

Caracterización de defectos y alteraciones nanoestructurales en la superaleación Nimonic 80A por medio de microscopía electrónica de transmisión

Characterization of defects and nanostructural alterations in the Nimonic 80A superalloy by using Transmission Electron Microscopy

Teodolito Guillén-Girón¹, José Luis León-Salazar²

*Fecha de recepción: 22 de mayo del 2015
Fecha de aprobación: 29 de agosto del 2015*

Guillén-Girón, T; León-Salazar, J. Caracterización de defectos y alteraciones nanoestructurales en la superaleación Nimonic 80A por medio de microscopía electrónica de transmisión. *Tecnología en Marcha*. Vol. 29, N° 1, Enero-Marzo. Pág 51-61.

1 Profesor Investigador. Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Correo electrónico tguillen@itcr.ac.cr
2 Profesor Investigador. Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Instituto Tecnológico de Costa Rica. Correo electrónico jlleon@itcr.ac.cr

Palabras clave

TEM; dislocaciones; precipitaciones; superaleación; fatiga.

Resumen

En este trabajo se analizaron probetas TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión, por sus siglas en inglés) de materiales usados en aplicaciones aeronáuticas. El principal objetivo de este proyecto fue estudiar los defectos intercrystalinos presentes en la superaleación Nimonic 80A luego de ser tratada térmicamente y posteriormente someter las probetas a esfuerzos cíclicos. Las probetas TEM fueron probadas previamente bajo fatiga de alta frecuencia (1 000 Hz y 20 000 Hz) en la Universidad de Siegen en Alemania, simulando las condiciones de trabajo de esta aleación en turbinas de avión o en otros tipo de aplicaciones aeronáuticas. Este tipo de esfuerzo mecánico genera muchas deformaciones y defectos nanométricos en este material, que se evidencian por medio de dislocaciones. Estos defectos solo se pueden observar empleando técnicas de microscopía muy potentes, como la TEM. Los resultados obtenidos del análisis TEM revelan precipitados característicos en la muestra de Nimonic 80A al ser sometida a tratamientos térmicos. Además, esta aleación evidencia la formación de dislocaciones producto de los esfuerzos mecánicos que sufrieron estas probetas. Finalmente, se logró evidenciar la influencia de las precipitaciones en el mecanismo de formación, agrupamiento y movimiento de las dislocaciones en la microestructura de las muestras utilizadas.

Keywords

TEM; dislocations; precipitations; superalloy, fatigue.

Abstract

In this work, TEM (Transmission Electron Microscope) samples of materials used in aeronautic applications were analyze. The main objective of this project was to study intercrystalline defects in Nimonic 80A superalloy after the heat treatment and fatigue testing of the samples. The samples were prepared for the TEM analysis in University of Siegen, Germany after they were test in very high cyclic loading conditions (1000 Hz y 20 000 Hz). These tests were performed because they simulate very closely the work conditions that these alloys must support in turbine and others aeronautic applications. The mechanical stresses generated in these kind of applications will develop many deformations and nanometric defects in this material. They are evidenced by the dislocations formation. The dislocations are possible to observe only by using very powerful microscopy technics such as Transmission Electron Microscope. The results obtained by the TEM analysis show that after the heat treatment, the samples developed very distinctive precipitations in the Nimonic 80A samples. Additionally, after the mechanical testing these samples shows the formation of representative kind of dislocations. Finally, this work shows the influence of the precipitations under the formations, stacking and movement of the dislocations in the microstructure of the tested samples.

Introducción

La superaleación Nimonic 80A posee complejos sistemas de fases que dificultan su deformabilidad plástica. Se encuentran fases con composiciones diversas, tales como: $Ni_3(Al,Ti)$, monocarburos y carburos precipitados en el borde de granos ricos en cromo (Cr) de la composición M23C6, todo esto presente en una matriz NiCr. Las mejores propiedades

mecánicas en estas aleaciones se obtienen con granos finos homogéneos (Bombac et al., 2008). Las aplicaciones incluyen ambientes altamente corrosivos a elevadas temperaturas, como turbinas de avión y reactores industriales. Algunas microestructuras encontradas en este tipo de aleación incluyen la dendrítica, la laminar y de fibras dispersas en una matriz continua que corresponden a las fases precipitadas (Murr et al., 2011). La deformación plástica y la posterior falla de materiales policristalinos se deben principalmente a la formación, acumulación y movimiento de las dislocaciones, que son defectos lineales cristalográficos, en sectores como los bordes de granos (Kolluri & Demkowicz, 2010). La caracterización de las dislocaciones y otros defectos microestructurales permiten entender las deformaciones plásticas de este tipo que ocurren en las aleaciones en condiciones variadas. Para poder observar las dislocaciones se necesitan microscopios muy potentes, como los microscopios electrónicos, entre ellos el TEM, ya que puede alcanzar una alta magnificación manteniendo una alta resolución de la imagen.

