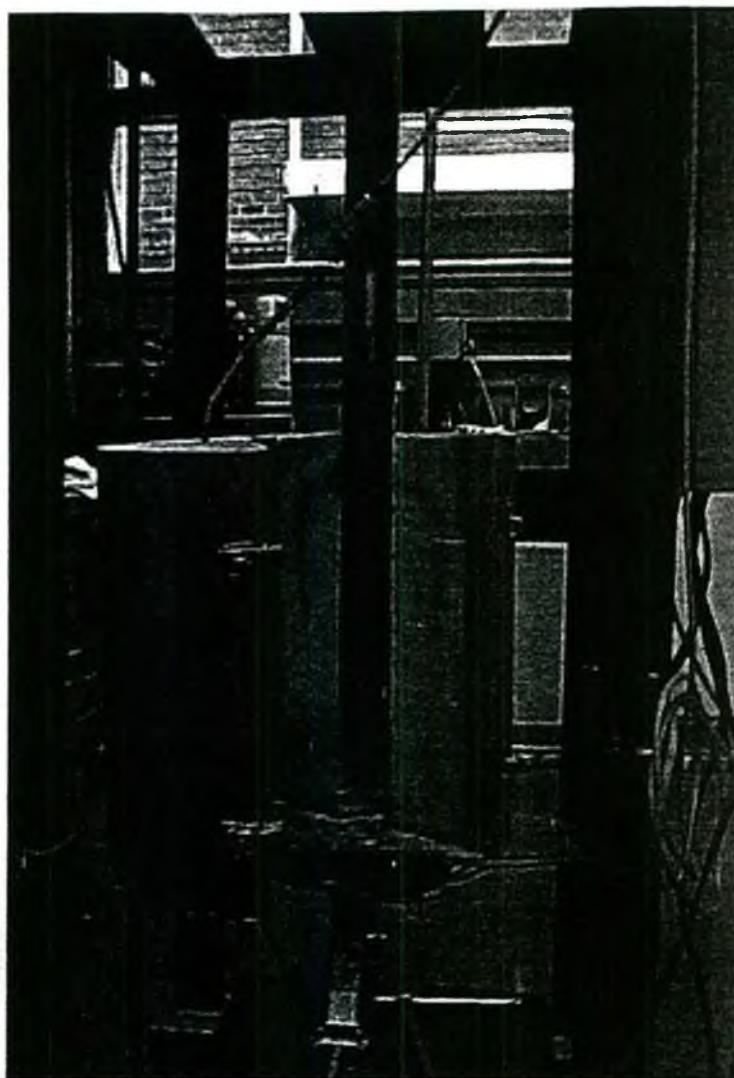


Fig. 3.18 Horno tipo libro empleado.

La temperatura de ensayo es relevada por dos termocuplas tipo K sobre los extremos superior e inferior de la probeta ubicada en el *plateau* del horno.

Todas las señales analógicas, ya sea las de LVDT's, termocuplas y celda de carga, son adecuadamente acondicionadas. Las señales de LVDT's y celda de carga se acondicionan con módulos OMEGA, mientras que las señales de termocuplas son amplificadas con un amplificador multiplexer (Fig. 3.19).

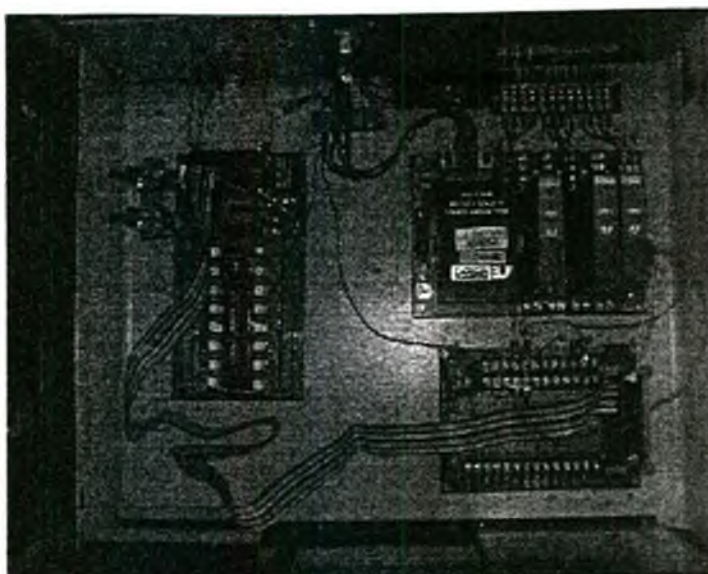


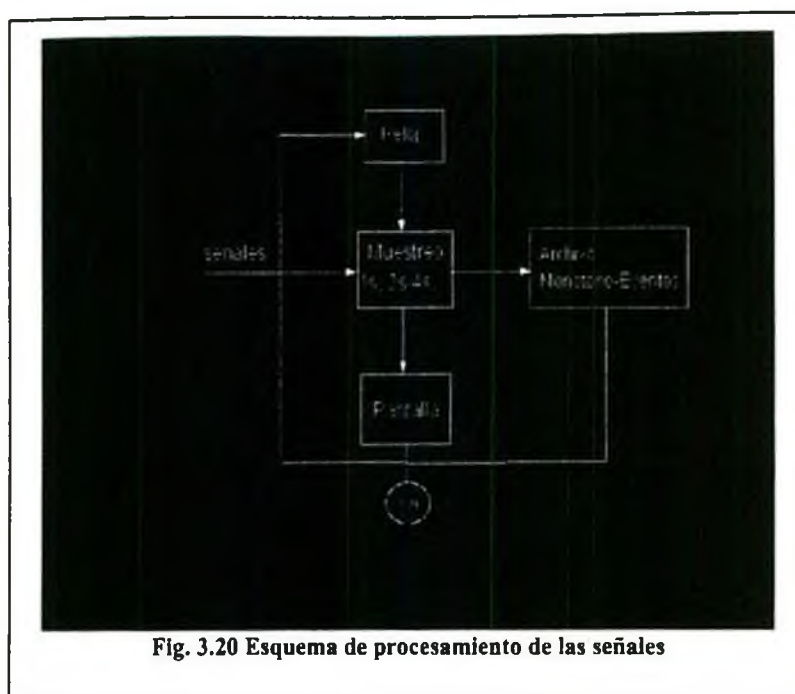
Fig. 3.19 Electrónica empleada para la adquisición de señales.

La adquisición de las señales se lleva a cabo mediante una PC con una tarjeta de adquisición 818L, esto es un conversor analógico digital de 16 canales, de 16 bytes, es decir una precisión de 4096 bits a fondo de escala.

Por medio de un código de adquisición se procesan las señales ya sea para salida en pantalla, como para registro en archivo, de todas las magnitudes consideradas relevantes en el ensayo²¹.

En la figura 3.20 se muestra un esquema del proceso de elaboración de las señales adquiridas.

Como reloj se emplea el reloj interno del microprocesador utilizando un mínimo paso temporal igual a 1s. El código presenta diversas capturas de teclado las cuales permiten, entre otras cosas variar por ejemplo la tasa de muestreo de 1s a 2s, 4 s., etc, es decir se llevan a cabo conversiones analógico-digitales (AD) en los intervalos de tiempo indicados. En el paso temporal empleado, se llevan a cabo 30 relevamientos de las señales de LVDT's y 5 de las señales de termocuplas, las cuales son promediadas con objeto de suavizar pequeñas perturbaciones de lectura. Cuando el promedio excede el 1% del valor anteriormente medido la medición es descartada. El valor anómalo medido puede ser atribuido a errores de lectura del conversor AD o bien a ruidos que superaron las barreras de filtros internos de la electrónica empleada o aquellos incluidos externamente (RC, varistores, supresores de transitorios y filtros de línea de alimentación), lo cual obliga su omisión.



Otra importante captura de teclado se refiere al modo en el cual la información adquirida se registra en archivo. Se programaron dos modalidades: monótona o por eventos. En la primera los datos son volcados del *buffer* de la PC a archivo en cada paso temporal adoptado. La segunda modalidad evita el almacenamiento de información redundante. En un ensayo de creep las magnitudes medidas son suaves funciones del tiempo, en particular el estado estacionario, con lo cual resulta más adecuado ir registrando las variaciones que se asumen significativas. La magnitud más importante en un ensayo de creep es la deformación relativa y se asume una variación de 0,1% mínimo respecto del paso temporal anterior como umbral para registrar el nuevo dato o considerarlo irrelevante y omitirlo.

Todas las configuraciones de ensayo empleadas son registradas en archivo ya sea en forma manual o automática cada hora, a fin de evitar problemas de reinicio de los procesos tras interrupciones de alimentación indeseables.

Todo el equipo debe ser puesto a punto y calibrado adecuadamente.

En la figura 3.21 se muestra una calibración del horno a una temperatura del regulador $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando la zona del *plateau*, en este caso 4 cm dentro de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una calibración de este tipo se realiza en varias ocasiones con objeto de determinar el lugar preciso de ubicación de la probeta, con objeto de garantizar la mayor uniformidad de

temperatura posible, algo fundamental en un experimento tan sensible a la temperatura como es un ensayo de creep.

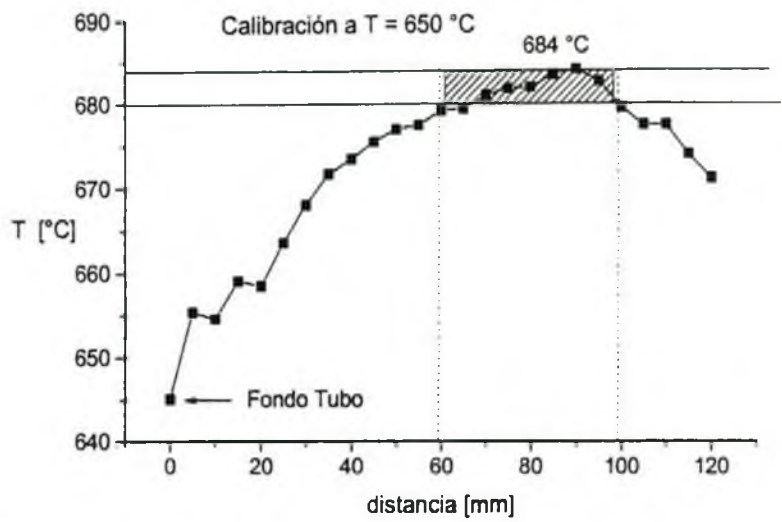


Fig. 3.21 Calibración del horno a $T=650^{\circ}\text{C}$, indicando la zona del *plateau* de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

La celda de carga, como también las termocuplas (T_0 y T_I), también deben ser calibradas respecto de una termocupla patrón, como se muestra en las figuras 3.22 y 3.23, donde se indica el ajuste de las mediciones con un polinomio de grado 5.

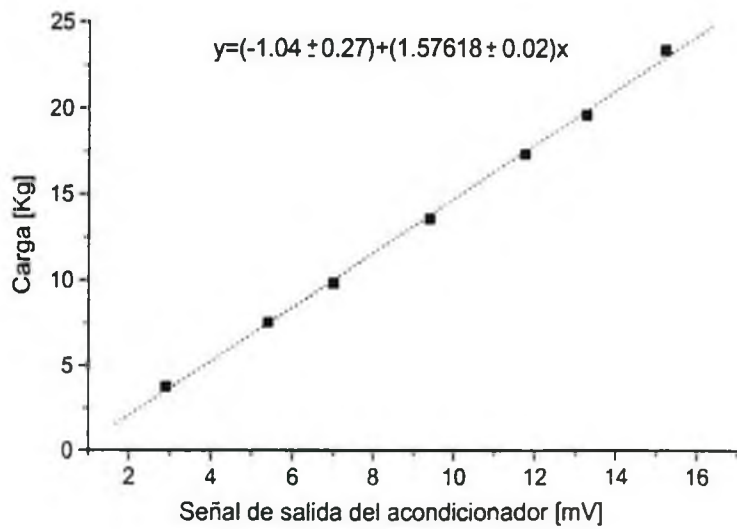


Fig. 3.22 Calibración de la celda de carga.

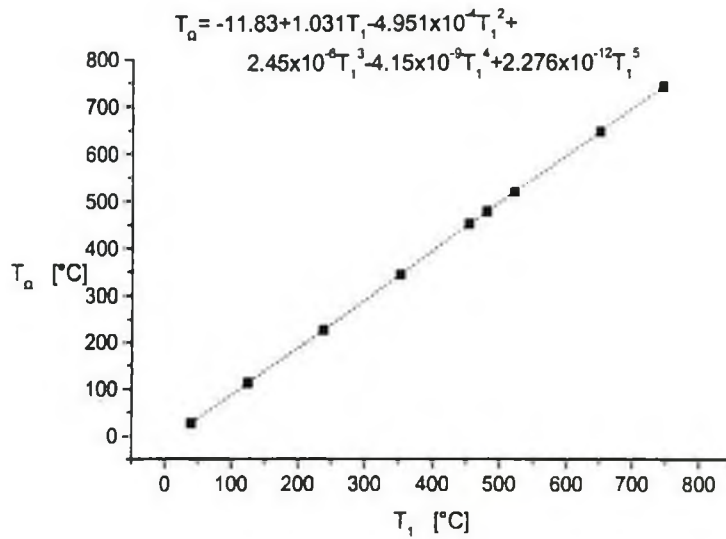
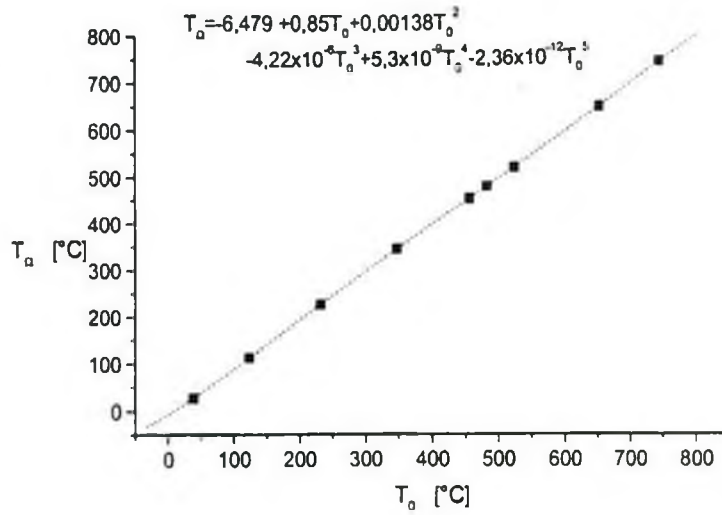


Fig. 3.23 Calibración de las termocuplas.

La calibración de los extensómetros, designados LVDT1 y LVDT2, fue llevada a cabo mediante un disco micrométrico, consiguiéndose una precisión de $10 \mu m$. La calibración se realizó contra la lectura de salida en volts, leídos de la salida en pantalla del código de adquisición de señales y el resultado se muestra en la figura 3.24. En los ensayos la elongación Δl surge de la diferencia de las lecturas absolutas de estos dispositivos y la deformación es, para pequeños valores, $\epsilon = \Delta l / l_0$, con l_0 la longitud calibrada de la probeta.

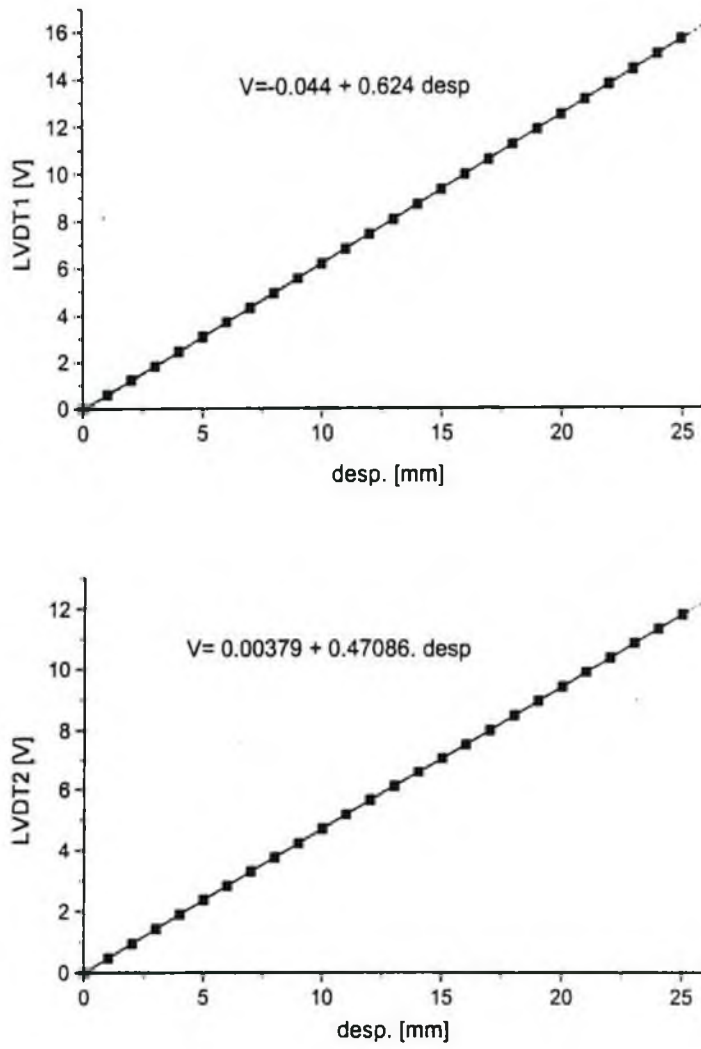


Fig. 3.24 Calibración de los extensómetros LVDT1 v LVDT2.

