



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES**

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES

**“MODIFICACIÓN DE LA ALEACIÓN INCONEL® 625 MEDIANTE
ADICIONES DE RUTENIO, BORO Y ZIRCONIO”**

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

PRESENTA:

Ing. LUIS ALBERTO HERNÁNDEZ RAMÓN

ASESOR:

Dr. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE

MORELIA MICHOACÁN, FEBRERO DE 2019



AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por haberme brindado la oportunidad de estudiar un posgrado.

Al departamento de fundición por permitirme trabajar en sus espacios, así como facilitarme el material necesario necesario para la realización de este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por brindarme el apoyo económico para llevar a cabo mis estudios de posgrado.

Un agradecimiento especial al Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde por sus enseñanzas y asesoramiento, pero sobre todo; por darme la oportunidad de conocer el mundo de la fundición.

Agradezco al Dr. Alberto Ruiz Marines, Dr. Ignacio Mejía Granados y Dr. Jorge Alejandro Verduzco por sus recomendaciones y tomarse el tiempo en la revisión de este proyecto.

Agradezco al Dr. Marco Antonio Espinoza Medina, por permitirme utilizar el equipo preciso para los ensayos de corrosión, así como por sus acertados consejos.

Un agradecimiento especial a Diana Laura Ramón Elizondo, mi madre; por su inagotable paciencia, incondicional apoyo y también por creer en mí todo el tiempo.

Un agradecimiento especial a José Luis Hernández Mendoza, mi padre; quien ha sido el ingeniero que más he admirado y que con sus sabios consejos ha formado a la persona que hoy por hoy soy.

Un agradecimiento especial a mi novia María Inés Castillo Hernández por su incondicional amor y apoyo a lo largo de mi desarrollo personal y profesional.

A mis hermanas: Janet Karina Hernández Ramón, Evelyn Alicia Hernández Ramón y Diana Laura Hernández Ramón, por permitirme pasar un poco de tiempo a su lado durante aquellos momentos de incertidumbre y desencanto.

*“El buen metalurgista es aprendiz de todo
y maestro de algo”*

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hipótesis.....	4
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Justificación.....	5
CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	8
2.1 Historia de las súper-aleaciones.....	8
2.2 Súper-aleaciones base níquel.....	9
2.3 Metalurgia de las súper-aleaciones.....	10
2.4 Composición química de las súper-aleaciones.....	11
2.5 Influencia de los elementos de aleación en las súper-aleaciones.....	12
2.6 Influencia del rutenio en las súper-aleaciones.....	13
2.7 Influencia del boro y zirconio en las súper-aleaciones.....	15
2.8 Procesos de manufactura de las súper-aleaciones.....	16
2.9 Aleación INCONEL® 625.....	16
2.10 Fases en las súper-aleaciones base níquel.....	17
2.10.1 Matriz γ (Gamma).....	18
2.10.2 Fase γ' (Gamma prima).....	19
2.10.3 Fase γ'' (Gamma bi-prima).....	21
2.11 Carburos en las súper-aleaciones base níquel.....	21
2.11.1 Carburo tipo MC.....	22
2.11.2 Carburo tipo $M_{23}C_6$	24
2.11.3 Carburo tipo M_6C	26
2.12 Fases no deseables y menores en súper-aleaciones base níquel.....	27
2.12.1 Nitruros y carbonitruros.....	27
2.12.2 Fases TCP's.....	28
2.12.3 Fases de Laves.....	29

2.12.4	<i>Fase δ</i>	30
2.12.5	<i>Fase σ</i>	31
2.13	Segregación en las súper-aleaciones base níquel y coeficiente de segregación k.	32
2.14	Desempeño a la corrosión de las aleaciones base níquel.	33
2.14.1	<i>Corrosión uniforme o generalizada.</i>	33
2.14.2	<i>Corrosión por picadura.</i>	34
2.14.3	<i>Corrosión intergranular o sensibilización.</i>	35
2.15	Revisión bibliográfica relacionada la corrosión de súper-aleaciones base níquel. .	36
2.16	Revisión bibliográfica relacionada a la mejora de las propiedades mecánicas de las súper-aleaciones base níquel.	39
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL		43
3.1	Cálculo de carga.	44
3.2	Fundición.	47
3.3	Seccionamiento de lingotes.	49
3.4	Análisis de composición química.	50
3.5	Simulación de propiedades mediante software.	51
3.6	Tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado.	52
3.7	Tratamiento termo-mecánico.	53
3.8	Tratamiento térmico de envejecido.	55
3.9	Caracterización micro-estructural.	56
3.9.1	<i>Preparación metalográfica de las muestras.</i>	56
3.9.2	<i>Ataque químico.</i>	57
3.9.3	<i>Microscopía óptica.</i>	57
3.9.4	<i>Microscopía electrónica de barrido.</i>	58
3.9.5	<i>Microscopía electrónica de transmisión.</i>	59
3.9.6	<i>Análisis de dureza.</i>	59
3.10	Cuantificación del grado de segregación.	60
3.11	Cuantificación de micro-porosidades.	60
3.12	Ensayos de corrosión.	61
3.12.1	<i>Desarrollo de fluido geotérmico simulado.</i>	61