El entendimiento profundo de los defectos cristalinos ha sido fundamental en el avance de la metalurgia, sin embargo, las limitaciones tecnológicas han detenido su progreso por algún tiempo. Actualmente, se cuenta con tecnologías como el TEM para la obtención de imágenes a escala atómica, que les permiten a los científicos comprobar las teorías respectivas. Este conocimiento transferido a la industria es, y continuará siendo, un pilar del siglo XXI para la mejora de las propiedades de los materiales desde sus estructuras básicas, permitiendo superar obstáculos en la calidad de los productos y en las aplicaciones de los materiales.

En la técnica de TEM, un haz de electrones acelerados debido a un campo eléctrico aplicado incide sobre la muestra e interactúa con los átomos presentes en el material. En esta técnica se utilizan voltajes de 100 a 400 kV para acelerar los electrones. El diámetro y la forma transversal del haz se manipulan por medio de campos magnéticos, los lentes y aperturas del microscopio. Los electrones se comportan como partículas y como ondas en su interacción con la materia. La interacción de los electrones con la muestra es interpretada por medio de la recepción de las señales en pantallas y sistemas electrónicos. Estas señales permiten conocer la morfología, estructura y la composición del material estudiado. La resolución del microscopio es controlada por medio de la manipulación de la longitud de onda de los electrones, que gracias a la constante de Planck se relaciona con el momentum de la partícula, lo que es inversamente proporcional a la diferencia de potencial aplicado en el equipo (Williams & Carter, 2009).

En el TEM, las señales que se utilizan son las que atraviesan la muestra y experimentan dispersión por la interacción del electrón con las nubes electrónicas y los núcleos de los átomos. El ángulo y la energía del electrón dispersado se analizan para generar las imágenes y los patrones de difracción; también se examinan los rayos-X emitidos para proveer el análisis y mapeo elemental que se obtienen del TEM. Si la muestra es muy gruesa, los electrones no pueden atravesarla y únicamente se obtendrán señales de electrones retrodispersados (backscattered), que no son de utilidad en TEM. Para poder asumir que el electrón está transmitiendo información de un átomo específico, es preciso asegurar que ocurra un único evento de dispersión, lo que se logra colocando una muestra lo suficientemente delgada para evitar múltiple eventos de dispersión. La ocurrencia de múltiples eventos de dispersión hace que sea más difícil interpretar la señal. La probabilidad de que ocurra un único evento de dispersión es directamente proporcional al voltaje aplicado e inversamente proporcional al peso atómico del material estudiado. Por ejemplo, si se analiza un aluminio con una energía de los electrones de 100 kV, se pueden estudiar espesores de hasta 1 mm, mientras que si fuera un acero se puede llegar hasta 200 nm. Sin embargo, para obtener mejores resultados en el TEM se recomienda usar espesores menores a 50 nm, aunque pueden ser de hasta 100 nm. Al analizar espesores más gruesos, será necesario aumentar el voltaje de trabajo, pero se corre el riesgo de dañar el material por efecto del haz de electrones (Williams & Carter, 2009).

Materiales y Metodología

Análisis por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión

Muestras ensayadas a fatiga de alta frecuencia

La probetas de Nimonic 80A se prepararon siguiendo las especificaciones técnicas desarrolladas en el trabajo de Stöcker (2013) para poder analizarlas bajo cargas de fatiga de alta frecuencia que se realizaron por medio de la máquina MTS 810 (Figura 1).