Un típico resultado de un ensayo de creep obtenido con el equipo descrito se muestra en la figura 3.25.

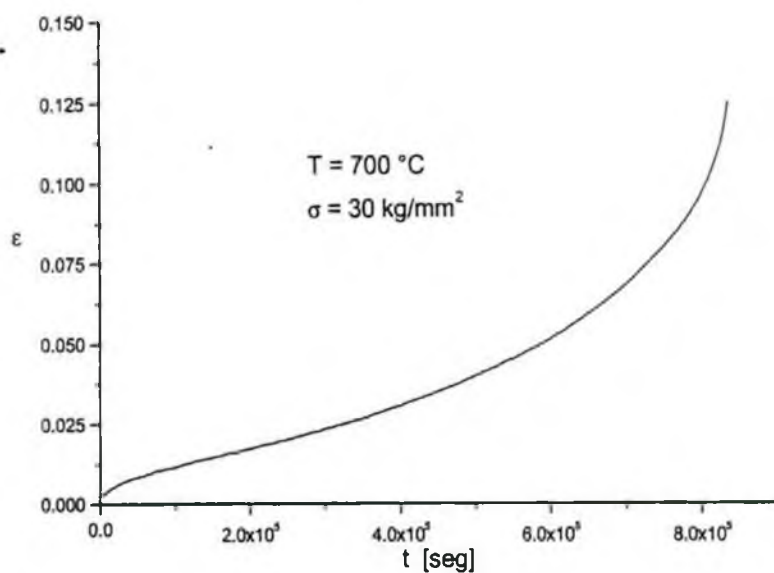


Fig. 3.25 Típico resultado de un ensayo de creep de material AR.

La obtención de la velocidad de deformación del secundario en un gráfico como el de la figura 3.25, se realiza por ejemplo buscando el mínimo de $\dot{\epsilon}$ vs. t o ϵ , tal como se muestra en las figuras 3.26 y 3.27.

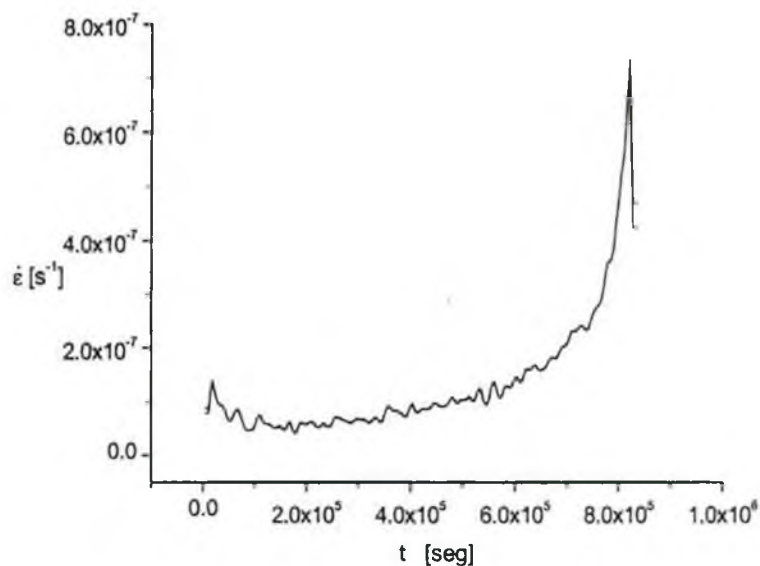


Fig. 3.26 $\dot{\epsilon}$ vs. t para el ensayo de la figura 3.10.

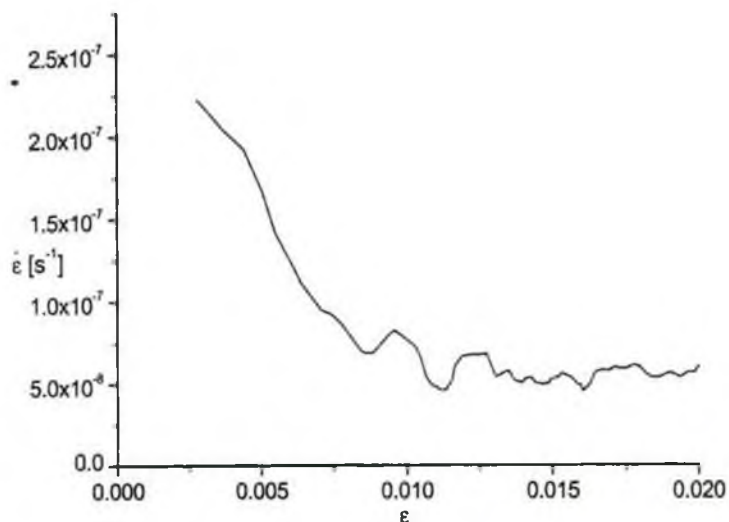


Fig. 3.27 $\dot{\epsilon}$ vs. ϵ para el ensayo de la figura 3.10.

En algunos casos, cuando el estacionario es extenso en el tiempo, es posible realizar un ajuste lineal por cuadrados mínimos con buena correlación, siendo la pendiente naturalmente $\dot{\epsilon}$ (Fig. 3.28).

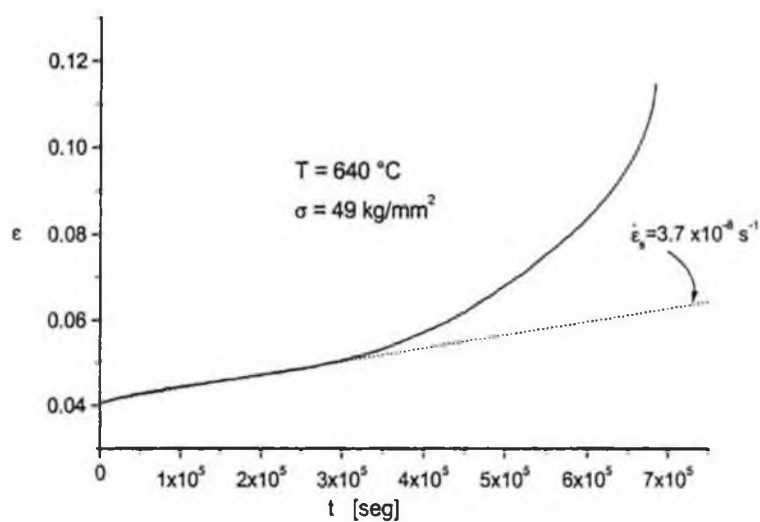


Fig. 3.28 Ensayo de creep a rotura de una muestra AR, mostrando la obtención de $\dot{\epsilon}$ mediante ajuste lineal.

En otras situaciones el estacionario es breve y el ensayo, íntegramente, admite un ajuste mediante proyección θ^{22} , con lo cual se puede “suavizar” toda la curva experimental y del mínimo de su derivada se extrae la velocidad $\dot{\epsilon}$ (Figs. 3.29 y 3.30).

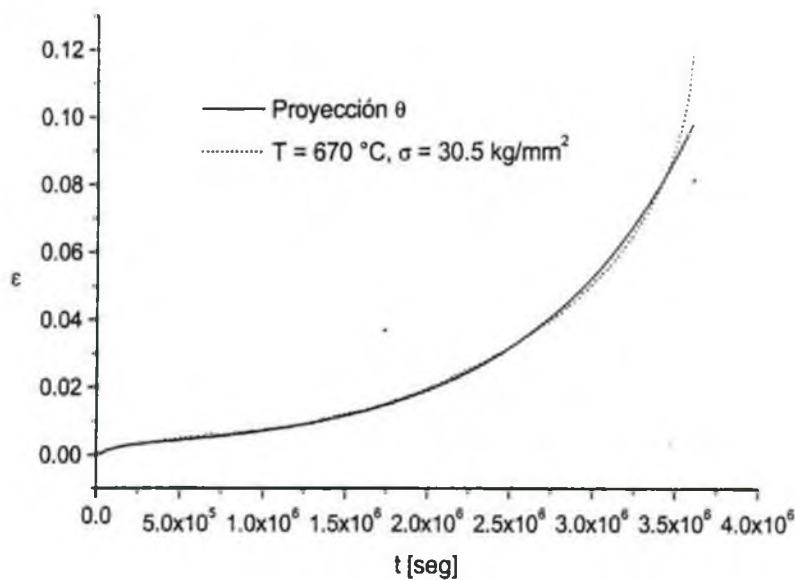


Fig. 3.29 Ensayo de creep a rotura de una muestra AR, mostrando un ajuste mediante proyección θ .

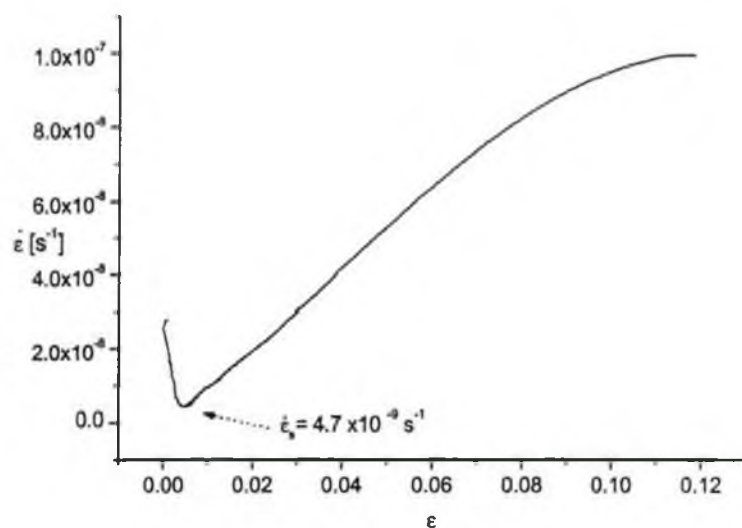
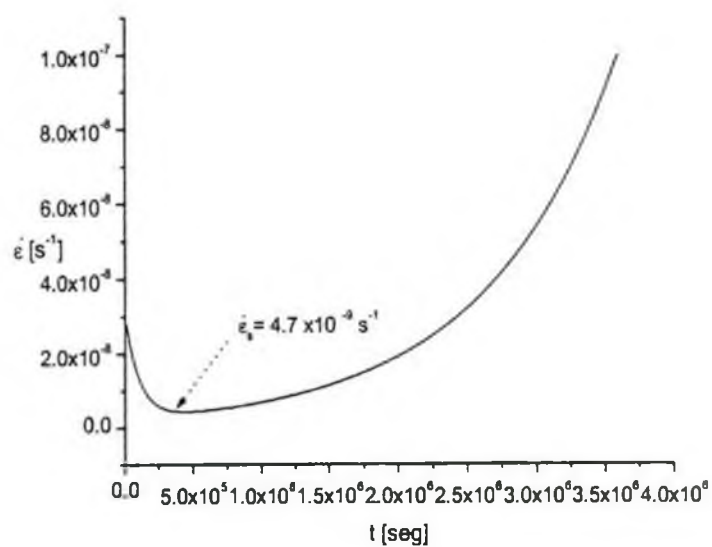


Fig. 3.30 Ensayo de creep a rotura de una muestra AR, mostrando la obtención de $\dot{\epsilon}_s$ de las derivadas de la curva dada en la Fig. 3.14.

ii-Resultados experimentales obtenidos en ensayos de creep.

Los ensayos de creep se llevaron a cabo fundamentalmente sobre material en estado AR. Se obtuvieron, a partir de una barra de 12 mm de diámetro, probetas cilíndricas de 3 mm de diámetro por 30 mm de longitud calibrada, roscada en los extremos (Fig. 3.31).

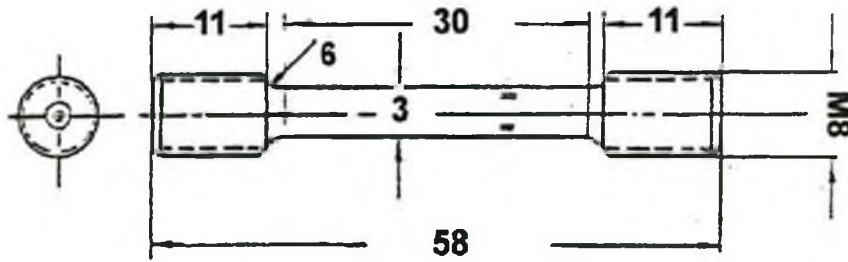


Fig. 3.31 Diseño de probeta empleado en los ensayos de creep.

Las temperaturas investigadas fueron 600, 640, 670 y 700°C. La primera de esta serie presenta interés debido a que suele ser la temperatura de servicio de la aleación. La última de ellas se impone como límite superior en un estudio de creep en un material reforzado por partículas, ya que como se mencionó anteriormente a 730°C, la principal característica microestructural del material, es decir la precipitación de γ' , es absolutamente inestable, con lo cual el material, de una superaleación sólo conserva la composición nominal.

Las tensiones empleadas se ubicaron en la gama de 18-75 kg/mm², donde los valores superiores sirvieron para llevar cierta cantidad de ensayos a rotura en unos casos, mientras que en otros implicaban velocidades de deformación resolubles en ensayos de laboratorio.

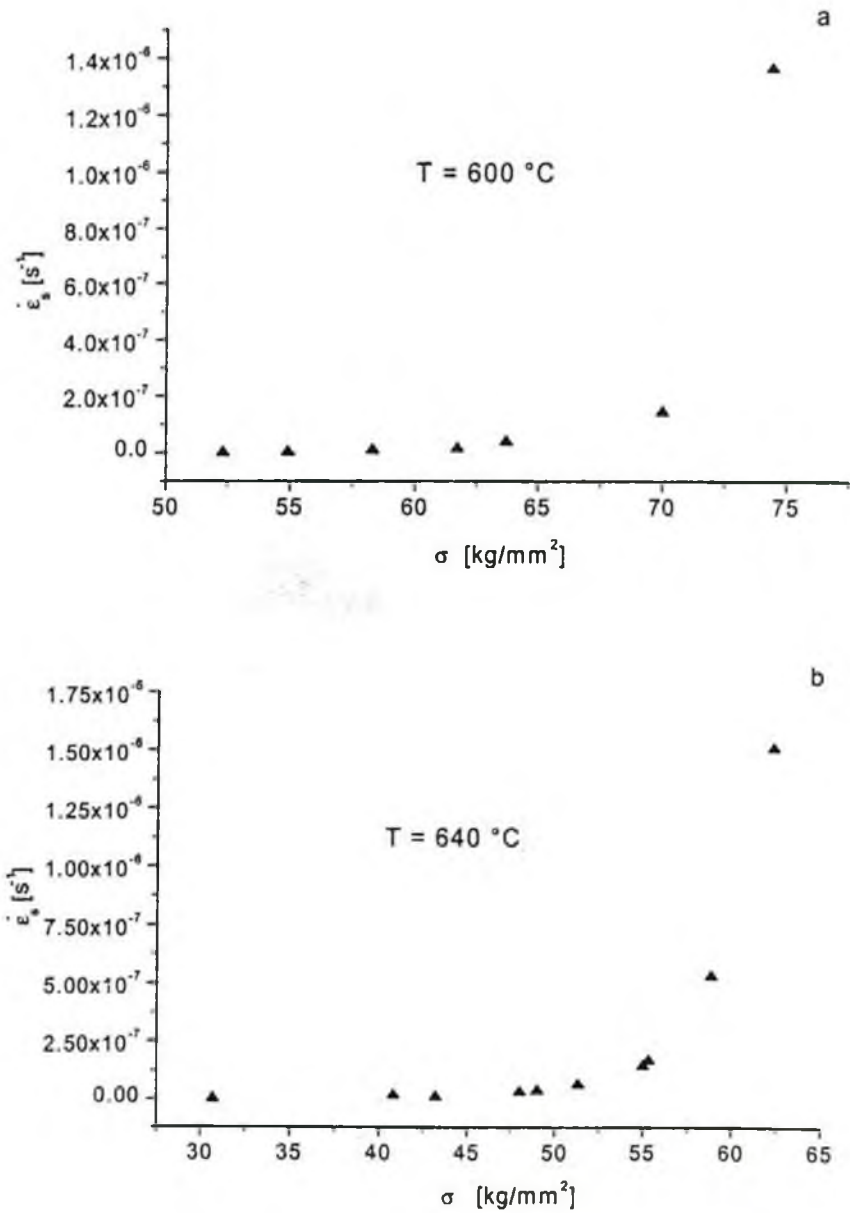
Se obtuvieron tiempos de rotura entre las 2 hs y 1000 hs de ensayo, y velocidades de deformación del secundario en la gama de $10^{-9} - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Todos los ensayos fueron realizados en aire, algo justificable en un material resistente a la corrosión.