3.12.2	<i>Prueba de corrosión electroquímica potenciodinámica</i>	62
3.12.3	<i>Pendientes de Tafel y velocidad de corrosión</i>	63
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		66
4.1	Resultados de composición química	66
4.2	Propiedades de las aleaciones	67
4.3	Composición química de las fases formadas durante el proceso de solidificación	67
4.4	Formación de fases durante el proceso de solidificación	70
4.5	Diagramas de transformación isotérmica	70
4.6	Resultados de simulación del proceso de fundición	72
4.7	Simulación del proceso de solidificación	72
4.8	Tiempo de solidificación	72
4.9	Perfiles de enfriamiento en el lingote	73
4.10	Resultados de las aleaciones en condición de colada	74
4.10.1	<i>Análisis micro-estructural mediante microcopia óptica</i>	74
4.10.2	<i>Análisis micro-estructural mediante microcopia electrónica de barrido</i>	78
4.10.3	<i>Grado de segregación (k)</i>	84
4.10.4	<i>Grado de micro-porosidad</i>	86
4.10.5	<i>Dureza de aleaciones bajo condición de colada</i>	89
4.11	Resultados de las aleaciones de homogeneizado/solubilizado	90
4.12	Resultados de las aleaciones sometidas a tratamiento termo-mecánico	91
4.12.1	<i>Análisis micro-estructural mediante microcopia óptica en las aleaciones laminadas</i>	92
4.12.2	<i>Análisis micro-estructural mediante microcopia electrónica de barrido en las aleaciones laminadas</i>	94
4.12.3	<i>Análisis de dureza de las aleaciones laminadas</i>	97
4.13	Resultados de las aleaciones sometidas a tratamiento térmico de envejecido	98
4.13.1	<i>Análisis micro-estructural mediante microcopia óptica en las aleaciones tratadas por envejecido</i>	98
4.13.2	<i>Análisis micro-estructural mediante microcopia electrónica de barrido en las aleaciones tratadas por envejecido</i>	100
4.13.3	<i>Análisis de dureza de las aleaciones tratadas térmicamente por envejecido</i>	103

4.14	Análisis micro-estructural mediante microscopia electrónica de transmisión de las aleaciones tratadas por envejecido.....	105
4.15	Resultados de corrosión.....	108
4.15.1	<i>Resultados de corrosión de aleaciones bajo condición de colada.....</i>	109
4.15.2	<i>Resultados de corrosión de aleaciones bajo condición tratamiento térmico de envejecido.....</i>	111
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES		114
CAPÍTULO VII. REFERENCIAS		116

ÍNDICE DE FIGURAS.

CAPITULO II:

Figura 2.1 Elementos químicos utilizados en las súper-aleaciones base níquel (Ni) y su efecto.....	11
Figura 2.2 Elementos típicos en la constitución de las súper-aleaciones.....	12
Figura 2.3 Distribución de la fase γ' en tres aleaciones con diferente contenido de rutenio: a) 3%Ru; b) 1.5% Ru; c) 0%Ru.....	14
Figura 2.4 Boruros precipitados en la interface γ/γ' observado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	15
Figura 2.5 Microestructura de la aleación INCONEL [®] 625.....	17
Figura 2.6 Estructura cristalina FCC de la matriz γ	19
Figura 2.7 Diagrama de fases Ni-Al-Ti.....	20
Figura 2.8 Estructura cristalina FCC de la fase γ' gamma prima.....	20
Figura 2.9 Estructura cristalina BCT de la fase γ'' gamma doble prima.....	21
Figura 2.10 Carburos tipo MC en la aleación INCONEL 700 en condición de forja y tratamiento térmico.....	23
Figura 2.11 Carburos tipo MC interconectados en las regiones interdendíticas.....	24
Figura 2.12 Aleación Udimet 710 presenta carburos tipo $M_{23}C_6$ en forma de partículas discretas precipitadas en el límite de grano. En el seno del grano se forman las fases γ' y carburos del tipo MC.....	25
Figura 2.13 Tres tipos de morfologías del carburo M_6C : a) Partículas discretas en una aleación Waspalloy con 7% Mo; b) Fase irregular en una aleación monocristalina Mar-M200; c) Carburos precipitados en el límite de grano de la aleación Waspalloy con 7% Mo.....	26

Figura 2.14 Carbonitruro en la aleación INCONEL 718, mostrando un centro oscuro formado por TiC (nucleante), rodeado por una fase facetada de TiN color blanco.....	28
Figura 2.15 Fases TCP's presentes en la aleación base níquel Astra 1-20 recocida por 50 h a 1050°C. Nótese el crecimiento de la fase σ a partir de la fase carburo.....	29
Figura 2.16 Formación de fases Laves con morfología eutéctica en una súper-aleación K4169..	30
Figura 2.17 Formación de fase δ (Ni_3Nb) en una aleación INCONEL 625 bajo condiciones de colada.	30
Figura 2.18 Morfología de listón, placa y aguja de la fase σ	32
Figura 2.19 Crecimiento dendrítico y fenómeno de segregación durante el proceso de solidificación.....	32
Figura 2.20 Corrosión uniforme en aleaciones.....	34
Figura 2.21 a) Esquema del fenómeno de picadura a través de una capa pasiva. b) Imagen MEB de una picadura formada en acero inoxidable AISI 304.....	35
Figura 2.22 Representación esquemática de la precipitación del carburo de cromo $M_{23}C_6$ en el límite de grano y su efecto en el grado de sensibilización.	36
Figura 2.23 a) Ganancia de peso en probetas con 100% Na_2SO_4 , b) ganancia de probetas con 75% Na_2SO_4 + 25% $NaCl$ y 60% Na_2SO_4	37
Figura 2.24 Velocidad de corrosión en aleaciones base níquel con y sin niobio a 800°C durante 20 horas en baño de sales fundidas 75% Na_2SO_4 -25% $NaCl$	39
Figura 2.25 Diagrama TTP para súper-aleación base níquel 625.....	40
Figura 2.26 Distribución de nitruros metálicos (MN) en aleación Hynes 282 en condición <i>as-cast</i>	42