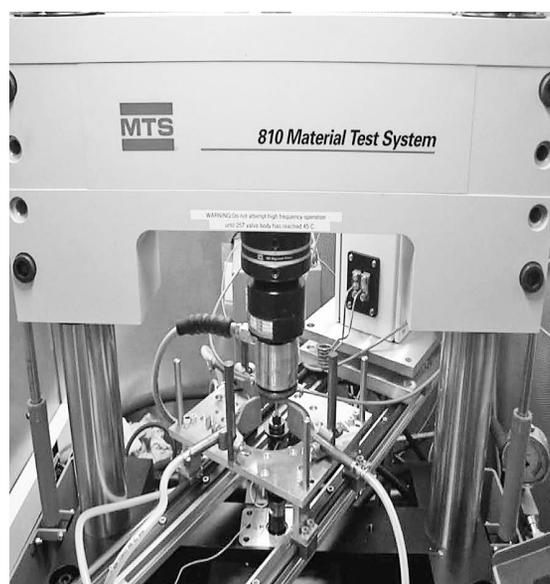


Figura 1. Máquina de ensayos de fatiga MTS 810 (Stöcker, 2013).

Esta máquina se utilizó con la finalidad de crear dislocaciones a partir de la deformación plástica en las probetas, por medio del ensayo de fatiga. Las dimensiones de las probetas usadas para los ensayos de fatiga se pueden observar en la Figura 2.

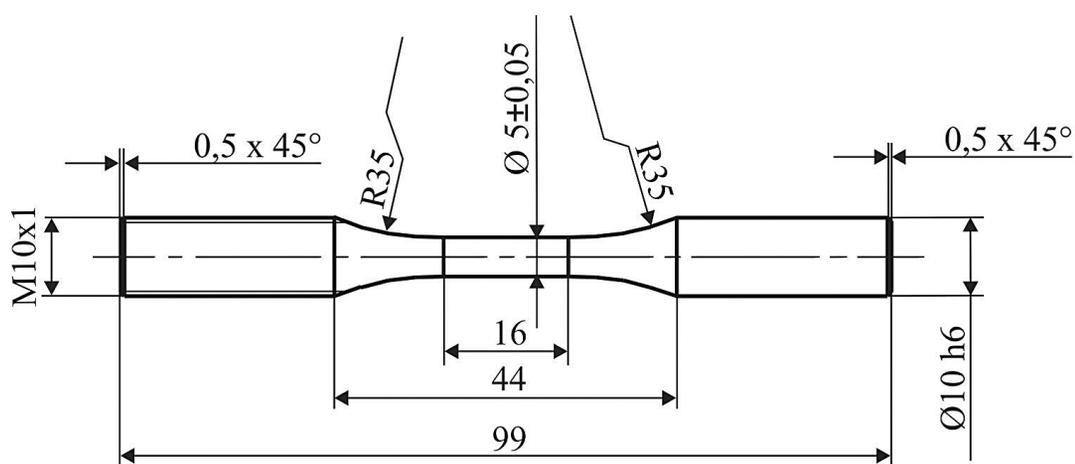


Figura 2. Dimensiones de las probetas probadas bajo fatiga de alta frecuencia (Stöcker, 2013).

Una vez que se probaron las probetas bajo cargas de fatiga de alta frecuencia hasta la falla, se cortaron en láminas delgadas cerca de la zona de falla. La zona de falla se presentó generalmente en el centro de la probeta. Las láminas de 0.25 mm se prepararon con una cortadora de diamante. Luego se troquelaron para obtener discos de 3 mm de diámetro y ser preparadas por medio de pulido electrolítico (A/S, Struers, 2010). Estas muestras se enviaron a Costa Rica para su estudio en el TEM.

Tratamiento térmico

Las probetas de Nimonic 80A se trataron térmicamente para mejorar sus propiedades mecánicas ante la fatiga. El tratamiento térmico aplicado fue de envejecimiento térmico tipo “peak-aged”. Este tratamiento consistió en calentar las muestras en un horno hasta 800°C y mantenerlas en estas condiciones por periodos de 7 horas, 50 horas, 100 horas y 299 horas. Posteriormente, las muestras se enfriaron lentamente con el horno.

Luego de estos tratamientos de envejecimiento, se probaron algunas probetas por medio de fatiga de alta frecuencia, tal y como se describió anteriormente. Luego, se cortaron en láminas delgadas cerca de la zona de falla. En general, esta falla se presentó en la parte central de la probeta. Las láminas se prepararon con cortadas de diamante en espesores de aproximadamente 1 mm. Estas láminas fueron troqueladas, obteniéndose discos de 3 mm de diámetro que posteriormente se prepararon por medio de pulido electrolítico (A/S, Struers, 2010). Las muestras preparadas por este medio se enviaron a Costa Rica para su estudio en el TEM. La Figura 3 muestra una de las probetas analizadas en el TEM al final del proceso de elaboración.