La preparación de un ensayo típico consistió en ubicar la probeta en la zona calibrada del horno, asegurar las termocuplas compactas a la mordaza inferior y superior de agarre de la misma, aplicar temperatura sin carga y en forma muy lenta con objeto de no someter a la muestra a excursiones en temperaturas superiores a la de ensayo cuando se acerca a la

misma, ubicar la posición de los núcleos de los extensómetros cerca del cero, si bien esto no es muy relevante dado el amplio margen de linealidad de los mismos, por último, cuando la temperatura de ensayo se observa estabilizada, aplicar la carga estipulada y “gatillar” el sistema de adquisición de señales.

En las siguientes figuras (Fig. 3.32) se muestran, en el plano usual $\dot{\epsilon}_s - \sigma$ todos los resultados experimentales obtenidos con material en estado AR.



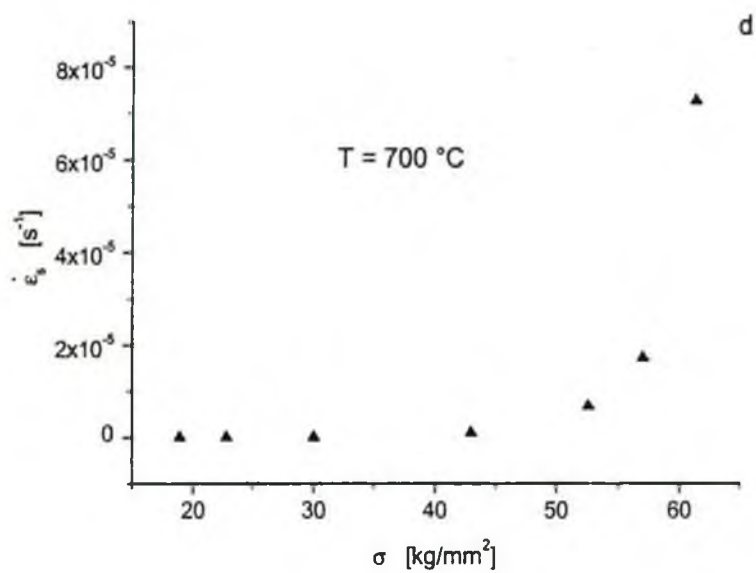
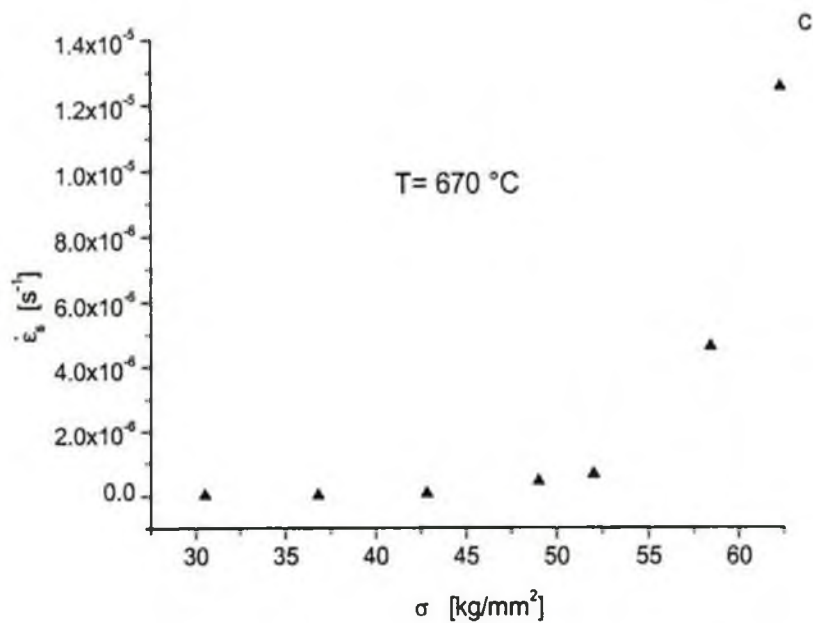


Fig. 3.32 Velocidades de deformación en el secundario en función de la tensión para las temperaturas investigadas.

Referencias

-
- ¹ R. Castrillo Guerra y R. Montero, comunicación privada.
 - ² Certificado de colada Tyssen
 - ³ E.E. Brown and Donald R. Muzyka, *Superalloys II*, ed. Chester T. Sims, Norman S. Stoloff, William C. Hagel, cap. 6, John Willey & Sons (1987).
 - ⁴ H. Gleiter and E. Hornbogen, *Mater. Sci. Eng.*, 2, 285-302, (1967/68).
 - ⁵ S.M. Copley and B.H. Kear, *Trans. TMS-AIME*, 239, 984-992 (1967).
 - ⁶ L.K. Singhal and J.W. Martin, *Acta Met.*, 16, 947-953 (1968).
 - ⁷ D. Raynor and J.M. Silcock, *Met. Sci. Journal*, 4, 121-130 (1970).
 - ⁸ B. Reppich, *Acta Met.*, 23, 1055-1059 (1974).
 - ⁹ V. Martens and E. Nembach, *Acta Met.*, 14, 149-153 (1974).
 - ¹⁰ A.W. Thompson and J.A. Brooks, *Acta Met.*, 30, 2197-2203 (1982).
 - ¹¹ B. Reppich, *Acta Met.*, 30, 87-94 (1982).
 - ¹² B. Reppich, P. Schepp, G. Wehner, *Acta Met.*, 30, 95-104 (1982).
 - ¹³ E. Nembach, S. Schänzer, W. Schröer and K. Trinckauf, *Acta Met.*, 36, 6, 1471-1479 (1988).
 - ¹⁴ E. Nembach and G. Neite, *Prog. Mat. Sci.*, 29, 177-319 (1985).
 - ¹⁵ Edington JW. Interpretation of Transmission Electron Micrographs, Vol 3; 1975, London, Macmillan.
 - ¹⁶ Mil Luppo, comunicación privada.
 - ¹⁷ M. Doi, *Prog. Mat. Sci.*, 40, 79-180 (1996)
 - ¹⁸ B.R. Clark and F.B. Pickering, *Journ. Iron Steel Inst.* 70-84 (1967).
 - ¹⁹ R.W. Evans and B. Wolshire, *Creep of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, cap. 2 (1985).
 - ²⁰ H. Raffaeli, Comunicación privada.
 - ²¹ J. Digaetano, Comunicación privada.
 - ²² R.W. Evans and B. Wolshire, *Creep of Metals and Alloys*, The Institute of Metals, London, cap. 4 (1985).

4. Análisis de los resultados experimentales

4.1 Ensayo de una ley constitutiva para el creep en estado estacionario

Con el objetivo de tener una descripción de la tasa de deformación en el estado estacionario, en la gama de tensiones y temperaturas investigadas, el análisis que se presenta a continuación se inspira en la teoría del movimiento de dislocaciones térmicamente activado, del cual ya se dio una introducción en el § 2.5 y puede hallarse completamente desarrollado en la revisión de Kocks, Argon y Ashby¹.

Para empezar, en la figura 4.1 se exhibe el gráfico de Fisher de todos los resultados experimentales de $\ln(\tau/\mu)$ vs. $(kT/\mu b^3)\ln(\dot{\gamma}_0/\dot{\gamma})$. Para pasar a cantidades resueltas se empleó un factor de Schmid $M = 3^2$.

Una tal representación es adecuada siempre que los resultados se ubiquen aproximadamente sobre una simple curva, con una cierta elección de la función $\dot{\gamma}_0 = \dot{\gamma}_0 V_G$, el factor preexponencial en ecuación (2.77). Para obtener el gráfico de la figura 4.1 se empleó $\dot{\gamma}_0 = 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = \text{cte}$, es decir, se desprecia cualquier dependencia del mismo con la tensión y temperatura, ya que la misma impide toda correlación de los resultados.

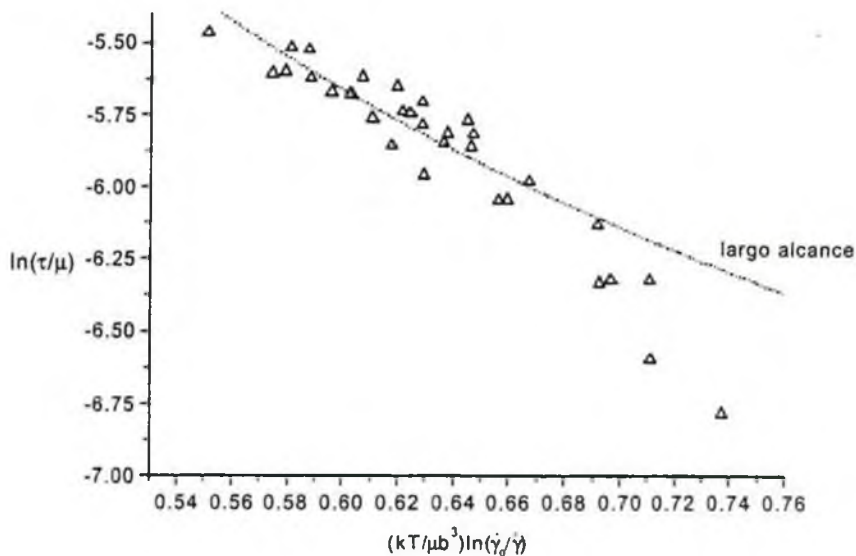


Fig. 4.1 Gráfico de Fisher de todos los resultados experimentales de creep.

En la figura 4.1, la concavidad hacia abajo revela un mecanismo de corto alcance, por lo tanto puede proponerse una barrera como la dada en ecuación (2.83):

$$\Delta G = F_0 \left(1 - \left(\frac{\tau}{\hat{\tau}} \right)^p \right)^q, \quad (4.1)$$

con los parámetros de activación F_0 y $\hat{\tau}$, y los exponentes p y q a determinar; la cual da una ley para la velocidad de deformación del secundario expresada como:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right). \quad (4.2)$$

Por otro lado los volúmenes de activación experimentales resultan aproximadamente constantes en todas las temperaturas y tensiones, en promedio en el orden de $V_e = 0,8 \text{ nm}^3$ como se puede observar en (Fig. 4.2)*.

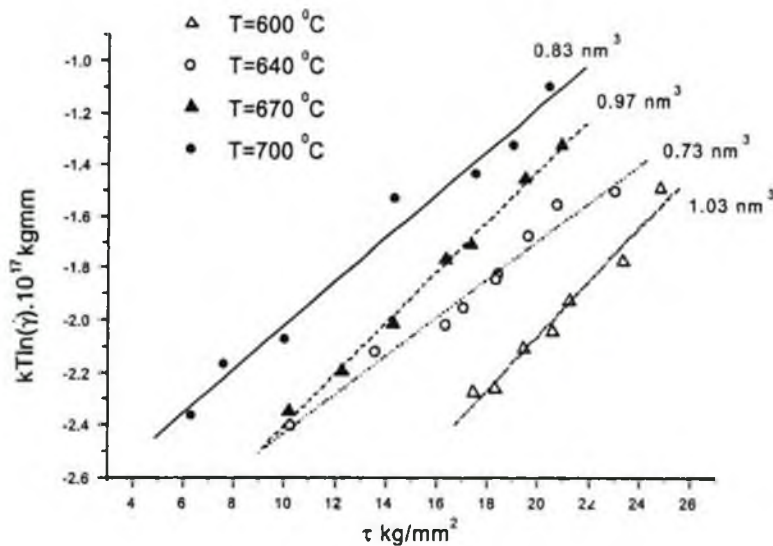


Fig. 4.2 Volúmenes de activación experimentales.

Un resultado similar se obtuvo también en ensayos diferenciales de carga (Fig. 4.3) de acuerdo con la expresión usual para el volumen de activación experimental bajo la hipótesis, no siempre justificada, de estructura constante:

*De la figura 4.2 una sensibilidad media a la tensión $m = \partial \ln \dot{\gamma} / \partial \ln \tau = V_e \tau / kT \approx 10$, se deduce.

$$V_e = \frac{kT}{\tau_1 - \tau_2} \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} \right),$$

donde tanto $\dot{\epsilon}_1$ y $\dot{\epsilon}_2$ son las velocidades “estacionarias” antes y después de aplicar o sustraer un diferencial de carga ($\tau_2 = \tau_1 \pm \Delta\tau$). Se observa un valor promedio de V_e en el orden de 1 nm^3 .

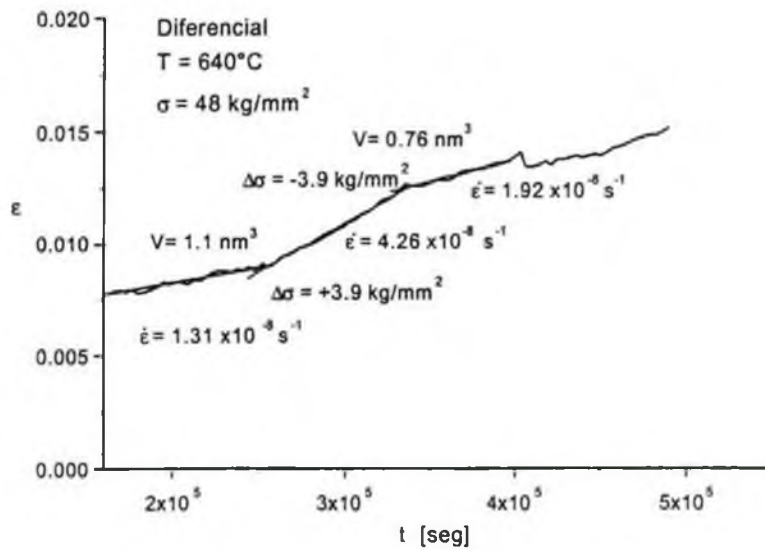
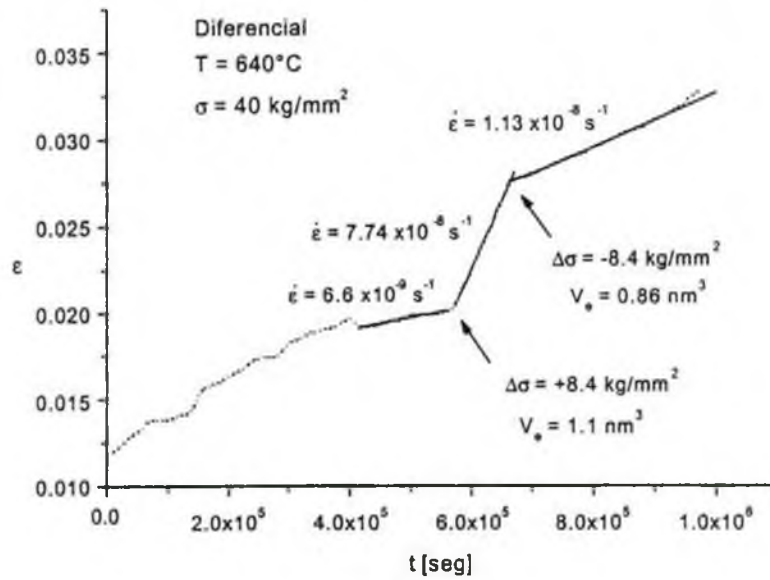


Fig. 43 Ensayos diferenciales de carga para obtener el volumen de activación experimental.