CAPITULO III:

Figura 3.1 Diagrama de flujo de procedimiento experimental.....	43
--	----

Figura 3.2 Partes del horno de inducción al vacío (VIM) CONSARC: a) Exterior, b) Interior...	47
Figura 3.3 Historial del proceso de fundición bajo condiciones de vacío.....	48
Figura 3.4 Molde metálico y aleación colada (Casting).....	49
Figura 3.5 Esquema del Seccionamiento de los lingotes obtenido a partir del proceso de fundición.....	50
Figura 3.6 Diagrama TTT para aleación INCONEL 625 simulado mediante software.....	51
Figura 3.7 Ciclo de tratamiento térmico de homogeneización / solubilización.....	52
Figura 3.8 Proceso de laminación en caliente.....	54
Figura 3.9 Ciclo de calentamiento y de tratamiento termo-mecánico.....	54
Figura 3.10 Ciclo de tratamiento térmico de envejecido aplicado a la aleación INCONEL 625 de composición base y experimental.....	55
Figura 3.11 Microscopio electrónico de barrido y detector EDS.....	58
Figura 3.12 (a) Durómetro NANOVI [®] . (b) Distribución de indentaciones aplicadas.....	59
Figura 3.13 Postensiotato GillAC.....	62
Figura 3.14 Electrodo de referencia Calomel.....	62
Figura 3.15 Esquema de celda electroquímica.....	63
Figura 3.16 Curvas de polarización.....	64
Figura 3.17 Pendientes de Tafel en curvas de polarización.....	64
Figura 3.11 Parámetros del proceso de corrosión.....	65
CAPITULO IV:	
Figura 4.1 Composición química de la fase γ durante solidificación.....	67
Figura 4.2 Composición de la fase γ en la aleación base y modificada.....	67

Figura 4.3 Composición química de la fase carburo MC durante solidificación.....	68
Figura 4.4 Composición de la fase carburo MC en la aleación base y modificada.....	68
Figura 4.5 Composición química de la fase de Laves durante solidificación.....	69
Figura 4.6 Composición de la fase de Laves en la aleación base y modificada.....	69
Figura 4.7 Secuencia de formación de fases en la aleación INCONEL 625.....	70
Figura 4.8 Secuencia de formación de fases en la aleación INCONEL 625 mediante diagrama TTT.....	71
Figura 4.9 Simulación del proceso de solidificación en la aleación INCONEL 625.....	72
Figura 4.10 Tiempo de solidificación n la aleación INCONEL 625.....	73
Figura 4.11 Historial térmico en distintas regiones del molde durante solidificación.....	73
Figura 4.12 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base.....	75
Figura 4.13 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición experimental con adiciones de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) observada a 100X.....	75
Figura 4.14 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base observada a 500X.....	76
Figura 4.15 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición experimental observada a 500X.....	77
Figura 4.16 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base observada a 1000X.....	78
Figura 4.17 Patrón de solidificación en la aleación INCONEL 625.....	79
Figura 4.18 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base observada bajo el microscopio electrónico de barrido.....	80
Figura 4.19 Comparación de elementos simulados y EDS en la fase de Laves.....	81

Figura 4.20 Composición química de la fase carburo de niobio (NbC) simulado mediante JMatPro.....	81
Figura 4.21 Formación de la fase TiC en la aleación de composición base.....	82
Figura 4.22 Carbonitruros presentes en aleación base y experimental.....	83
Figura 4.23 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición experimental observada bajo el microscopio electrónico de barrido.....	84
Figura 4.24 Análisis químico puntual EDS de las regiones interdendríticas y de los núcleos dendríticos.....	85
Figura 4.25 Segregación de los elementos químicos en la aleación INCONEL 625.....	86
Figura 4.26 Formación de micro-porosidades en las regiones interdendríticas.....	87
Figura 4.27 Formación de micro-porosidades: a) y b) aleación base, c) y d) aleación modificada.....	88
Figura 4.28 Cantidad de micro-porosidades formadas en la aleación base y modificada.....	89
Figura 4.29 Tamaño de poros de acuerdo al diámetro de Feret.....	89
Figura 4.30 Dureza Vickers de la aleación base y experimental.....	90
Figura 4.31 Micro-estructura de la aleación base sometida a homogeneizado/solubilizado. a) Tratada térmicamente por 1 hora, b) tratada térmicamente por 2 horas.....	91
Figura 4.32 Aleación base laminada con agrietamiento.....	92
Figura 4.33 Fenómeno de precipitación dinámica y agrietamiento durante el proceso de laminación.....	93
Figura 4.34 Micro-estructuras obtenidas de laminación en caliente. a) Aleación base, b) Aleación base campo oscuro, c) Aleación modificada, d) Aleación modificada campo oscuro.....	94
Figura 4.35 Aleación base sometida a laminación en caliente, observada a en MEB.....	95