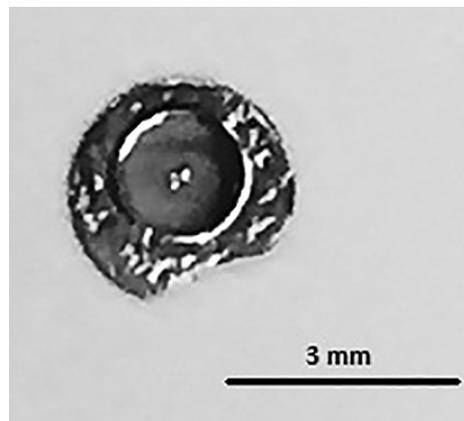


Figura 3. Probeta TEM de Nimonic 80A al final del proceso de preparación.

Previamente a la observación de las probetas preparadas en el TEM, se debió realizar un baño ultrasónico para limpiar la muestra y remover los restos del proceso de elaboración de las probetas.

Análisis TEM en el TEC

El análisis TEM se realizó en un equipo JEOL, modelo JEM-2100, ubicado en el Laboratorio Institucional de Microscopía del Instituto Tecnológico de Costa Rica (TEC) (Figura 4).

La potencia de trabajo del TEM durante el análisis fue de 200 kV bajo condiciones de alto vacío. El cátodo de trabajo fue de LaB6 y se empleó un posicionamiento simple de las probetas durante todo el análisis realizado.



Figura 4. Microscopio de Transmisión Electrónica JEOL JEM-2100.

Resultados y Discusión

Análisis nanométrico de las probetas TEM

La Figura 5 muestra el área estudiada dentro de las probetas TEM. En esta imagen se puede apreciar que el diámetro que se puede analizar por medio de TEM es inferior a los 50 μm . Esto se debe al tipo de preparación de las muestras. Como se explicó anteriormente, las probetas conllevan un desbaste por pulido electrolítico que comienza en el centro de la probeta y produce un hueco. Esto quiere decir que el desbaste se da del centro hacia las paredes de la probeta circular, siendo las secciones más delgadas aquellas más cercanas al hueco central. Esto es importante, porque para que se dé la transmisión de electrones a través de una muestra metálica, los espesores deben ser muy delgados, generalmente menores de 100 nm (Zimmermann, 2013). Esto debe tomarse en cuenta, ya que los defectos o alteraciones nanométricas que se presenten en el material deben estar en este rango de distancia.

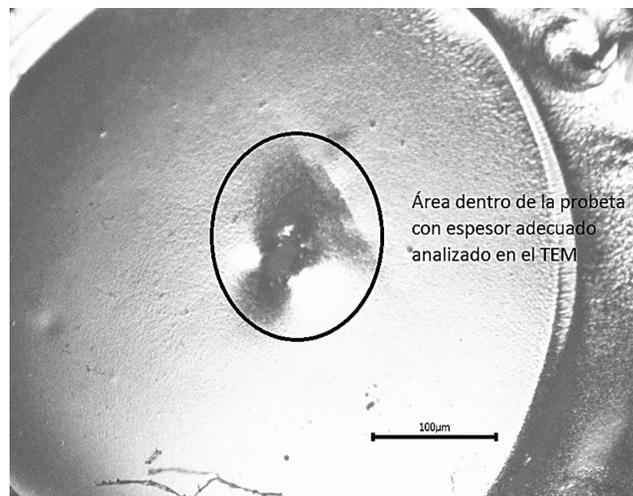


Figura 5. Micrografía de probeta TEM preparada en Siegen, Alemania.

En este trabajo se observó que la preparación de las probetas TEM requiere mucha pericia y equipos avanzados, debido a lo que se discutió anteriormente. Por eso, una gran parte del éxito en el análisis y la calidad de imagen TEM se debe a la preparación de las probetas.

Los resultados de las probetas estudiadas en el TEM se presentan en este trabajo de la siguiente manera: primero, las muestras sin ningún tratamiento térmico ni deformación por fatiga; después, los resultados de las muestras con tratamientos térmicos; seguidamente, se describen los resultados de las probetas con deformación mecánica por medio de fatiga de alta frecuencia y, por último, se dan a conocer los resultados de las probetas con tratamientos térmicos y luego deformadas mecánicamente por medio de fatiga de alta frecuencia.