La aproximada constancia de los volúmenes de activación es relevante ya que sugiere, al menos en la gama de tensiones investigada, una barrera lineal (Fig. 4.4), puesto que, con ecuación (2.81) y (4.2):

$$V_e = b\Delta a_e = \frac{kT \partial \ln \dot{\gamma}}{\partial \tau} = -\frac{\partial \Delta G}{\partial \tau} = cte$$

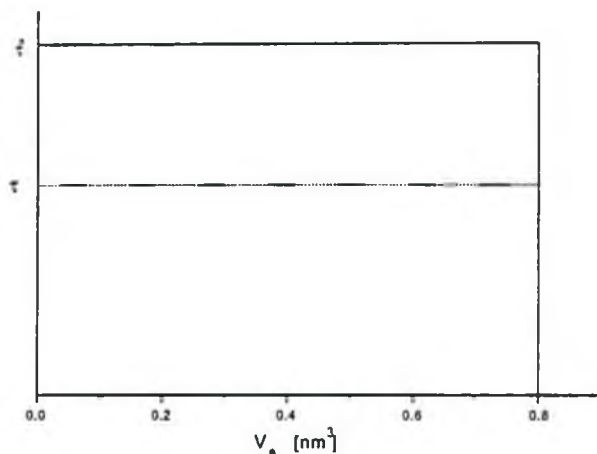


Fig. 4.4 Barrea lineal consistente con $V_e=cte$.

Vale decir, la barrera es como la expresada en la ecuación (4.1) con $p=q=1$:

$$\Delta G = F_0 \left(1 - \frac{\tau}{\hat{\tau}} \right). \quad (4.3)$$

La ecuación (4.3) establece que un gráfico de τ/μ vs. $(kT/\mu b^3) \ln(\dot{\gamma}_0/\dot{\gamma})$ es lineal con buena correlación, con $\dot{\gamma}_0 = 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, tal como se muestra en la figura 4.5, la cual además permite extrapolar los parámetros de activación F_0 y $\hat{\tau}$.

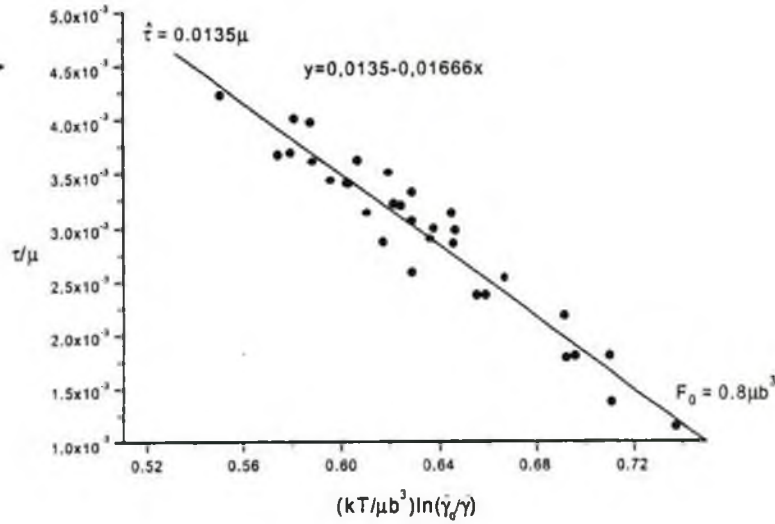


Fig. 4.5 Extrapolación de los parámetros de activación.

La ordenada al origen en el gráfico de la figura 4.5, cuyo valor es 0,0135, ocurre cuando $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0$, es decir para $\tau = \hat{\tau}$ en la ecuación (4.1), luego $\hat{\tau}/\mu = 0,0135$.

Por otro lado la raíz de la regresión lineal en la misma figura es $0,0135 / 0,0166 \approx 0,8$, y se da para $\tau = 0$, lo que implica, usando (4.1) y (4.2):

$$\frac{F_0}{kT} = \ln \frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}},$$

por lo tanto la raíz se puede escribir como:

$$\frac{kT}{\mu b^3} \frac{F_0}{kT} = \frac{F_0}{\mu b^3} \approx 0,8.$$

Lo anterior establece que los parámetros de activación de la ecuación (4.1) son:

$$F_0 = 0,8\mu b^3 \text{ y } \hat{\tau} = 0,0135\mu; \quad (4.4)$$

Además con la barrera dada en (4.1), el término preexponencial constante y valiéndose de ecuaciones 2.79, 2.80 y 2.81, resulta que tanto las áreas de activación experimental, aparente y verdadera son idénticas y en acuerdo con lo obtenido experimentalmente:

$$V_e = ba' = ba = \frac{F_0}{\hat{\tau}} = 0,82nm^3. \quad (4.5)$$

En las siguientes figuras se muestra el resultado del ajuste de los resultados experimentales para cada temperatura investigada, usando (4.2) y (4.4):

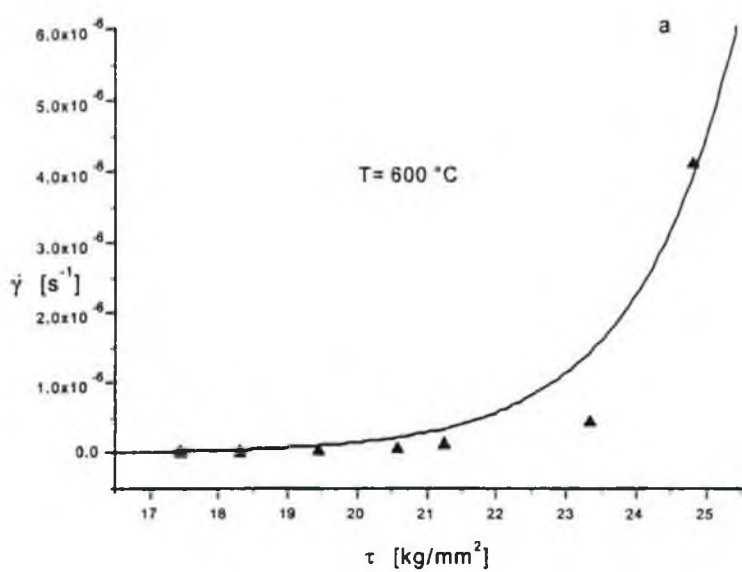


Fig. 4.6 Ajuste de resultados experimentales a $T=600^{\circ}\text{C}$.

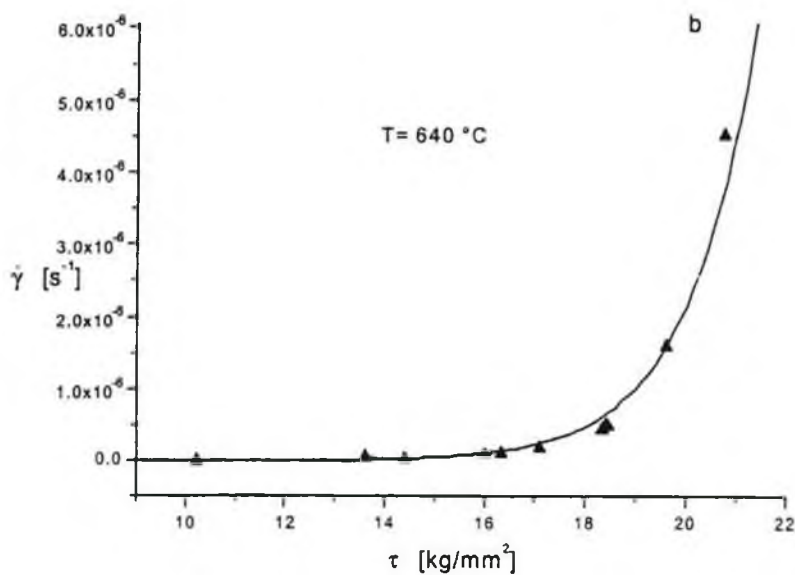


Fig. 4.7 Ajuste de resultados experimentales a $T=640^{\circ}\text{C}$.

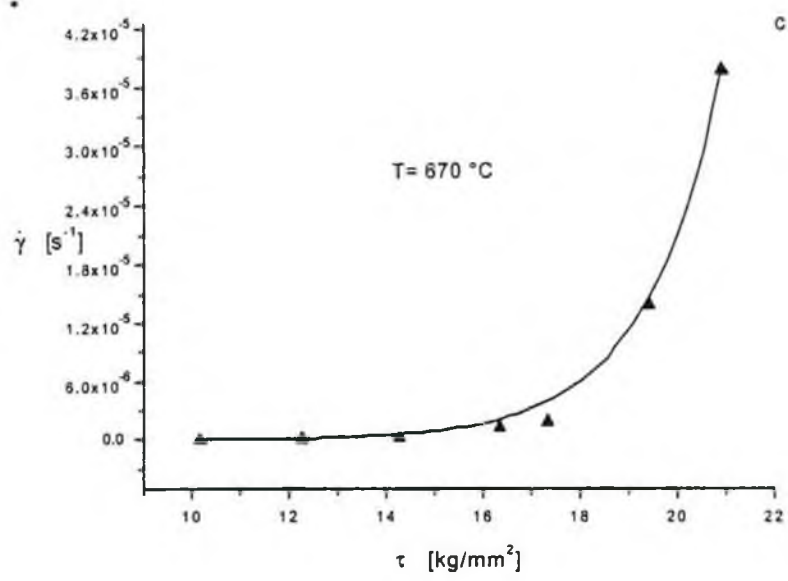


Fig.4.8 Ajuste de resultados experimentales a $T=670^\circ\text{C}$.

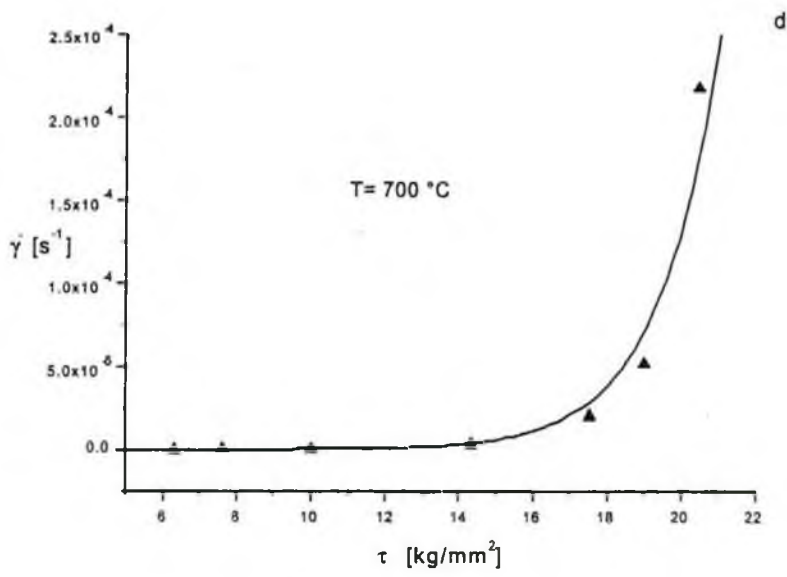


Fig.4.9 Ajuste de resultados experimentales a $T=700^\circ\text{C}$.

En la Tabla 4.1 se detallan las cantidades de activación que surgen de emplear (4.4), con $b=0,24 \text{ nm}$ y el módulo de corte surge de interpolar linealmente (Fig. 4.10) valores de módulo de Young E en función de T extraídos de la literatura y la relación³:

$$\mu = E / 2(1 + \nu), \quad (4.5)$$

con $\nu=0,3$ la relación de Poisson del material.

$T \text{ } ^\circ\text{C}$	$\mu \text{ kg/mm}^2$	$F_0 \text{ eV}$	$\dot{\tau} \text{ kg/mm}^2$
600	5870	4,16	79
640	5753	4,01	77
670	5663	3,90	76
700	5569	3,88	75

Tabla 4.1 Parámetros de activación empleados

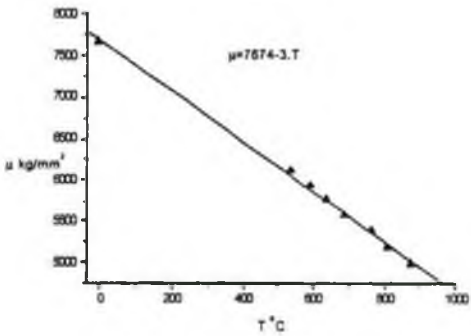


Fig. 4.10 Módulo de corte en función de T .

La energía de activación experimental es, tal como se definió en el capítulo 2 ecuación (2.82):

$$Q_e = \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial (-1/kT)} = kT^2 \frac{\partial \ln \dot{\gamma}}{\partial T}, \quad (4.6)$$

la cual en materiales reforzados por partículas suele ser superior a la de autodifusión Q_{SD} .

Por lo tanto un gráfico entre $\ln \dot{\gamma}$ y $1/kT$ a una dada tensión, según (4.6), son rectas cuya pendiente es Q_e , tal como se observa en la figura 4.11.

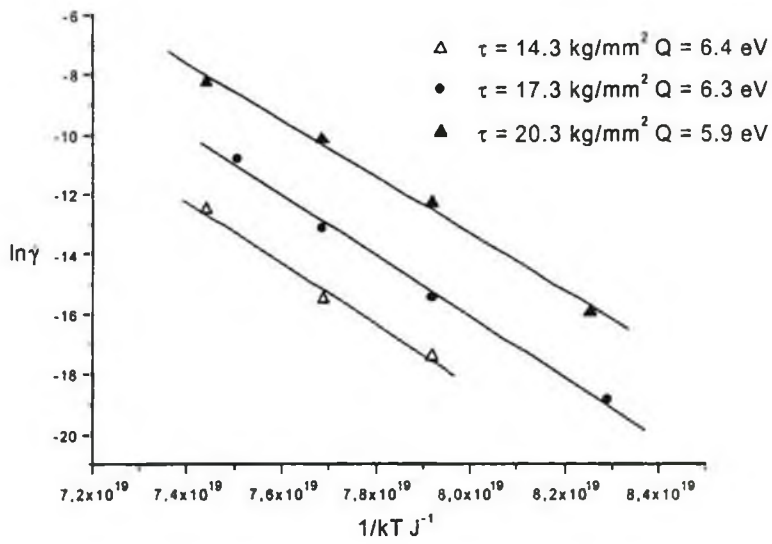


Fig. 4.11 Energías de activación experimentales.

Un valor en el mismo orden se obtuvo en ensayos diferenciales de temperatura, (Fig. 4.12) suponiendo nuevamente estructura constante de acuerdo con:

$$Q_e = \frac{k}{T_1^{-1} - T_2^{-2}} \ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} \right),$$

en la cual $\dot{\epsilon}_1$ y $\dot{\epsilon}_2$ son los cambios en la tasa de deformación estacionaria cuando $T_2 = T_1 + \Delta T$.

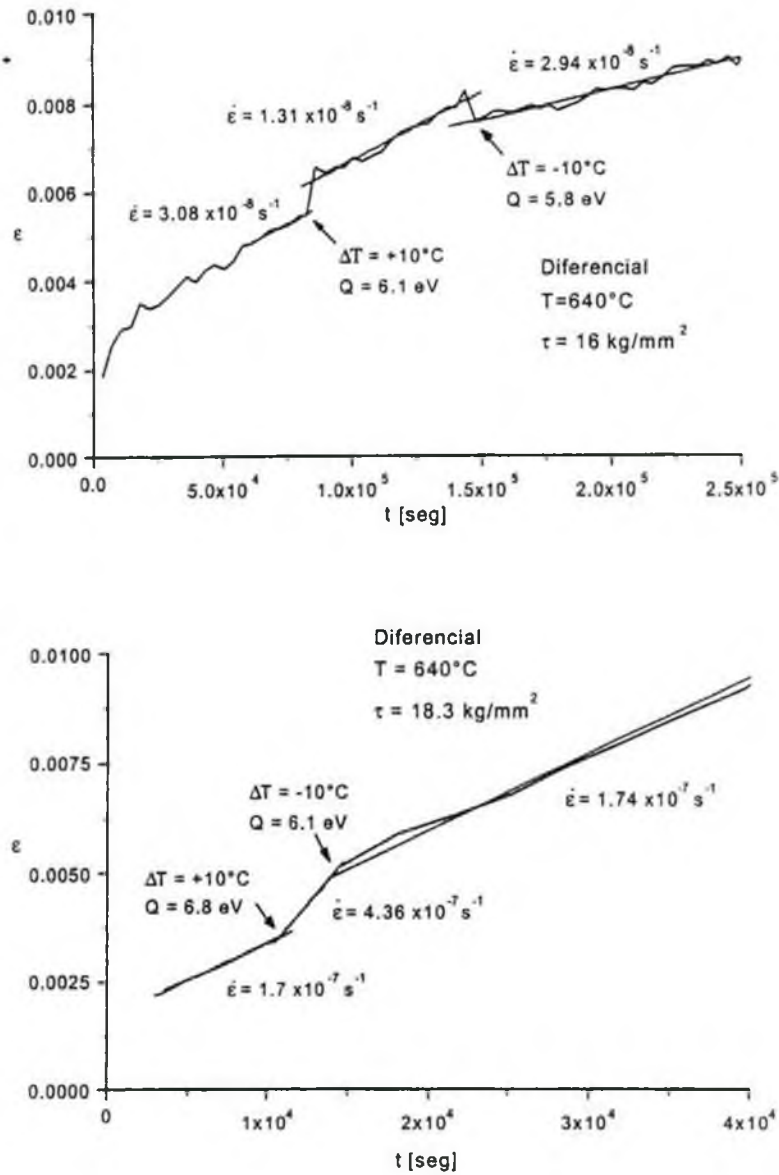


Fig. 4.12 Ensayos diferenciales de temperatura para obtener Q .