Figura 4.36 Desprendimiento de la fase NbC en aleación base.....	96
Figura 4.37 Composición química de la fase NbC desprendida de la matriz γ en aleación base.....	97
Figura 4.38 Aleación modificada sometida a laminación en caliente, observada a en MEB.....	97
Figura 4.39 Composición química de la fase NbC desprendida en la aleación modificada.....	98
Figura 4.40 Análisis de dureza para la aleación base y experimental bajo condición de laminación.....	98
Figura 4.41 Microestructuras de envejecido.....	101
Figura 4.42 Microestructuras de envejecido MEB.....	102
Figura 4.43 Microestructura de la aleación base envejecida por 240h utilizando electrones retrodispersados.....	103
Figura 4.44 Resultados de dureza Vickers de la aleación base y modificada sometidas a envejecido.....	104
Figura 4.45 Incremento de la dureza en función del tiempo de envejecido en INCONEL 625.....	104
Figura 4.46 Precipitación de carburo de cromo en la aleación INCONEL 625.....	105
Figura 4.47 Presencia de la fase γ' en: aleaciones envejecidas a 240h: a) base, b) modificada.....	105
Figura 4.48 Micrografía TEM mostrando detalle de la presencia de la fase γ' en la aleación base envejecida por 240h.....	106
Figura 4.49 Micrografía TEM mostrando la presencia de arreglos y líneas de dislocaciones...	107
Figura 4.50 Micrografía TEM mostrando la presencia de precipitados γ' en una matriz γ , aleación envejecida por 240h.....	107

Figura 4.51 Formación de la fase γ' precipitadas en la matriz γ en la aleación base envejecida por 240h.....	108
Figura 4.52 Grado de sensibilización cualitativa a partir de las curvas de polarización.....	109
Figura 4.53 Curvas de polarización de la aleación base y modificada en condición de colada.....	110
Figura 4.54 Velocidad de corrosión de las aleaciones en condición de colada.....	111
Figura 4.55 Aleaciones de colada sometidas a prueba de corrosión: a) Base, b) Modificada.....	111
Figura 4.56 Curvas de polarización de la aleación base sometida a tratamiento térmico de envejecido.....	112
Figura 4.57 Curvas de polarización de la aleación modificada sometida a tratamiento térmico de envejecido.....	113
Figura 4.58 Comparación entre la aleación base y modificada tratadas por envejecido a 5 y 240 horas.....	113

INDICE DE TABLAS.

CAPITULO II:

Tabla 2.1 Efecto de los elementos de aleación en la formación de fases.....	13
Tabla 2.2 Composición química comercial de la aleación INCONEL 625.....	17
Tabla 2.3 Composición química de la súper-aleación comercial Hynes 282.....	41

CAPITULO III:

Tabla 3.1 Composición comercial de la aleación INCONEL 625.....	44
Tabla 3.2 Composición de la aleación INCONEL 625 experimental con adiciones de boro, zirconio y rutenio.....	44
Tabla 3.3 Composición química de las ferroaleaciones FeNb y FeTi.....	45
Tabla 3.4 Cantidad específica de elementos y ferro-aleaciones para la fabricación de 5 kg de INCONEL 625 de composición base.	46
Tabla 3.5 Cantidad específica de boro, zirconio y rutenio para la fabricación de 5 kg de INCONEL 625 experimental.....	46
Tabla 3.6 Parámetros de ataque para aleación base y experimental en sus diferentes condiciones.....	57
Tabla 3.7 Composición del fluido geotérmico simulado en solución acuosa.....	61
Figura 3.8 Parámetros del proceso de corrosión.....	65

CAPITULO IV:

Tabla 4.1 Resultados de composición química de la aleación base y experimental.....	66
Tabla 4.2 Inicio de formación de fases la temperatura fija de 650°C.....	71
Tabla 4.3 Composición del centro y exterior de los carbonitruros.....	83
Tabla 4.4 Coeficientes de segregación obtenidos para la aleación base.....	85
Tabla 4.5 Valores obtenidos del proceso de laminación en caliente.....	92

RESUMEN.