Nimonic 80A sin tratamiento ni deformación mecánica

La Figura 6 muestra la nanoestructura de la muestra de Nimonic 80A. En ella se logra identificar una estructura libre de cualquier deformación de la microestructura. Las líneas que se logran identificar corresponden a los bordes de granos.

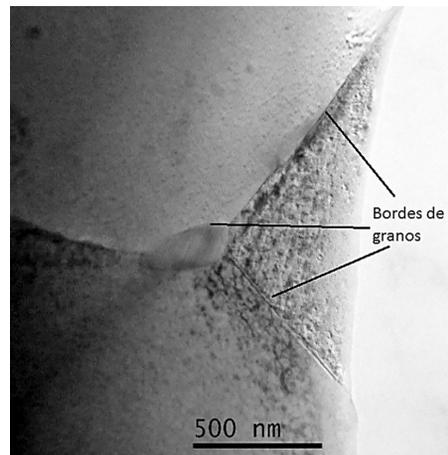


Figura 6. Nanoestructura de Nimonic 80A sin tratamiento térmico ni deformación mecánica.

Un aspecto interesante en la Figura 6 es el hecho de que se logren identificar diferentes granos en distintas posiciones volumétricas. Hay que recordar que los granos en un metal no son geometrías planas sino volumétricas (González, 2009). Esto significa que el corte realizado en esta probeta se hizo de manera que pudiera conservar la evidencia de los granos sin deformarlos durante el proceso.

Las estructuras de los materiales analizados en estado “de recepción” (sin ningún tratamiento térmico o deformación mecánica) son un gran apoyo en la identificación de los resultados obtenidos en las otras probetas. Esto se debe a que brindan una base de comparación y así se pueden observar más claramente los cambios sufridos por este material luego de los tratamientos térmicos y la deformación mecánica aplicada.

Nimonic 80A después de varios procesos de envejecimiento

La Figura 7 muestra la aleación Nimonic 80A después de un envejecimiento peak-aged a 800°C aplicado por 7 horas (a), 50 horas (b), 100 horas (c) y 299 horas (d). En las nanografías se puede apreciar que, luego del envejecimiento, aparecen precipitaciones de diferentes formas, que aumentan, variando la cantidad de estas en las muestras en función del tiempo de permanencia.