Los valores obtenidos son superiores a la energía de autodifusión en Fe γ cuyo valor es 2,9 eV.

Con una ecuación como (4.2) para la tasa de deformación, la relación entre energía de activación experimental y verdadera es:

$$Q = \Delta G - T \frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad (4.7)$$

donde la dependencia de ΔG con T se corresponde con la del módulo de corte.

Si la barrera viene expresada como en ecuación (4.1), entonces (4.7) se puede escribir:

$$Q = \Delta G + 3 \frac{F_0}{\mu} T. \quad (4.8)$$

En la Tabla 4.2, se muestra una comparación entre las energías de activación experimentales y verdaderas, de acuerdo con (4.8), observándose una diferencia entre las mismas en el orden del 20 %, lo cual puede considerarse un razonable acuerdo.

τ kg/mm ²	Q_e eV	Q eV			
		600°C	640°C	670°C	700°C
14,3	6,4	5,11	5,11	5,06	5,11
17,3	6,3	4,95	4,95	4,90	4,95
20,3	5,9	4,80	4,8	4,75	4,80

Tabla 4.2 Energías de activación experimentales y verdaderas según (4.8).

Un mecanismo de corte de precipitados, tal como ha sido observado a temperatura ambiente en muchas superaleaciones⁴, es desde ya descartado debido que las energías de activación involucradas son inaccesibles en cualquier ensayo de laboratorio, o en todo caso implican tiempos geológicos a fin de observar algún tipo de deformación.

Por ejemplo con una energía de borde de antifase⁵ $\gamma_{APB} = 0,26 \text{ J/m}^2$, y radio medio de precipitados $r = 4,5 \text{ nm}$, se tendría:

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma_{APB} \left(1 - \frac{\tau}{\hat{\tau}} \right) \cong 100 \text{ eV}, \quad (4.9)$$

la cual es del orden de $1000kT$, cuando un proceso térmicamente activado requiere una energía entre 20 y $40kT$ para ser observado en tiempos razonables. En todo caso la tensión aplicada debería hallarse extremadamente cerca de la tensión umbral $\hat{\tau}$, es decir si se asume, por ejemplo, una $\dot{\gamma} \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la ecuación (4.2) con una barrera como (4.9) a $T = 640^\circ\text{C}$, implica una tensión aplicada $\tau \approx 0,01\hat{\tau}$, la cual evidentemente es imposible de resolver con cualquier Instron.

Por otro lado un mecanismo controlado por autodifusión también es descartado dado que la energía de activación, del orden de 4 eV , es superior a la energía de activación para autodifusión en Fe γ ($2,9 \text{ eV}$). Esto no implica que no haya algún tipo de movilidad de

defectos a las temperaturas ensayadas, sólo indica que no es el factor controlador de la tasa de deformación^{6,*}.

Los parámetro de activación de las ecuaciones (4.3), admiten una interpretación si se asume que la distancia de activación y del proceso involucrado es del orden de b , y las dislocaciones se arrestan en los precipitados γ' separados la distancia media $l = 17 \pm 2$ nm. De acuerdo con Foreman y Makin⁷, la máxima resistencia al deslizamiento en una matriz con cierta dispersión de obstáculos, viene expresada por:

$$\bar{\tau} = 0,81 \frac{\mu b}{l}, \quad (4.10)$$

la cual considerando el error indicado en l , da valores en la gama de 59-74 kg/mm², siendo este último en el orden de lo obtenido experimentalmente (Tabla 4.1).

Por otro lado la altura de la barrera a tensión cero (ecuación 2.75), F_0 , con una distancia de activación $y \approx b$ es:

$$F_0 = \Delta G(0) = \int_0^{\bar{\tau}} b l y d\tau = b^2 l \bar{\tau} \approx 4 \text{ eV}, \quad (4.11)$$

en razonable acuerdo con lo obtenido experimentalmente (Tabla 4.1).

Además, la hipótesis de $y \approx b$, implica que el volumen de activación verdadero (el cual coincide con el experimental y aparente) es:

$$V = b y l = b^2 l \approx 0,97 \text{ nm}^3, \quad (4.12)$$

tal como se obtuvo experimentalmente (Fig. 4.2 y Fig. 4.3).

El factor preexponencial constante $\dot{\gamma}_0 = 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, implica, para un área barrida por dislocaciones en el orden de l^2 y una frecuencia de ataque, ν , digamos entre 10^{12} y 10^{13} s^{-1} , con $\dot{\gamma}_0 \approx \rho^2 \nu$, una densidad de dislocaciones móviles $\rho \approx 1,7 \times 10^{10} - 10^9 \text{ cm}^{-2}$, y una distancia media entre ellas $\rho^{1/2} \approx 76 - 260 \text{ nm}$, es decir en el orden de una dislocación entre partículas. Aparentemente la densidad de dislocaciones es un poco elevada, si bien debe hacerse la salvedad que el valor de $\dot{\gamma}_0$ podría considerarse en el orden de 10^9 s^{-1} sin alterar

* La transición a un régimen controlado por difusión puede establecerse de acuerdo con Kocks y Mecking en un exponente de tensión $m = \partial \ln \dot{\gamma} / \partial \ln \tau \approx 4$, la cual con (4.1) y (4.2) es:

$$m = 4 = \left(\frac{F_0}{k T \ln(\dot{\gamma}_0 / \dot{\gamma})} - 1 \right) \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}} \right)$$

Si consideramos casos extremos para la tasa de deformación, digamos $\dot{\gamma} = 0,001 \text{ s}^{-1}$, por lo tanto $0,092 < kT < 0,1$, siendo $kT_M = 0,15 \text{ eV}$, entonces $0,6T_M < T < 0,66T_M$, es decir el régimen controlado por difusión comienza en una temperatura del orden de $0,6T_M$, un valor superior a la máxima temperatura investigada $T = 700^\circ\text{C} = 0,53T_M$.

en los esencial ninguno de los valores obtenidos para los parámetros de activación. Lo más relevante acerca de esta magnitud es la constancia de la misma, es decir cualquier dependencia con la tensión aplicada (por ejemplo la usual τ^2) destruye toda correlación, o “masterización” de todos los resultados experimentales (Fig. 4.5).

Una asunción como la expresada por la ecuación (4.10), sugiere, si bien nada es concluyente⁸, un mecanismo de avance de dislocaciones a través de la dispersión de precipitados, del tipo Orowan. En las siguientes micrografías TEM (Fig. 4.13) se observan los lazos de dislocaciones dejados por el avance de dislocaciones, para una lámina extraída de una probeta ensayada a 600°C y 52 kg/mm² hasta el 1 % de deformación.

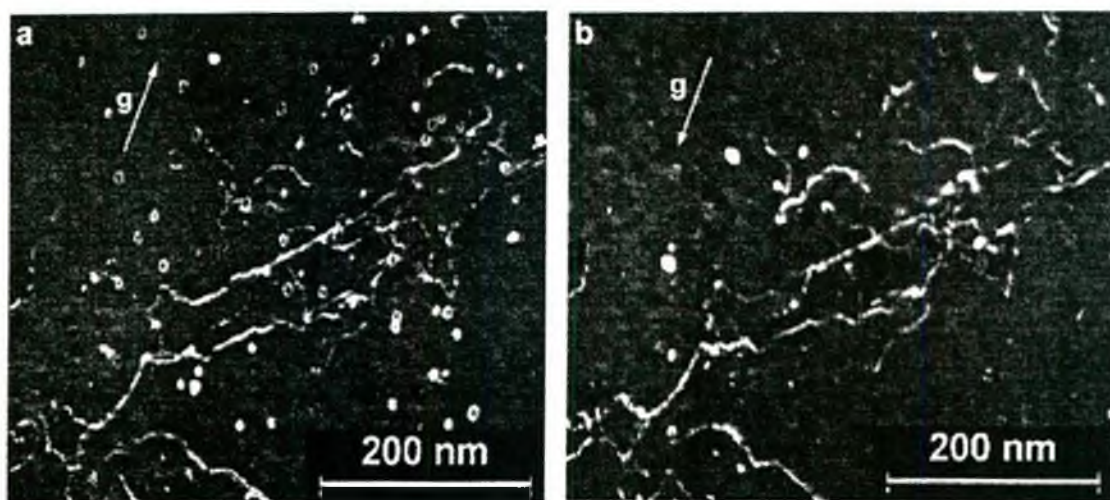


Fig. 4.13 Micrografías TEM haz débil (weak beam) de una lámina extraída de una probeta ensayada a 600°C y 52 kg/mm² hasta el 1% de deformación, mostrando lazos de dislocaciones visibles con a) $g = (\bar{2} \ 2 \ 0)$, b) invisibles cuando g se invierte $z = [0 \ 0 \ 1]$ ^{9,10}.

4.2 Evaluación de la vida residual

A continuación se muestra como es posible hacer uso de los resultados obtenidos para evaluar la vida residual de un equipo y/o componente, fabricado con un acero tipo A-286, que sufre daño por creep.

Las relaciones entre la velocidad de deformación en el estado estacionario $\dot{\epsilon}_s$ y el tiempo de falla t_r está dada por la relación empírica de Monkman-Grant¹¹:

$$\dot{\epsilon}_s t_r = C, \quad (4.13)$$

donde C es una constante, la cual puede ser generalizada como:

$$\dot{\epsilon}_s^a t_r = C. \quad (4.13)$$

Cuando se tiene en cuenta la deformación a rotura ϵ_r , una generalización de (4.13) se puede expresar como:

$$\dot{\epsilon}_r^a t_r / \epsilon_r = C', \quad (4.14)$$

donde C' es nuevamente una constante.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de ensayos de creep a rotura y los valores de C y C' de ecuaciones (4.12) y (4.14).

T [°C]	σ [kg/mm ²]	$\dot{\epsilon}_r$ [1/s]	t_r [h]	ϵ_r	C	C'
600	74.4	1.36×10^{-6}	26	0.3	0.27	15.8
	70	1.44×10^{-7}	56	0.81	0.029	9.79
	63.7	4.03×10^{-8}	1.20	0.82	0.017	7.58
640	58.8	5.32×10^{-7}	38	0.54	0.0361	28
	55.3	1.69×10^{-7}	66	0.1	0.04	9.64
	51.3	6.33×10^{-8}	1.53	0.163	0.0348	6.948
	69.5	2.22×10^{-6}	9	0.17	0.0719	6.51
	49	3.7×10^{-8}	1.9	0.15	0.0253	6.135
	62.3	1.51×10^{-6}	18	0.08	0.0978	20.41
	48.7	8.55×10^{-7}	67	0.26	0.20	14.91
670	42.8	6.14×10^{-8}	136	0.066	0.03	14.89
	52.0	6.3×10^{-7}	27	0.13	0.061	9.445
	62.7	1.25×10^{-5}	3.5	0.173	0.157	9.747
	58.4	4.58×10^{-6}	10	0.169	0.164	12.897
	49	4.24×10^{-7}	51	0.19	0.07	8.927
	30.5	4.92×10^{-9}	1000	0.12	0.0177	8.199
	40	1.47×10^{-7}	288	0.25	0.152	16.59
	52.6	6.77×10^{-6}	7	0.18	0.17	11.29
700	30	6.17×10^{-8}	233	0.13	0.0517	13
	22.8	3.1×10^{-8}	618	0.22	0.0689	11.83
	57	1.71×10^{-5}	3.2	0.22	0.197	8.99
	43	3.73×10^{-6}	13	0.2	0.174	12.04
	61.3	7.25×10^{-5}	0.67	0.19	0.174	6.5

Tabla 4.3 Resultados de ensayos de creep a rotura indicando los valores de C y C' de ecuaciones (4.12) y (4.14).

En la figura 4.13 se muestra un gráfico entre $\log(t_r / \epsilon_r)$ y $\log(\dot{\epsilon}_r)$ del cual se deduce un valor medio para $C = 11 \pm 4.9$ y $a = 0.79$. Cuando $a = 1$ se dice que el creep obedece una cinética de primer orden^{12,13}.

En términos del parámetro de la Larson-Miller¹⁴, el cual establece, casi como en una ecuación de estado, una relación entre T , σ y t_r , dada por:

$$LM = (20 + \log(t_r))(460 + T), \quad (4.15)$$

de tal manera que el conocimiento de dos de ellas permite una extrapolación de la tercera. La figura 4.14 muestra la correlación obtenida de acuerdo con (4.15).

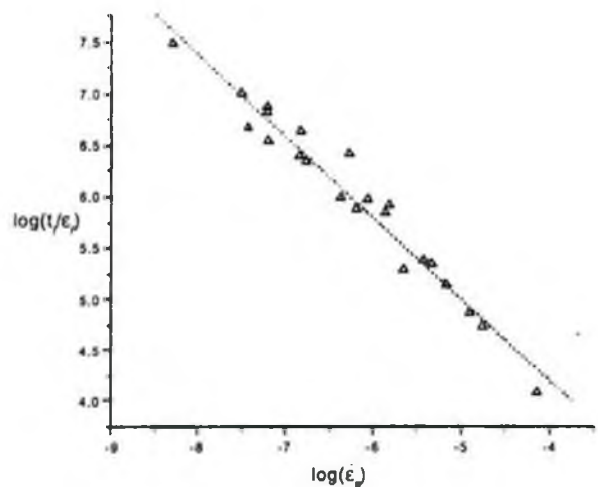


Fig. 4.13 Correlación de todos los resultados de creep a rotura de acuerdo a la ecuación (4.14). Se deduce un $C' = 11 \pm 4,9$ y $a=0,79$.

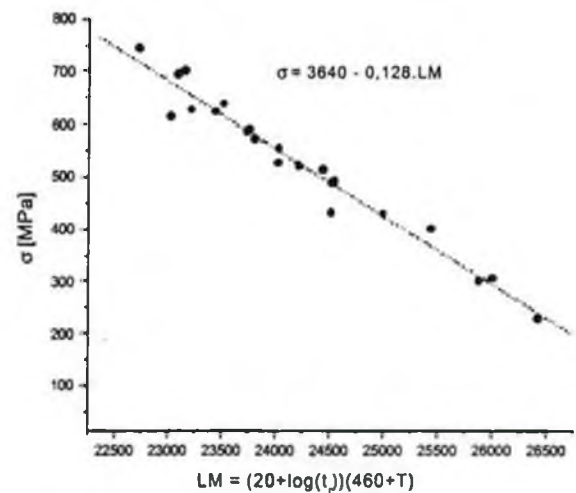


Fig. 4.14 Correlación entre T , σ y t_r , de acuerdo con el parámetro de Larson-Miller (4.15).

Con respecto al tipo de daño observado a rotura, se observó falla intergranular perpendicular al eje tensil, tal como se puede observar en la figura 4.15.