En el presente trabajo, se analiza el efecto de pequeñas adiciones de elementos como boro, zirconio y rutenio en la aleación INCONEL 625; para este propósito, dicha aleación se fabricó de manera experimental en un horno de inducción al vacío con y sin la presencia de estos elementos. El objetivo de estas adiciones fue el de analizar el efecto del zirconio y boro en el nivel de micro-porosidades formadas durante la solidificación (analizado en condiciones de colada) y el efecto del rutenio sobre la resistencia a la corrosión (analizado en condiciones de envejecido). Después de coladas, las aleaciones con y sin adiciones de Ru, B y Zr fueron sometidas a un tratamiento térmico de solubilizado/homogeneizado a la temperatura de 1100°C por un periodo de permanencia de 2 horas. Posteriormente, las aleaciones fueron procesadas termo-mecánicamente a través de laminación en caliente. Finalmente, se aplicó un tratamiento de envejecido a la temperatura fija de 650°C a diferentes tiempos de permanencia: 5 h, 12 h, 25 h, 120 h y 240 h, para ser luego templadas en agua. Tanto la aleación base, así como la aleación con adiciones, fueron caracterizadas en sus diferentes condiciones de procesamiento: colada, homogeneizado/solubilizado, laminación y envejecido. El proceso de caracterización se realizó por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, así como microscopía electrónica de transmisión. Para determinar el efecto de la micro-estructura, así como de la adición rutenio en la resistencia a la corrosión; se realizaron pruebas de corrosión potenciodinámica de medio ciclo a temperatura ambiente, utilizando agua de pozo geotérmico simulado como electrolito. Se realiza una correlación microestructural con los resultados de dureza y particularmente durante el envejecido. Los resultados indican una disminución de la porosidad por efecto de la adición de B y Zr en condiciones de colada. Bajo condiciones de tratamiento térmico, la aleación modificada presenta una ligera resistencia a la corrosión atribuida a la presencia de rutenio.

Palabras clave: Súper aleación, tratamiento térmico, envejecido, corrosión, INCONEL 625.

ABSTRACT.

In the present work, the effect of small additions of elements such as boron, zirconium and ruthenium in the INCONEL 625 alloy is analyzed; for this purpose, the alloy was manufactured experimentally using a vacuum induction furnace with and without the presence of these elements. The aim of these additions was to study the effect of zirconium and boron on the level of micro-porosities formed during solidification (as-cast condition) and the effect of ruthenium on corrosion resistance (as-aged study). After castings, the alloys with and without additions were subjected to a heat treatment for solubilization/homogenization at 1100°C for 2 hours. Subsequently, the alloys were thermo-mechanically processed through hot rolling. Finally, an aging heat treatment was applied at 650°C for different soaking times: 5h, 12h, 25h, 120h and 240h, then water quenched. Both alloys were characterized in their different processing conditions: as cast, homogenized/solubilized, hot rolled and aged. The characterization process was carried out by optical microscopy, scanning electron microscopy, and some transmission electron microscopy. To determinate the effect of the microstructure, as well as the ruthenium addition in the corrosion resistance, was carry out potentiodynamic corrosion tests of half cycle at room temperature using a simulated geothermal fluid as electrolyte. A microstructural correlation is made with hardness results, particularly during aging. The results indicate a decrease of micro-porosity due to the addition of boron and zirconium in the as-cast condition. In the as-aged condition, the modified alloy shows a slight better corrosion resistance which is attributed to the zirconium.

Keywords: Superalloy, heat treatment, aging, corrosion, INCONEL 625.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

Hoy en día, la energía geotérmica; representa una forma de energía limpia, la cual es deseable como uno de los recursos energéticos para la conservación ambiental a nivel global, ya que la emisión de dióxido de carbono (CO_2) es muy baja en comparación con la energía obtenida a través de los combustibles fósiles convencionales [1].

Muchos de los componentes con los que trabajan las industrias geotérmicas en la actualidad, están hechos de aceros inoxidable debido a su bajo costo y disponibilidad en el mercado. Sin embargo, estos materiales tienden a degradarse, así como a disminuir sus propiedades mecánicas a medida que se les expone a elevadas temperaturas, así como a ambientes altamente corrosivos con los que estos procesos operan.

Las súper-aleaciones resultan ser una buena alternativa para sustituir a los aceros debido a que poseen excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, y además; tienen una buena resistencia a la corrosión en diferentes ambientes. Las aleaciones base níquel son una amplia gama de materiales pertenecientes a las súper-aleaciones y que son bien conocidas por su uso en distintos sectores, tales como la industria aeroespacial, aeronáutica, química, petroquímica, marina y geotérmica; de manera general, se utilizan en aplicaciones de alta exigencia en cuanto a elevada temperatura y suficiente resistencia a la corrosión [2]. Por lo tanto, su adecuada resistencia mecánica y a la corrosión hace que este tipo de aleaciones sean aptas para su uso en la industria geotérmica a pesar de ser potencialmente más costosas que la mayoría de los aceros.

Las súper-aleaciones base níquel suelen clasificarse en dos categorías: las endurecibles por solución sólida y las endurecibles por precipitación. Las aleaciones endurecibles por precipitación contienen cantidades sustanciales de hierro (Fe) en su composición química, por otro lado; las aleaciones endurecibles por solución sólida poseen molibdeno (Mo) y cromo (Cr) en la constitución del material [3].

La súper-aleación denominada comercialmente como INCONEL 625 es una aleación que endurece por solución sólida, sin embargo; elementos con poca solubilidad con la matriz austenítica tales como el titanio (Ti), aluminio (Al) y niobio (Nb), pueden precipitar en forma de fase más duras, las cuales; contribuyen al endurecimiento general de la aleación [4].

El mecanismo de endurecimiento de esta aleación es aportado principalmente por la formación de precipitados de fase γ' (Ni_3Al) y γ'' (Ni_3Nb) así como también la presencia de algunos carburos metálicos de diferentes estequiometrías. La fase γ'' es meta-estable, y esta se transforma a la fase estable δ (Ni_3Nb) durante la exposición a temperaturas superiores a 650°C y/o mediante largos periodos de tratamiento térmico [5]. La forma, tamaño y distribución de las fases precipitadas están íntimamente relacionadas con los procesos de fundición y tratamiento térmico de las súper-aleaciones, y estas a su vez; poseen un fuerte impacto en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión de la aleación.