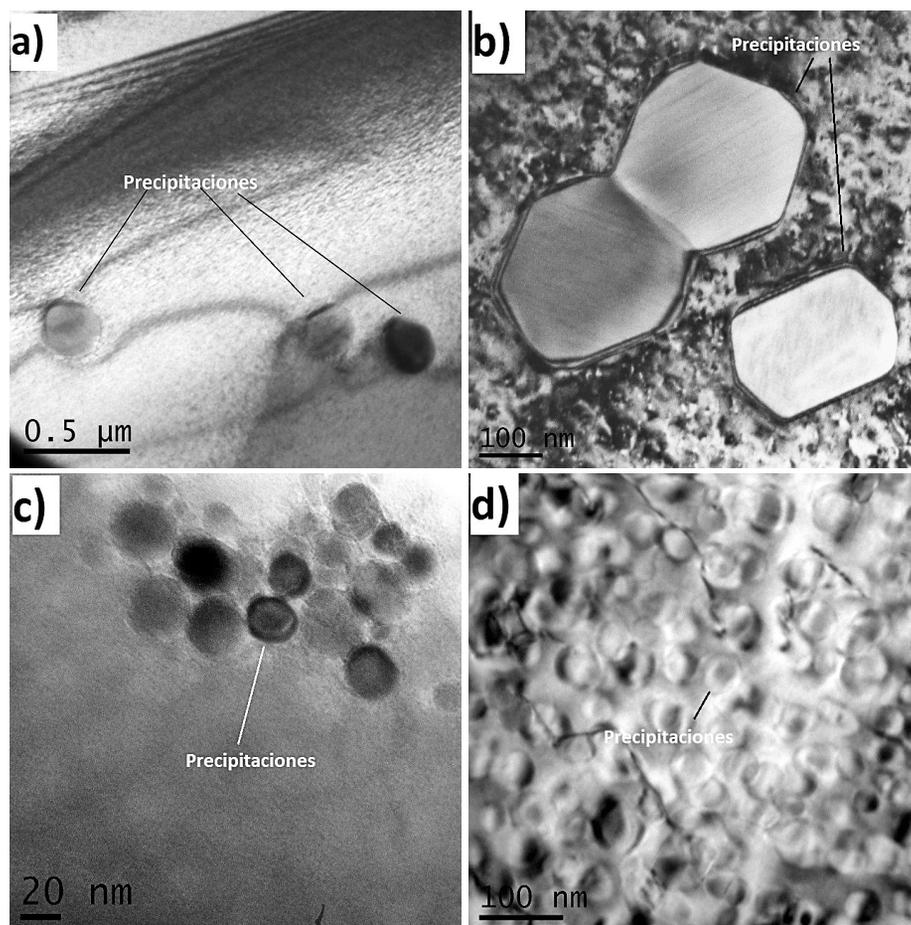


Figura 7. Nimonic 80A envejecido por peak-aged a 800°C por: a) 7 horas, b) 50 horas, c) 100 horas, d) 299 horas.

La morfología más común de las precipitaciones encontradas son las correspondientes a los llamados anillos de Orowan, formados por los mecanismos de Orowan (Reppich et al., 1982). Estos anillos se encontraron en las probetas envejecidas a 7, 100 y 299 horas. La probeta envejecida a 50 horas presenta una excepción, al evidenciarse la formación de precipitaciones con una morfología más equidistante y regular.

Otro aspecto importante de destacar es que la densidad de precipitaciones por unidad de área aumenta conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento, así como también el tamaño unitario de cada precipitación.

Las precipitaciones y su densidad en una microestructura influirán en la dureza y resistencia de la aleación envejecida (Reppich et al., 1982). Por lo tanto, en este proyecto se buscó poder influir en la resistencia a la fatiga de la aleación Nimonic 80A por medio de la creación de precipitaciones en su microestructura. Esto tuvo que ser revisado y analizado tomando en cuenta el mecanismo de deformación mecánica que se obtuvo durante los ensayos de fatiga. Con esta información, y analizando el mecanismo de formación de precipitaciones obtenidas durante el envejecimiento, se busca conocer la influencia de las precipitaciones sobre la deformación mecánica sufrida en la aleación.

Nimonic 80A después de la deformación mecánica por medio de fatiga

Las probetas de Nimonic 80A sometidas a cargas de fatiga de alta frecuencia (dinámicas) evidencian la formación de dislocaciones (ver Fig. 8). Por medio del ensayo de fatiga se produce

una deformación plástica en la probeta, que es lo que genera las dislocaciones. Las probetas analizadas muestran básicamente dos tipos de dislocaciones: las que se presentan en la Figura 8a y que evidencian una mezcla de dislocaciones de deslizamiento aleatorias y distribuidas por todo un plano cristalográfico; y las de la Figura 8b, que corresponden a dislocaciones de bandas (*slip-band*). Estas últimas son más ordenadas y siguen un patrón definido por los planos cristalográficos en los cuales se forman.

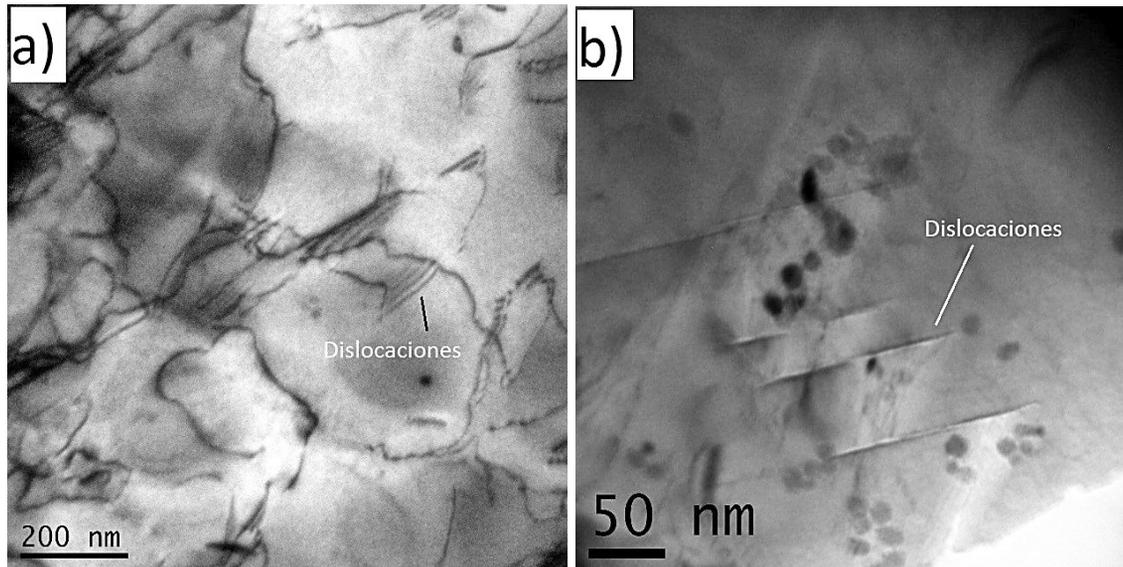


Figura 8. Nimonic 80A luego de aplicar deformación mecánica por medio de fatiga de alta frecuencia: a) dislocaciones de deslizamiento aleatorias, b) *slip-bands*.