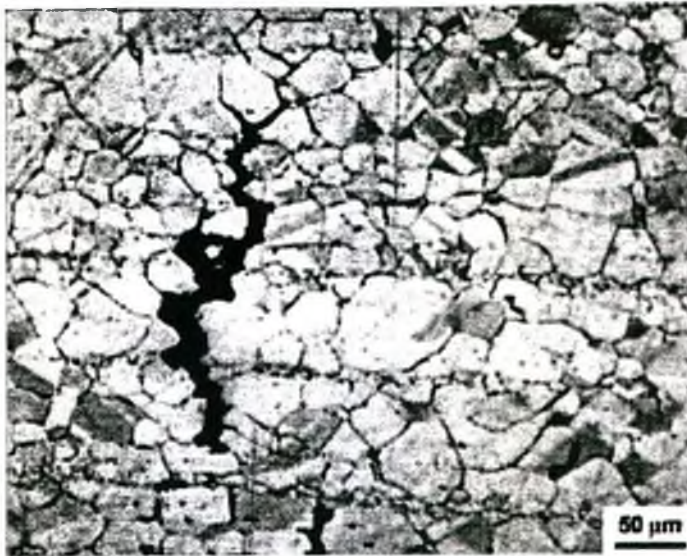


Fig. 4.15 Micrografía óptica típica del daño observado a rotura, para un muestra de material AR ensayada a $T = 640^{\circ}\text{C}$ y $\sigma = 55,3 \text{ kg/mm}^2$.

El comportamiento del material cambia drásticamente cuando se lo envejece durante distintos tiempos a la temperatura crítica $T = 730^{\circ}\text{C}$, de manera tal de inducir el colapso de la dispersión de precipitados γ' en favor de la fase estable η . Se observan velocidades de deformación muy superiores y tiempos de rotura que resultan hasta 50 veces inferiores a los obtenidos con material AR en las mismas condiciones de temperatura y tensión. Por ejemplo, en la figuras 4.16, 4.17 y 4.18 se muestran comparaciones de ensayos de creep a $T = 640^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 51,3 \text{ kg/mm}^2$, para muestras en estado AR y envejecidas a 730°C durante distintos tiempos. Se observa que el deterioro de la resistencia al creep y los tiempos de rotura junto con las tasas de deformación del estacionario tienden a saturar en un valor en el cual el material dejaría de comportarse como reforzado por partículas. Además se observa poca variación de la ductilidad medida en la elongación a rotura, es decir la fase η no es fragilizante, tal como ocurre a temperatura ambiente, y su presencia indica en creep la pérdida de la principal característica microestructural de la aleación, esto es el endurecimiento por precipitación tal como se mencionó en relación a las figuras 4.17 y 4.18.

El tipo de daño por creep observado en muestras envejecidas es similar al observado en material AR, con fisuras intergranulares como se observa en la figura 4.19.

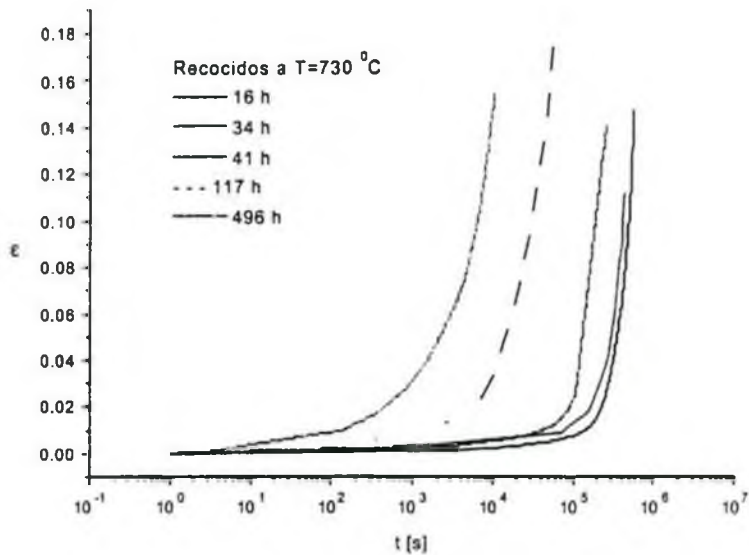


Fig. 4.16 Ensayos de creep a $T = 640^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 51,3 \text{ kg/mm}^2$, para material AR (16 h) y envejecido a 730°C en los tiempos indicados $T = 640^{\circ}\text{C}$, mostrando el deterioro de la resistencia al creep.

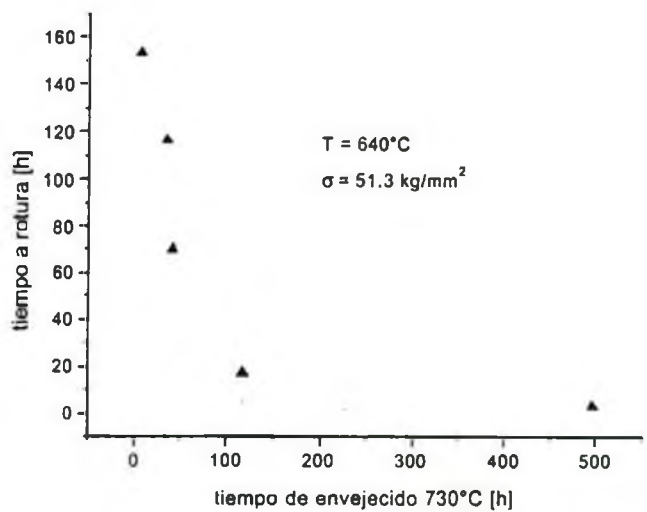


Fig. 4.17 Tiempos de rotura en función del tiempo de recocido a 730°C para ensayos de creep a $T = 640^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 51,3 \text{ kg/mm}^2$.

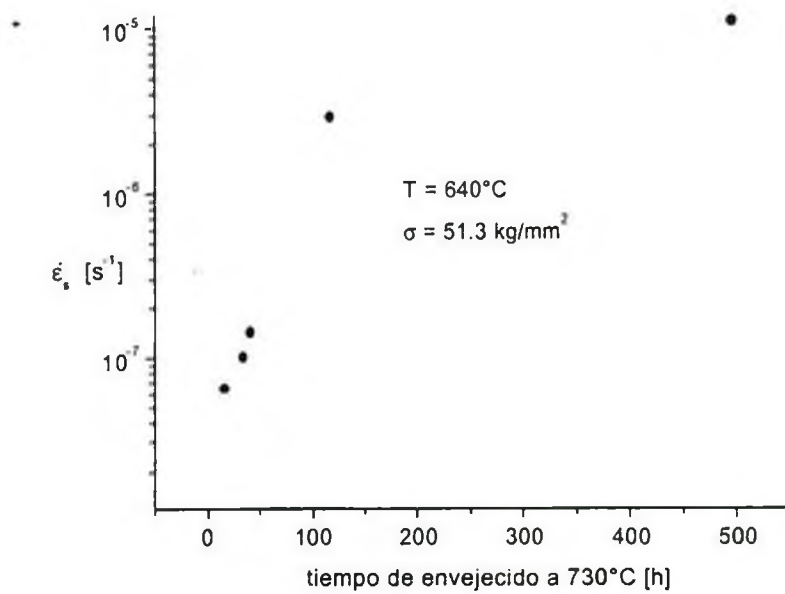


Fig. 4.18 Velocidades de deformación del estacionario en función del tiempo de recocido a 730°C para ensayos de creep a $T = 640^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 51,3 \text{ kg/mm}^2$.



Fig. 4.19 Micrografía SEM de una muestra envejecida 496 h y a 730°C y ensayada a rotura con $T = 640^{\circ}\text{C}$ y $\sigma = 53,1 \text{ kg/mm}^2$.

Referencias

- ¹ U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, *Prog. Mater. Sci.*, 1975; 19:303.
- ² A. Hazarabedián, Comunicación privada.
- ³ L. Landau y E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, vol. 7. Course of Theoretical Physics, Pergamon Press (1959).
- ⁴ A.W. Thompson and J.A. Brooks, *Acta Metall.* 1982; 30: 2197-2203.
- ⁵ Nembach E, Neite G *Prog Mater Sci* 1985; 29: 177.
- ⁶ U.F. Kocks, H. Mecking, *Prog. Mat. Sci.* 2003; 48: 171-173.
- ⁷ Foreman AJE, Makin MJ, *Phil Mag.* 1966; 14: 911.
- ⁸ A. Camus, *El mito de Sísifo* (y otros).
- ⁹ Edington JW. Interpretation of Transmission Electron Micrographs. In: Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science, vol. 3. Philips, Macmillan, London, 1975.
- ¹⁰ Mil Lupo, Comunicación privada.
- ¹¹ J F. Dobes y K. Milicka, *Metal Science*, 1976; 10: 382-384.
- ¹² C. Phamiraj, M. Nandagopal, S.L. Mannan, and P. Rodriguez, *Acta Metall Mater*, 1991;39:1651-1656.
- ¹³ F.A. Leckie, and D.R. Hayhurst, *Acta Metall*, 1977;25:1059-1070.
- ¹⁴ R. Viswanathan, *Damage Mechanisms and Life Assessment of High-Temperature Components*, ASM International, Carnes Publication Services, Inc., Metals Park, Ohio 44073, pp. 67 (1989).

Conclusiones

A partir del análisis de los resultados de los estudios de la microestructura y propiedades mecánicas de la superaleación A286, investigadas bajo diferentes condiciones de tensión y temperatura, se puede concluir:

- La temperatura 730°C resulta crítica en cuanto a las características microestructurales del material: a) 16 h de tratamiento térmico confiere la óptima distribución y tamaño del precipitado metaestable γ' y, en consecuencia, un elevado rendimiento mecánico de la aleación; b) en tiempos del orden de las 30 h de tratamiento, precipita la fase estable η , con el subsiguiente deterioro de las propiedades mecánicas del material, disminución de la dureza y el creep a rotura, con tiempos de falla en el orden de hasta 50 veces inferiores a los obtenidos con material con el tratamiento anterior (a). En este último caso el material deja de comportarse como endurecido por precipitación, y sólo retiene de una superaleación su composición nominal. Las consecuencias de lo anterior son relevantes en situaciones de servicio de la aleación. La precipitación de la fase η , con una rápida cinética a 730°C y temperaturas superiores, ya sea en forma celular o Widmanstätten, es fácilmente evidenciable mediante inspección *in situ* por metalografía no destructiva, y su presencia implica un fundamental deterioro del componente.

En un nivel básico de investigación del creep de un material reforzado por precipitación se exige que los estudios se lleven a cabo en temperaturas no superiores a $0,55T_M$, lo cual limita los valores de tensión si se quieren realizar ensayos en tiempos de laboratorio, y además, acaso impliquen que los procesos difusivos que suelen ser controlantes no sean importantes.

En virtud de lo anterior el creep de estado estacionario, ha sido investigado a 600, 640, 670 y 700°C con tensiones constantes entre 18 y 75 kg/mm².

- Los resultados obtenidos han podido ser racionalizados bajo el paradigma del movimiento de dislocaciones térmicamente activado, con una energía de activación lineal con la tensión y factor preexponencial independiente de la carga.
- La máxima tensión resuelta requerida, en ausencia de activación térmica, o tensión umbral para flujo plástico continuo, resultó ser del orden de 70 kg/mm², valor que es aproximadamente la tensión de Orowan para un arreglo de precipitados separados una distancia, medida mediante TEM, igual 17 nm.
- Los volúmenes de activación para el proceso de deformación involucrado resultaron independientes de la tensión y del orden de 1 nm³. Valor que se obtiene si se asume que la distancia de activación es de orden b para dislocaciones arrestadas en puntos separados a 17 nm.
- La altura de la barrera de activación a tensión cero fue 4 eV, un valor superior a 2,9 eV para la energía de activación para difusión de vacancias en hierro γ , algo que resulta típico en superaleaciones y no ha sido aún esclarecido totalmente en la literatura.
- La energía de activación experimental, obtenida de gráficos Arrhenius o mediante ensayos diferenciales, fue del orden de 6 eV, un valor que se justifica cuando la energía de activación verdadera varía con la temperatura a través de las constantes elásticas.
- Micrografías TEM del material ensayado mostraron lazos de dislocaciones, lo cual desde luego no implica que la deformación proceda de acuerdo con el mecanismo de Orowan, ya que puede tenerse trepado de dislocaciones en ciertos precipitados y lazos de Orowan en los precipitados adyacentes, tal como fue establecido por Shewfelt y Brown. No queda esclarecido por qué la energía de activación de un proceso de este tipo no es la de autodifusión.
- Para estimaciones de vida residual se encontró que la tasa de deformación del secundario y tiempos de rotura cumplían aproximadamente una relación de Monkman-Grant, no de primer orden y compensada con la elongación a rotura, tal como ha sido sugerido por otros autores en la literatura. El parámetro de Larson-Miller también ha permitido correlacionar T , σ y t_r , si

- bien extremo cuidado debe tenerse en realizar extrapolaciones a condiciones de servicio, dado el error que enmascara la aplicación de parámetros logarítmicos.

En todos los casos la falla del material ha mostrado ser intergranular.

Apéndice I

Crecimiento de precipitados coherentes con la matriz

En este anexo presentamos una aproximación a la solución del problema de difusión de muchos cuerpos para una hipotética aleación binaria con una cierta energía libre de Gibbs dada según un modelo de solución regular. El punto de partida es la ecuación de Cahn y Hilliard ¹⁻⁴, una ecuación de difusión con un adecuado término de superficie que permite un crecimiento de precipitados sujeto a la condición de minimización del área total de interface entre ellos y la matriz. La ecuación se resuelve numéricamente por diferencias finitas en 2D mediante un algoritmo FFT ⁵.

La ecuación de Cahn y Hilliard para un sistema binario surge de la minimización de la energía libre :

$$F(c) = \int_V f(c(r,t))dV, \quad (A1.1)$$

con el requisito de conservación de la masa

$$\int_V c(r,t)dV = Vc_0, \quad (A1.2)$$

donde V es el volumen de material considerado, f representa la densidad de energía libre típicamente convexa por encima de la temperatura crítica y doblemente convexa debajo de dicha temperatura crítica, tal como sucede en materiales con gap de miscibilidad y que descomponen en forma spinodal ⁶.

En el área debajo de la spinodal se tiene $f''(c) < 0$ y $\mu = \delta F / \delta c$ es el potencial químico de difusión mediante el cual puede calcularse el flujo de materia J por medio de:

$$J = -M \nabla \mu = -M f''(c) \nabla c, \quad (A1.3)$$

donde M representa la movilidad de especies.

Tal como se ha presentado el modelo no presenta un mecanismo de crecimiento de la fase precipitada. Cahn y Hilliard para tomar en consideración el crecimiento de la nueva fase incorporan un término de energía de interfase matriz-precipitado a la energía libre de (AI.1), con lo cual su energía libre resulta:

$$F(c) = \int_V f(c) + \frac{\gamma}{2} (\nabla c)^2 dV, \quad (\text{AI.4})$$

donde γ es un coeficiente relacionado con la energía de interfase matriz-precipitado.

Fenomenológicamente la inclusión del término de energía de interfase justifica el hecho de que los precipitados crecerán impulsados por el requerimiento de minimizar la superficie total de interfase, lo que constituye el proceso de crecimiento de Ostwald.

Para obtener el potencial químico se requiere obtener la variación $\delta F/\delta c$. Llamando I al integrando de (AI.4), la ecuación de Euler para $\delta F/\delta c$ es:

$$\frac{\delta F}{\delta c} = \frac{\partial I}{\partial c} - \left(\frac{d}{dx_i} \left(\frac{\partial I}{\partial c_i} \right) + \left(\frac{d^2}{dx_i dx_j} \right) \left(\frac{\partial I}{\partial c_{ij}} \right) - \dots \right), \quad (\text{AI.5})$$

con la usual convención sobre índices repetidos y en la cual:

$$\frac{d}{dx_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} + c_i \frac{\partial}{\partial c} + c_{ij} \frac{\partial}{\partial c_j}$$

donde $c_i = \partial c / \partial x_i$ y $c_{ij} = \partial^2 c / \partial x_i \partial x_j$.