Sin embargo, a pesar de que las propiedades mecánicas de las súper-aleaciones son superiores en comparación con algunos aceros, los fabricantes de estos materiales suelen lidiar con algunos problemas comunes que emergen al producir piezas coladas. Uno de los defectos más comunes en piezas coladas es la formación de micro-porosidades. Tales defectos, son generados por los gases disueltos en la aleación líquida durante el proceso de fundición o bien por microcontracción durante el proceso de solidificación, dichas porosidades; tienden a desarrollarse en las regiones interdendríticas de la aleación debido al efecto de segregación de elementos de aleación así como por contracción [6]. El problema de los gases disueltos puede ser evitado al producir la súper-aleación INCONEL 625 bajo condiciones de vacío, sin embargo; el fenómeno de segregación química y de contracción siempre está presente en las aleaciones de manera natural. De manera general, las aleaciones que se componen por más de 5 elementos de aleación, estos suelen presentar un mayor grado de segregación debido el efecto del sub-enfriamiento constitucional, lo que conduce a la formación de micro-porosidades en las regiones ricas en elementos químicos.

La presencia de micro-porosidades en la estructura de la súper-aleación INCONEL 625 deteriora significativamente sus propiedades mecánicas, ya que actúan como iniciadores de grietas, disminuye la resistencia a la fatiga y además; tales defectos pueden acelerar la cinética de corrosión por picadura, lo que conlleva a una severa disminución en la vida útil de la aleación.

Como respuesta a dicha problemática, en investigaciones previas se han utilizado boro (B) y zirconio (Zr) en pequeñas cantidades como elementos de aleación en distintas súper-aleaciones de base níquel [7], dichos elementos poseen poca solubilidad con la matriz austenítica,

consecuentemente; durante el proceso de solidificación estos elementos tienden a segregarse en las regiones interdendríticas generando así una menor cantidad de micro-porosidades y gases absorbidos. Este efecto mejora significativamente las propiedades mecánicas de las piezas coladas. Adicionalmente, al modificar a las súper-aleaciones con adiciones de boro, los elementos tienden a segregarse en los límites de grano [7]; lo que ocasiona un incremento en la resistencia de cohesión en los límites de grano y de esta manera mejora el comportamiento al creep de la aleación.

Se ha reportado que el incremento en la resistencia de algunas súper-aleaciones con adiciones de boro (B) y zirconio (Zr) debe a que tales elementos promueven la formación de la fase δ en el límite de grano, así como la generación de algunos carburos y maclas [7]. Sin embargo, de acuerdo a investigaciones previas; la precipitación de la fase δ contribuye a la susceptibilidad a la corrosión intergranular [8]

Por otro lado, se ha probado en distintas súper-aleaciones base níquel que la adición de rutenio (Ru) en su composición química ayuda a obstaculizar la precipitación excesiva de la fase δ así como también de las fases TCP's (*Topologically Closed Packed*); las cuales, son responsables de deteriorar las propiedades mecánicas en las súper-aleaciones a elevadas temperaturas [9]. En algunas aleaciones base níquel (Ni), la adición de rutenio (Ru) provoca la segregación del cromo (Cr), molibdeno (Mo) y aluminio (Al), lo que ocasiona la formación de capas pasivantes protectoras de cromita Cr_2O_3 y alúmina Al_2O_3 cuando estas aleaciones son expuestas frente a ambientes corrosivos [9].

A pesar de los beneficios que se presentan en otras aleaciones base níquel (Ni) al añadir boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) como elementos de aleación, es incierto aún el efecto de estos elementos en la aleación INCONEL 625. Por lo que el objetivo principal de ese trabajo es determinar el impacto en la adición de dichos elementos en cuanto a sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en la aleación sometida a diferentes ciclos de tratamiento térmico, y determinar; si es factible el uso de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) para el mejoramiento en el desempeño de la aleación; así como también; conocer cuál condición de tratamiento térmico óptima para el material, y de esta manera sugerir una aleación INCONEL 625 bajo condiciones específicas de procesamiento que asegure un buen desempeño en las tuberías de la industria geotérmica.

1.1 Hipótesis.

Es bien sabido que las aleaciones constituidas por más de 5 elementos presentan un alto grado de segregación química, lo que ocasiona una heterogeneidad en sus propiedades mecánicas, la absorción de gases en las regiones interdendríticas y la formación de microporosidades en las mismas zonas. Consecuentemente, estas aleaciones presentan una vida útil más limitada y pueden dar lugar a posibles catástrofes una vez que son utilizadas en las tuberías de la industria geotérmica en donde dichos materiales se exponen a elevada presión y a ambientes muy corrosivos.

El boro (B) y zirconio (Zr) son elementos ampliamente utilizados en las súper-aleaciones base níquel bajo condiciones de colada debido a que estos poseen un radio atómico desigual respecto al de la matriz austenítica FCC, lo que genera que estos elementos migren y precipiten a las regiones interdendríticas; el acumulamiento de estos elementos en dichas zonas y la reacción que presentan (formando carburos o boruros) genera una disminución de las microporosidades ya que cubren los huecos generados durante el proceso de solidificación por expansión de la fase precipitada formada [12]. Por otro lado, una vez procesada la aleación termomecánicamente; dichos elementos residen en el límite de grano, mejorando así la resistencia a la fluencia.