Nimonic 80A con envejecimientos y deformación mecánica por medio de fatiga

La Figura 9 muestra los resultados de las probetas de Nimonic 80A tratadas térmicamente por medio de envejecimiento peak-aged y luego de probarlas por medio de fatiga de alta frecuencia. El mecanismo predominante de formación de dislocaciones es el *slip-bands* y esto se puede apreciar en todas las probetas analizadas. En la Figura 9a se observa como estas bandas de dislocaciones se mueven hasta llegar al borde de grano y se acumulan “apilándose”, siguiendo la dirección en la que se aplicó la carga y la dirección del plano cristalográfico que define el grano en donde se encuentran estas dislocaciones. En la Figura 9b se observa que la densidad de dislocaciones no es tan alta como en la probeta con envejecimiento de solo 7 horas. Esto puede deberse a que la carga y el tiempo de deformación fueron probablemente menores que en la Figura 9a. Las figuras 9c y 9d muestran que las precipitaciones que se encontraron dentro de las nanoestructuras interfieren dentro de la “ruta” de movimiento de las dislocaciones.

En forma general, en este estudio se encontró que las precipitaciones afectan la trayectoria del movimiento de las dislocaciones en los diferentes planos cristalinos, provocando una distorsión en el movimiento de la microestructura. La Figura 9 muestra el efecto de las precipitaciones en el movimiento de las dislocaciones en un plano cristalográfico determinado, que está presente en un grano de la aleación Nimonic 80A.