Si se considera sólo hasta la derivada primera en (AI.5) se tiene:

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta c} = \frac{\partial f}{\partial c} - \gamma \nabla^2 c, \quad (\text{AI.6})$$

y como $\partial/\partial t = -\nabla^2$, se llega finalmente a la ecuación de Cahn y Hilliard:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = M \nabla^2 \left(\frac{\partial f}{\partial c} - \gamma \nabla^2 c \right). \quad (\text{AI.7})$$

Para resolver numéricamente (AI.7) se emplea un esquema pseudoexplícito de diferencias finitas, el cual en 2 dimensiones adopta la forma:

$$\frac{c_{i,j}^{n+1} - c_{i,j}^n}{k} = M \partial_h^2 \left(f'(c_{i,j}^n) - \gamma \partial_h^2 c_{i,j}^{n+1} \right), \quad (\text{AI.8})$$

en el cual se considera una malla cuadrada con $\Delta x = \Delta y = h$, i, j discretizan x e y respectivamente y donde:

$$\partial_h^2 (\partial_h^2 c_{i,j}) = \frac{1}{h^4} \left[(6c_{i,j} - 4c_{i-1,j} - 4c_{i+1,j} + c_{i-2,j} + c_{i+2,j}) + (6c_{i,j} - 4c_{i,j-1} - 4c_{i,j+1} + c_{i,j-2} + c_{i,j+2}) \right]$$

$$\partial_h^2 (f'(c_{i,j})) = \frac{1}{h^2} \left[(f'(c_{i-1,j}) + f'(c_{i+1,j}) - 2f'(c_{i,j})) + (f'(c_{i,j-1}) + f'(c_{i,j+1}) - 2f'(c_{i,j})) \right]$$

La ecuación (AI.8) puede resolverse, con condiciones de contorno periódicas, mediante la transformada de Fourier, y en forma eficiente si la malla consta de una potencia 2 de nodos, mediante un algoritmo FFT (fast Fourier transform) ⁵. Aplicando transformada de Fourier a ambos miembros de la ecuación (AI.8) y con un poco de álgebra se llega a:

$$\tilde{c}_{p,q}^{n+1} = \frac{\tilde{c}_{p,q}^n + k M \tilde{\partial}_h^2 f'(c_{p,q}^n)}{1 + M \gamma k h^{-4} \left[(2 \cos(2\pi p / N) - 2)^2 + (2 \cos(2\pi q / N) - 2)^2 \right]}, \quad (\text{AI.9})$$

donde:

$$\tilde{c}_{p,q} = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=0}^{N-1,N-1} c_{i,j} \exp(-2\pi i p i / N) \exp(-2\pi i q j / N), \quad (\text{AI.10})$$

$$\tilde{\partial_h^2 f^*}(c_{p,q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=0}^{N-1,N-1} \partial_h^2 f^*(c_{i,j}) \exp(-2\pi i p i / N) \exp(-2\pi i q j / N), \quad (\text{AI.11})$$

y N es la dimensión de la malla cuadrada. El símbolo $\sim$ indica transformada de Fourier.

Luego la metodología del cálculo es la siguiente:

- i) Se parte de una dada concentración en matriz c_0 y una dada distribución de precipitados, se calcula el gradiente de energía libre $f^*(c)$ y su laplaciano.
- ii) Se transforma Fourier mediante (AI.10) y (AI.11), y se obtiene un nuevo campo de concentraciones en el espacio de Fourier (solución espectral) mediante (AI.9).
- iii) Antitransformando obtenemos la concentración en el espacio físico a $t=t+k$ y el cálculo se reinicia en i) y así iterando sucesivamente hasta, en principio, llegar a una configuración de equilibrio una vez agotadas todas las fuerzas impulsoras del proceso.

Para obtener una solución numérica en 2D de la ecuación de Cahn-Hilliard con la metodología descrita en el apartado anterior, consideramos una hipotética aleación binaria cuya energía libre $f(T,c)$ es expresada mediante un modelo de solución regular:

$$f(T,c) = RT [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] + \Delta H c(1-c). \quad (\text{AI.12})$$

Considerando $\Delta H = 22 \text{ kJ/mol.K}$. En la figura 1 pueden observarse distintos perfiles de energía libre a distintas temperaturas.

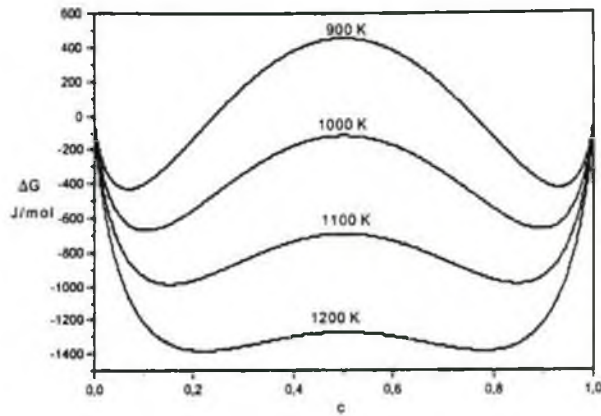


Fig. 1. f vs c a distintas temperaturas

Elegimos como temperatura de ensayo $T=1000\text{ K}$, temperatura a la cual, como se observa en la figura 1, se tiene doble convexidad lo que garantiza que nos situemos dentro del *gap* de miscibilidad.

Consideramos la movilidad y energía superficial que aparecen en (AI.9) como $M=2 \cdot 10^{-18}\text{ m}^5\text{ s}^{-1}\text{ J}^{-1}$ y $\gamma=8.5 \cdot 10^{-10}\text{ Jm}^{-1}$. Se adoptó una malla cuadrada de 64×64 nodos con $h=2.7 \cdot 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}$ y $k=1 \cdot 10^{-10}\text{ s}$.

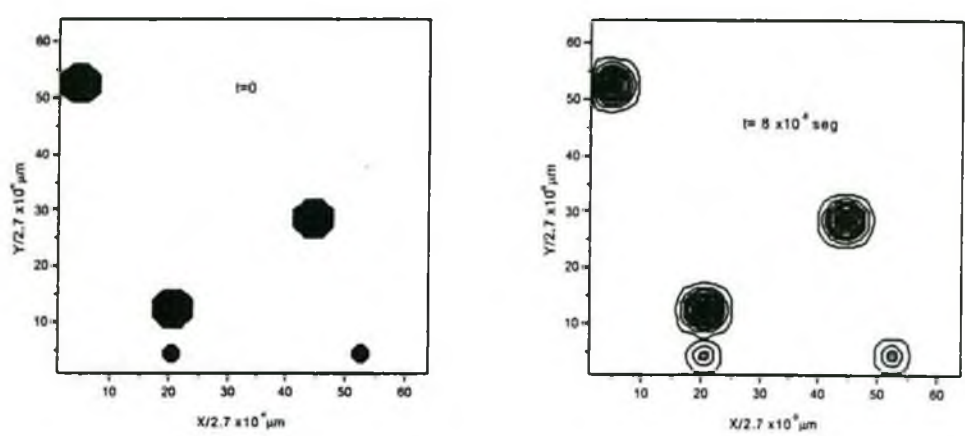
Con estos parámetros se resuelve el problema de difusión y el resultado se muestra en la figura 2, donde se observan distintos instantes de tiempo en la evolución de los precipitados dispuestos inicialmente. Por razones de claridad se muestra el cálculo realizado con una muy pequeña fracción en volumen. Se ve como los precipitados de menor diámetro colapsan en favor de aquellos de mayor diámetro impulsados por el requerimiento de disminuir la superficie total de interfase, constituyendo el crecimiento de Ostwald.

En la figura 3 puede observarse una interpolación lineal entre D^3 (D = diámetro medio de precipitados) y t con un coeficiente de regresión igual a 0.99, con lo cual se reobtiene aquella ley establecida que afirma que el diámetro medio de precipitados evolucionan en el tiempo según una ley $t^{1/3}$ ^{1,7,8}. En el ejemplo investigado aquí obtenemos:

$$D^3(t) = 3.58 \times 10^{-9} + 5.66 \times 10^{-11} t \text{ }\mu\text{m}^3 \quad (\text{AI.13})$$

Para obtener la función de distribución de precipitados en función del tiempo se requieren fracciones en volumen altas con el objeto de tener una buena estadística de la cantidad de precipitados de cada diámetro, cálculo no llevado a cabo en este trabajo. Sin embargo es de esperar que conforme evoluciona el tiempo la distribución se aproxima a una en la cual se observa un corte abrupto en cierto diámetro crítico, indicando que diámetros de precipitado mayores a ese valor no se observarán, consistente con el fenómeno de Ostwald y con el requisito de área mínima de interface.

A manera de crítica podemos decir que debido a la “delicada” convergencia que a menudo presentan las ecuaciones de difusión y en particular la resuelta en este trabajo, especialmente el término de derivada cuarta en ecuación (A1.9), sólo se ha podido investigar un material de dimensiones microscópicas (observar el paso espacial h considerado y la cantidad de nodos de la malla) y en consecuencia en un muy breve período de tiempo. Con mayores dimensiones espaciales y una mayor cantidad de nodos se observan pérdidas de masa, un problema no resuelto al momento de escribir este informe, cuya solución permitiría investigar materiales en nivel macroscópico y en tiempos a escala real.



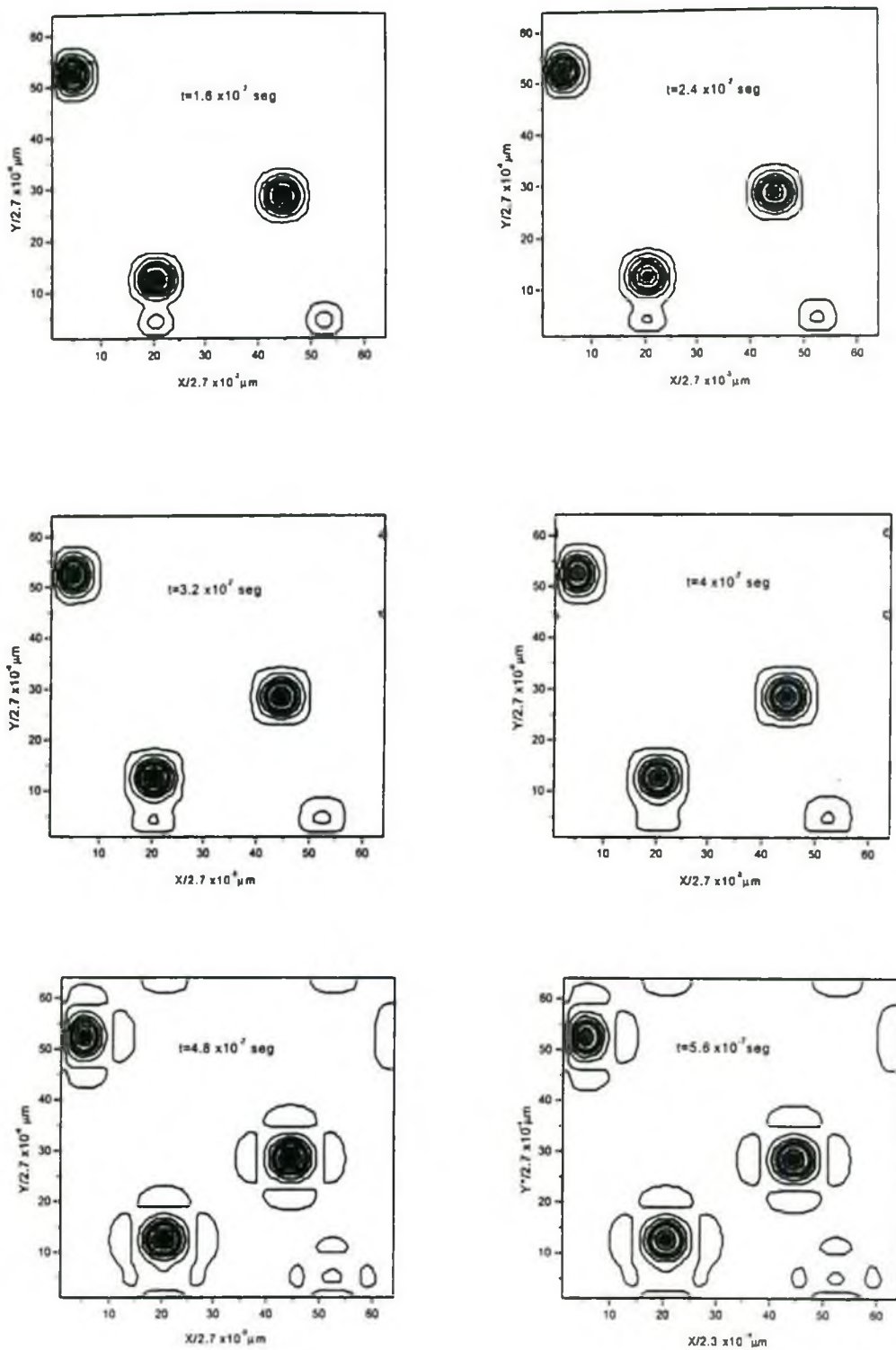
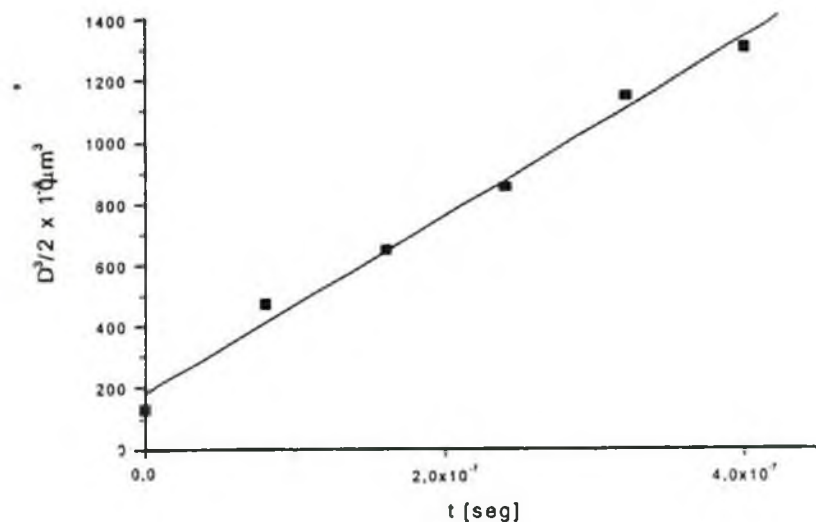


Fig. 2. Evolución de precipitados en orden creciente de tiempos. $T=1000\text{K}$, $c_0=0.1$.



.Fig. 3 D^3 vs t

Referencias

1. Minoru Doi, *Progress Mat. Sci.*, 40, 79-180, 1996.
2. J. Cahn, J. Hilliard, *Journal of Chemical Physics*, 28, 2, 258-267, 1958.
3. J. Cahn, J. Hilliard, *Journal of Chemical Physics*, 31, 3, 688-699, 1959.
4. J. Cahn, J. Hilliard, *Acta Metall.* 19, 151-161, 1971.
5. W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, W. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, 1986, 12, 381-453.
6. D. A. Porter, K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Second Edition, Chapman & Hall, 1992, cap5, 308-314.
7. Jian Hua Yao, K. R. Elder, Hong Guo, Martin Grant, *Phys. Rev. B*, 47, 21, 14110-14124, 1993.
8. Amitabha Chakrabarti, Raul Toral, James D. Gunton, *Phys. Rev. E*, 47, 5, 3025-3038, 1993.

Apéndice II

Función de estructura de aleaciones binarias

El problema de la evolución en el tiempo de la composición en una aleación binaria AB , cuando es enfriada a una temperatura debajo de la temperatura crítica de la campana de miscibilidad, ha sido investigado intensamente, debido su relevancia en nivel básico y práctico.

A alta temperatura no existe ninguna correlación en la composición del sistema en diferentes posiciones r , con lo cual la función de estructura del sistema, $S(k)$, la cual se obtiene experimentalmente mediante dispersión de neutrones, es esencialmente cero. Los valores de los campos de concentración, $n_A(r)$ y $n_B(r)$, corresponden a los valores medios n_A y n_B , independientes de r .

En temperaturas debajo de la T_c , existen gamas de concentraciones en los cuales el equilibrio del sistema consta de dos fases, una rica en A y la otra rica en B . En esta región del diagrama de fases existen correlaciones espaciales en las composiciones de A y B . Si se define $n(r) = (n_A(r) - n_B(r)) / (n_A + n_B)$, $n(r) \in [-1, 1]$. En la curva de coexistencia se tiene n_A y n_B , evidentemente. La función de estructura revelará la existencia de estas fases.

En el tiempo el sistema evolucionará hacia su estado de equilibrio de acuerdo a una cinética que ha sido descrita originalmente en trabajos de Lifshitz, Slyozov y Wagner, Hillert, Cahn y Hillard. Toda la teoría descansa en la asunción de cierta energía libre F del sistema, la cual es una adaptación de la energía libre empleada por Ginzburg y Landau¹ en su teoría de la superconductividad, el cual también es un fenómeno de temperatura crítica.

$$F = \int [f(r) - K(\nabla^2 n)^2] dr, \quad (\text{AII.1})$$

donde $f(r)$ representa la energía libre de la mezcla homogénea.