Al añadir rutenio (Ru) a la aleación se promueve la segregación del cromo (Cr) y del aluminio (Al) en las regiones interdendríticas; lo que ocasiona la formación de una capa protectora pasivante de cromita (Cr_2O_3) y alúmina (Al_2O_3), la cual inhibe el proceso de corrosión. El efecto combinado de la adición de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) puede brindar una aleación INCONEL 625 modificada con mejores propiedades que la aleación de composición comercial.

1.2 Objetivos.

1.2.1 Objetivo general.

El objetivo general del presente trabajo es determinar el efecto de la adición de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) en la formación de microporosidades en la aleación INCONEL 625 en condiciones de colada; y la resistencia a la corrosión en condiciones de envejecido.

1.2.2 Objetivos específicos.

- 1) Determinar el impacto de la adición de boro (B) y zirconio (Zr) en las propiedades mecánicas y particularmente en la formación de micro-porosidades en la aleación INCONEL 625 en condición de colada.
- 2) Determinar el efecto de estas adiciones sobre la solubilización de fases indeseables a través de las distintas etapas de procesamiento en la aleación.
- 3) Establecer la influencia de la adición de rutenio (Ru) en el comportamiento a la corrosión de la aleación INCONEL 625 en condición de envejecido, en un fluido de origen geotérmico utilizando la prueba de corrosión potenciodinámica.
- 4) Determinar la relación entre micro-estructura y resistencia a la corrosión tanto en la aleación base, así como experimental.

1.3 Justificación.

A lo largo del tiempo, la industria geotérmica ha utilizado diferentes grados de aceros inoxidable para distintos componentes, tales como tuberías, turbinas de gas, etc., sin embargo; las condiciones hostiles a las que operan tales industrias demandan aleaciones metálicas con mejor desempeño a la corrosión, a la termofluencia, así como a la exposición a elevadas temperaturas sin que el material disminuya sus propiedades mecánicas. Tales requerimientos hacen que sean idóneas las súper-aleaciones para sustituir a los aceros debido a su buena resistencia a la corrosión, así como también por la estabilidad en sus propiedades mecánicas a temperaturas altas.

En la actualidad, la industria geotérmica sufre grandes pérdidas económicas debido al deterioro de sus tuberías para la extracción de vapor y generación de energía, esto es; debido a la exposición de tales elementos metálicos frente a fluidos de origen geológico de composición

variable y elevada acidez. La constante labor de mantenimiento correctivo y preventivo en las tuberías de extracción es motivo por el cual se ha pensado reemplazar a los aceros inoxidable por súper-aleaciones de base níquel.

La aleación comercial INCONEL 625 es una súper-aleación que ya es ampliamente utilizada en reactores químicos, nucleares, en turbinas de aviones, así como también en aplicaciones navales, esto es debido a su excelente resistencia a temperaturas superiores a los 540°C y a la corrosión [10].

Sin embargo, a través de trabajos de investigación previos; se ha probado en diferentes aleaciones base níquel que la adición de boro (B) y zirconio (Zr) disminuye la cantidad de microporosidades generadas durante el proceso de solidificación, y además; tales elementos al ser poco solubles con la matriz austenítica [11], tienden a segregar en los límites de grano, consecuentemente algunas propiedades mecánicas de la aleación son mejoradas.

Por otro lado, se ha reportado que la adición de rutenio (Ru) promueve la segregación del cromo (Cr) y del aluminio en los límites de grano de la aleación, lo que genera la formación de una película pasivante de alúmina (Al_2O_3) y cromita (Cr_2O_3) que protege contra la corrosión a algunas súper-aleaciones base níquel [9].

Dichos efectos pueden ser aprovechados al adicionar boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) en la composición de la aleación INCONEL 625 para determinar su impacto en las propiedades mecánicas y en su resistencia a la corrosión.

De forma general, el mecanismo de endurecimiento predominante en la aleación INCONEL 625 es a través de la precipitación de las fases γ' , γ'' así como la presencia de carburos de distintas estequiometrías; el refinamiento de grano no posee un efecto significativo en el endurecimiento como sucede en los aceros. La precipitación de las fases es controlada mediante el tratamiento térmico de envejecido, la formación de precipitados posee un fuerte impacto en las propiedades mecánicas y en el desempeño a la corrosión de la aleación.

En la actualidad, el efecto de tales adiciones en la aleación INCONEL 625 es aún controversial, además que no se ha reportado un trabajo en donde se analice de manera sinérgica el impacto de la adición de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) en las propiedades mecánicas y

desempeño a la corrosión. Dicho lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo esclarecer el efecto de las adiciones ya mencionadas, y de esta manera; utilizar la aleación más apta acorde a la demanda en tuberías de la industria geotérmica.

CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

2.1 Historia de las súper-aleaciones.

El término “súper-aleación” fue utilizado por primera vez poco después de la segunda guerra mundial para describir a un grupo específico de aleaciones desarrolladas para su uso en turbocompresores y turbinas de motor de aeronaves que requerían alto rendimiento a elevadas temperaturas. Esto es, debido a sus excelentes propiedades mecánicas a elevadas temperaturas y buena resistencia a la corrosión en ambientes altamente corrosivos [13].