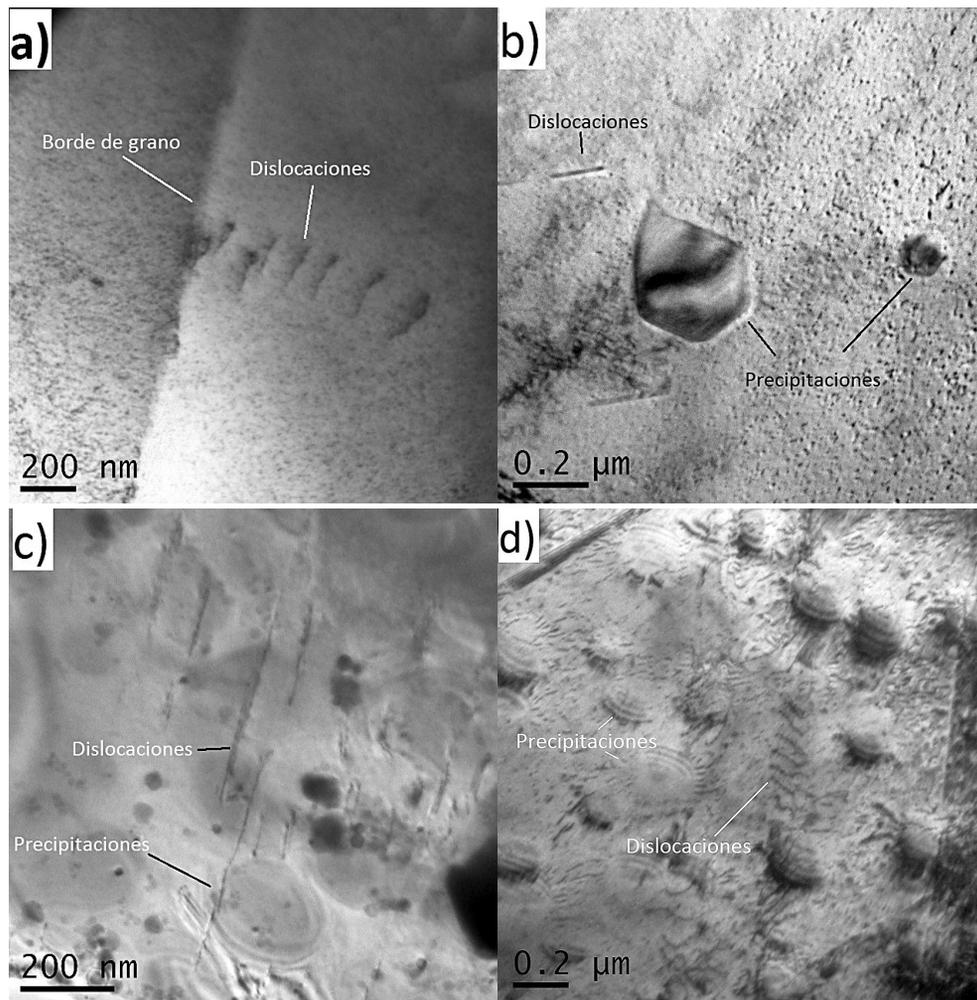


Figura 9. Nimonic 80A envejecido por peak-aged a 800°C por medio de fatiga de alta frecuencia por: a) 7 horas, b) 50 horas, c) 100 horas, d) 299 horas y luego de aplicar deformación mecánica.

Conclusiones

El Microscopio de Transmisión Electrónica JEOL JEM-2100 del TEC permite la identificación de defectos y alteraciones nanoestructurales en materiales probados por medio de deformaciones mecánicas. La calidad de la imagen y la versatilidad de este equipo son muy altas y el proyecto que se llevó a cabo y cuyos resultados se presentan aquí constituye un paso importante para efectuar investigaciones aplicadas de alto nivel en Costa Rica. Las muestras probadas mecánicamente y preparadas en Alemania para su observación en el TEM del TEC mostraron resultados técnicos muy interesantes. Se logró determinar un patrón de crecimiento y aumento en la cantidad de precipitaciones con respecto al incremento del tiempo de envejecimiento de las probetas de Nimonic 80A. Después de los ensayos mecánicos, las probetas mostraron como las dislocaciones afectan las nanoestructuras, lo que conlleva alteraciones de las macropropiedades de estos materiales. Las probetas tratadas en un inicio térmicamente y luego deformadas mecánicamente presentan una evidencia de la influencia positiva de las precipitaciones en el mecanismo de formación, crecimiento y movimiento de las dislocaciones en la microestructura de los materiales estudiados en este proyecto.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión del TEC, a través del proyecto 5401-1490-2101. Asimismo, al Dr. Stoecker y la Universidad de Siegen, por la cooperación y el envío de las probetas TEM.

Se agradece en especial al Ing. Luis Fernando Alvarado Marchena, por su tiempo y dedicación para la operación del TEM.

Bibliografía

- A/S, Struers. Tenupol-5. (2010). *Automatic electrolytic thinning of specimens for transmission electron microscopy*. Obtenido de www.struers.com
- Bombac, D., Fazarinc, M., Kugler, G. & Spajic, S. (2008). Microstructure development of Nimonic 80A superalloy during hot deformation. *RMZ-Materials and Gioenvironment*, 55(3), 319-328.
- González, V.Á.G. (2009). *Geometría de Cristales en la Cinética de Cristalización o Solidificación*. México: Academia de Ingeniería.
- Kolluri, K. & Demkowicz, M.J. (2010). Dislocation mechanism of interface point defect migration. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(19).
- Murr, L.E., Martinez, E., Gaytan, S.M., Ramirez, D.a., MacHado, B.I., Shindo, P.W. & Wicker, R.B. (2011). Microstructural architecture, microstructures, and mechanical properties for a nickel-base superalloy fabricated by electron beam melting. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 42(11), 3491-3508.
- Reppich, B., Schepp, P., & Wehner, G. (1982). Some new aspects concerning particle hardening mechanisms in γ' precipitating nickel-base alloys-II. Experiments. *Acta Metallurgica*.
- Stoecker, C. (2013). *Einfluss des Versetzungsgleitverhaltens und der Vorgeschichteabhängigkeit auf das Ermüdungsverhalten von Nickelbasis-Superlegierungen im VHCF-Bereich*. (L. für M. und Werkstoffprüfung, Ed.). Siegen, Germany: Siegener werkstoffkundliche Berichte.
- Williams, D.B. & Carter, C.B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. *Materials Science*. Vols. V1-V4.
- Zimmermann, M., Stoecker, C. & Christ, H.J. (2013). High temperature fatigue of nickel-based superalloys during high frequency testing. *Procedia Engineering*, 55, 645-649.