La teoría basada en (AII.1) en acuerdo con lo observado experimentalmente, muestra un crecimiento de fase de cierta longitud característica $l \approx t^{1/3}$ y una distribución de

precipitados que favorece el crecimiento de los de mayor tamaño, con lo cual se disminuye la energía de interfase matriz-precipitado (se asume fracción en volumen constante). Ciertamente la constante K en (AII.1) representa una energía o tensión superficial tal como aquella que se encuentra en la formación de burbujas de vapor en el seno de un líquido. El fenómeno descrito es lo que se conoce en la literatura y ya mencionado en otros lugares como crecimiento de Ostwald.

El siguiente cálculo consiste en una simulación montecarlo del crecimiento de una fase rica en un elemento en una aleación binaria AB . Una simulación montecarlo resulta adecuada dado que el problema de difusión de átomos de una región a otra del espacio es homólogo a un modelo de Ising, para el cual espines 1 o -1 representan átomos de la especie A o B . La diferencia con un Ising usual, reside en la circunstancia de que en un problema de difusión debe conservarse la cantidad de materia, es decir en lenguaje de espines, la magnetización debe permanecer constante a lo largo del tiempo montecarlo. Este requisito impone que un espin 1 , por ejemplo, sólo pueda intercambiarse con un espin vecino -1 ².

El hamiltoniano, que da la probabilidad con la que se recorre el espacio de fases, es el típico hamiltoniano de Ising^{3,4}:

$$H = -J \sum_{i,j} n_i n_j, \quad (\text{AII.2})$$

donde la suma es sobre primeros vecinos y $J > 0$ mide la intensidad de la interacción en unidades de kT .

Para el cálculo se empleó una malla bidimensional de 3600 espines, con condiciones de contorno periódicas. La concentración inicial es 0.5, es decir el valor medio $\bar{\eta} = 0$ y se investigaron distintas temperaturas.

Un comentario acerca del tiempo montecarlo es pertinente, ya que cuando se desea hacer una simulación que arroje como resultado una evolución temporal, lo usual es hacer dinámica molecular y no un cálculo montecarlo. Aquí reside otra diferencia con un montecarlo usual. En primer lugar, todos los promedios que se hacen en una *corrida*, en nuestro caso se llevan a cabo sobre diferentes *corridas*, con condiciones iniciales evidentemente diferentes. En segundo lugar se requiere adoptar un criterio acerca de que se

entiende por tiempo en cada simulación. El intercambio de espines vecinos de distinto signo que representa intercambiar un átomo A con otro B debe cumplir la conocida ley de difusión:

$$l^2 \approx Dt, \quad (\text{AII.3})$$

donde l es el camino libre medio y D el coeficiente de difusión. En un intercambio de primeros vecinos l debe ser del orden del parámetro de red a . Además en una malla dimensional se tiene 4 primeros vecinos con lo cual la unidad de tiempo de todas las simulaciones puede escribirse:

$$\alpha(T) = 4D(T)/a. \quad (\text{AII.4})$$

Además de lo anterior se requiere asumir cuántos intercambios de espines se dan simultáneamente en la unidad de tiempo en distintos sitios de la red. En todos los cálculos llevados a cabo se ha asumido que en la unidad de tiempo (AII.4) se dan 1800 intercambios de espines, es decir se mueve la mitad de los espines considerados, pero debe enfatizarse que esta elección es arbitraria y toda comparación posterior con resultados experimentales deberá partir de algún tipo de calibración del eje temporal.

La cantidad primaria a evaluar y sus promedios evaluados en diferentes *corridas* es la función de correlación atómica $g(r,t)$ definida en la forma usual:

$$g(r,t) = \left\langle \left(n(r',t) - \bar{n} \right) \left(n(r'+r,t) - \bar{n} \right) \right\rangle. \quad (\text{AII.5})$$

Como se señaló en otro lugar, uno observa la función de correlación “iluminando” el material con, por ejemplo neutrones, o sea aplica $\exp(i\omega t - kr)$, con lo cual transforma Fourier (AII.5) y obtiene la función de estructura $S(k,t)$:

$$S(k,t) = N^{-1} \sum e^{ikr} g(r,t), \quad (\text{AII.6})$$

con N el número de espines y k el vector de onda, que en una transformada discreta es:
 $k = 2\pi\mu / \sqrt{N}$, con $\mu=0,1,2,... \sqrt{N}$.

En realidad lo que se calcula es la función de estructura (AII.6) promediada circularmente es decir: $(2\pi / \sqrt{N})(\mu - 1/2) \leq |k| \leq (2\pi / \sqrt{N})(\mu + 1/2)$.

Un sistema como el investigado tendrá un *gap* de miscibilidad dentro del cual se halla una curva de equilibrio metaestable, la llamada espinodal, la cual puede obtenerse de los puntos de inflexión de la energía libre suponiendo solución regular (Fig. 1)

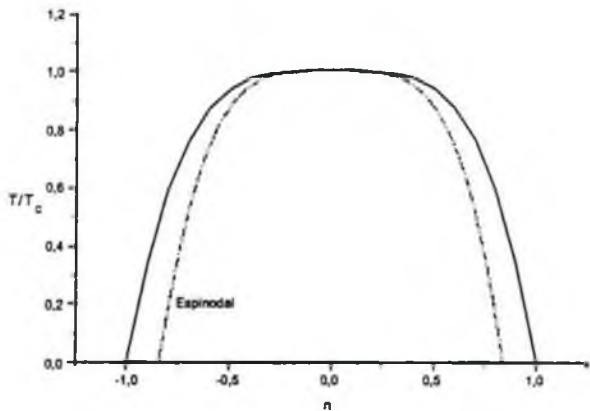


Fig. 1 Esquema del diagrama de fases de la aleación estudiada

La temperatura crítica indicada en la figura 1 es $T_c=2.27J/k_B$, de acuerdo con Onsager para un Ising bidimensional, o sea se tiene un $\beta_c=0.44$.

En las figuras siguientes se muestran resultados de simulaciones en dos temperaturas: $0,5\beta$ y $0,8\beta$, para los primeros instantes (Fig. 2) tras el enfriamiento dentro del *gap* de miscibilidad y para tiempos largos. Cada punto representa el promedio de 8 simulaciones independientes.

En la figura 4 se observa el instante inicial de la mezcla homogénea y el estado final fuertemente correlacionado tras 2×10^6 intercambios de espines a $\beta = 0,5$.

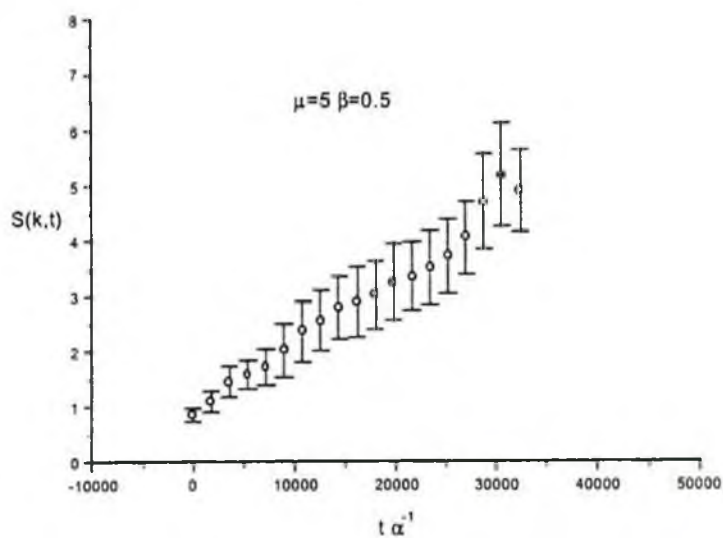


Fig. 2 Resultado de 8 simulaciones independientes de los primeros instantes tras el enfriamiento para $\beta=0.5$

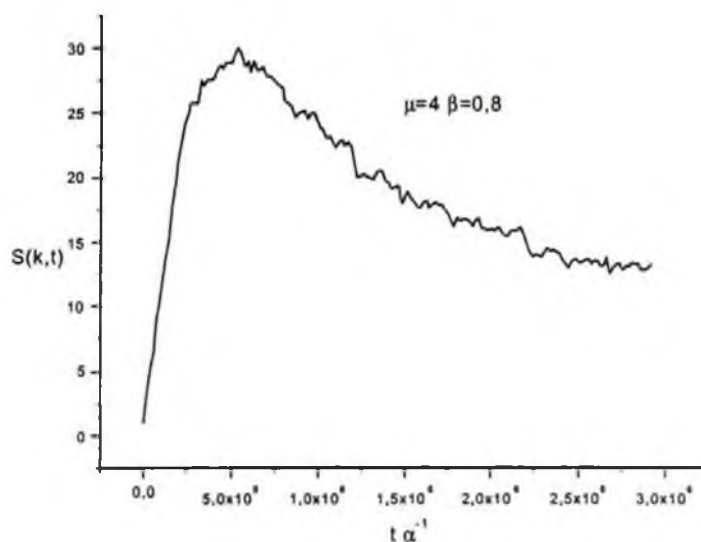


Fig. 3 Evolución de la función de estructura para $\beta=0.8$ y $\mu=4$

Se evidencia claramente la segregación de una fase rica en uno de los elementos, indistinta acerca de cual es este ya que habíamos partido de una mezcla con la misma cantidad de A y B .

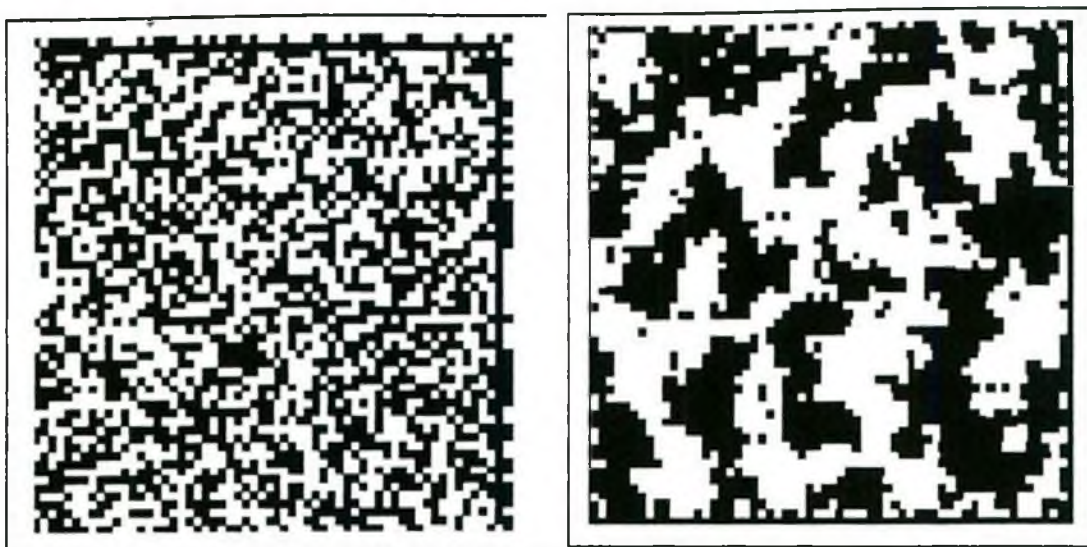


Fig. 4 Instante inicial y final de la evolución de la mezcla AB tras 2×10^6 intercambios. a $\beta=0.5$.

La segregación y expansión de las nuevas fases a lo largo del tiempo debe verse reflejada en la función de estructura a distintos tiempos. Es de esperar que las longitudes de onda λ del haz de neutrones cuyos valores están cercanos a los tamaños de los dominios de fase segregada contribuyan predominantemente a la función de estructura. Teniendo en cuenta que $k=2\pi/\lambda$, un crecimiento de fase segregada en el tiempo, es decir un incremento de la longitud de onda mayormente dispersada, será reflejado como un desplazamiento del máximo de la función de estructura hacia valores menores del vector k , lo cual puede observarse cualitativamente en las figuras 5 y 6.

La posibilidad de cuantificar el observado crecimiento de Ostwald requiere una malla de mayor tamaño para reducir la dispersión hallada. Por otra parte, y esto es algo que se observa claramente en (Fig. 4), se tiene *percolación* en la concentración estudiada lo cual hace difícil cualquier estimación de la evolución de cierta dimensión característica de la fase segregada. Un estudio más revelador implicará entonces el empleo de mallas de mayor número de espines y concentraciones iniciales cercanas a la zona rica en A o B según el diagrama de la figura 1.

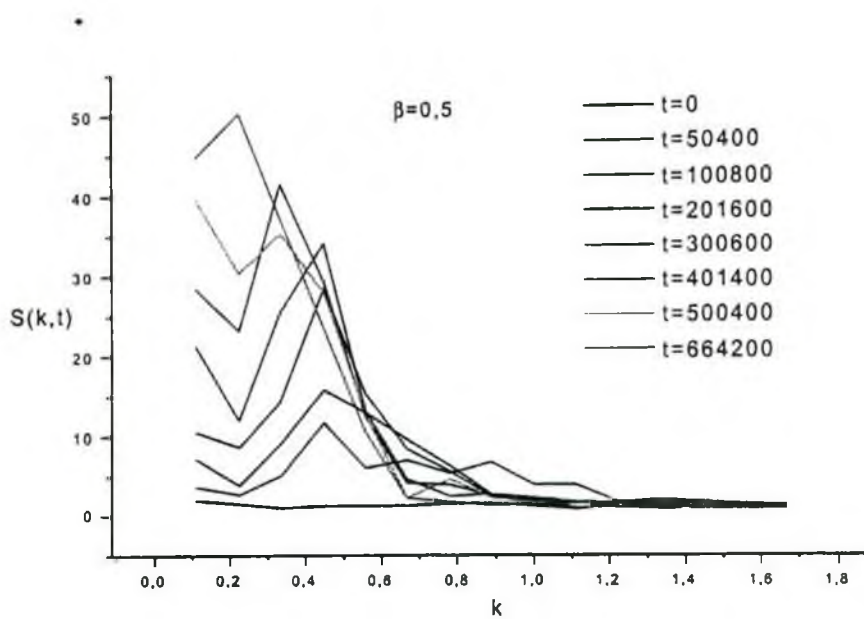


Fig. 5 Evolución de la función de estructura con k para distintos tiempos en $\beta=0.5$

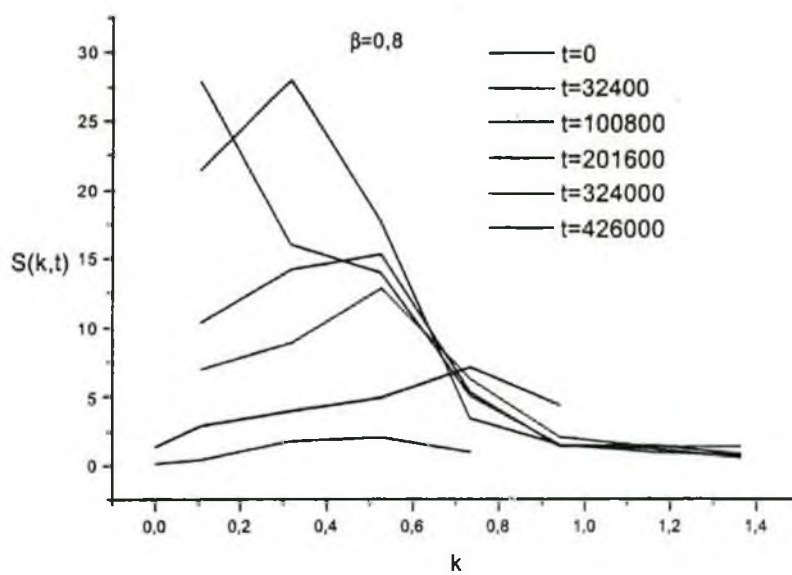


Fig. 6 Evolución de la función de estructura con k para distintos tiempos en $\beta=0.8$

Referencias

- ¹ Lifshitz y Pitaevskii,, *Física Estadística, Parte II*, Vol. 9, Reverté (1986).
- ² A. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz and M. A. Zendejas, Phys. Rev. B, **10**, 2, 535, (1974).
- ³ J. Marro, A. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz,. Phys. Rev. B, **12**, 6, 2000, (1975).
- ⁴ J. L. Lebowitz, J. Marro and M. H. Kalos, Acta. Met. **30** , 297, (1982)