La gama de aplicaciones para las que se utilizan las súper-aleaciones se ha ampliado a muchas otras áreas y ahora incluye aeronaves y turbinas terrestres, motores para cohetes, plantas químicas y plantas de petróleo. Dichas aleaciones, son especialmente adecuadas para estas exigentes aplicaciones debido a su capacidad para retener la mayor parte de su resistencia incluso después de largos periodos de exposición por encima de los 650°C. Su versatilidad deriva del hecho de que combinan esta alta resistencia con buena ductilidad a baja temperatura y excelente estabilidad superficial.

El origen de las súper-aleaciones se remonta al desarrollo de los aceros inoxidable. Como es bien sabido, existen distintos tipos de aceros inoxidable, los cuales; dependen de su composición química y micro-estructura: los aceros inoxidable austeníticos ricos en níquel, los inoxidable ferríticos ricos en cromo, los dúplex con contenidos regulares de níquel, cromo y molibdeno, así como los aceros inoxidable martensíticos. El común denominador de estos aceros es que el elemento base (el de mayor cantidad) es el hierro, sin embargo; con el paso del tiempo los metalurgistas incrementaron el contenido de níquel, cromo y molibdeno en su composición química hasta superar el elemento base hierro para dar lugar a una gama de aleaciones con mejores propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión que los mismos aceros inoxidable, a estas aleaciones novedosas de les denominó súper-aleaciones.

De manera general, las súper-aleaciones poseen como elemento base a los elementos del grupo VIII B de la tabla periódica. Las súper-aleaciones se constituyen de varias combinaciones de hierro, níquel, cobalto y cromo así como cantidades en menor medida de tungsteno, molibdeno, tantaló, niobio, titanio y aluminio [13].

2.2 Súper-aleaciones base níquel.

Las súper-aleaciones representan un grupo de materiales de novedosos diseños para satisfacer las más altas exigencias en cuanto a propiedades mecánicas y óptima resistencia a la corrosión. De forma general, las súper-aleaciones se clasifican dentro de tres grupos: de base hierro (Fe), base cobalto (Co) y base níquel (Ni); siendo estas últimas las más utilizadas debido a que presentan un buen equilibrio entre resistencia mecánica y estabilidad frente a una amplia gama de fluidos corrosivos [6].

Las súper-aleaciones base níquel (Ni) pueden ser utilizadas en aplicaciones que exijan buen desempeño a elevadas temperaturas, se ha demostrado que dichos materiales poseen buen comportamiento mecánico hasta por encima del 80% de su temperatura de fusión ($0.85 T_m$), lo que demuestra que estas aleaciones sean idóneas para una muy amplia gama de aplicaciones ingenieriles.

Por otro lado, las aleaciones base níquel presentan considerable resistencia a la corrosión frente a diferentes ambientes; tales como oxidantes, ambientes ricos en azufre (S) y nitrógeno (N), excelente resistencia a la termofluencia, dureza y resistencia a la ruptura. Las aleaciones base níquel suelen ser endurecidas mediante precipitación a través de un ciclo de tratamiento térmico de envejecido. En aplicaciones específicas, tales como motores para turbinas de gas, es necesaria una aleación reforzada mediante precipitación. La mayoría de las aleaciones base níquel contienen 10 – 20% de cromo, hasta 8% de aluminio y titanio; 5 – 10% en cobalto así como pequeñas cantidades de boro, zirconio y carbono [13].

Otras adiciones muy comunes en las súper aleaciones son: el molibdeno, tungsteno, tántalo, hafnio y niobio. En términos generales, la adición de elementos en las aleaciones base níquel pueden ser categorizadas de la siguiente manera: formadores de fase gamma (elementos que tienden a formarse desde la matriz gamma), formadores de la fase gamma doble prima (son elementos que tienden a formar fase tipo gamma doble prima), formadores de carburos y elementos que se segregan en los límites de grano. Los elementos químicos que son considerados formadores de fase gamma son los de los grupos V, VI y VII y elementos tales como cobalto, cromo, molibdeno, tungsteno y hierro. Por otro lado, los formadores de la fase gamma doble prima son elementos de los grupos III, IV y además de vanadio, titanio, niobio, tántalo y hafnio.

También, los elementos que tienden a formar carburos son el cromo, molibdeno tungsteno, niobio, tántalo y titanio. Los elementos que suelen precipitar en el límite de grano son el boro, carbono y zirconio [13].

2.3 Metalurgia de las súper-aleaciones.

La resistencia a elevadas temperaturas en las súper-aleaciones se debe principalmente a su estructura cristalina. El níquel (Ni), hierro (Fe) y el cobalto (Co); generalmente representan los elementos base en la composición de las súper-aleaciones, es decir; son los elementos en mayor cantidad en la aleación [10]. Dichos elementos base en la aleación, poseen una estructura cristalina del tipo FCC, sin embargo; el hierro y el cobalto a temperatura ambiente no son FCC, tales elementos sufren transformaciones alotrópicas a elevadas temperaturas o en presencia de elementos de aleación tal como ocurre en las súper-aleaciones. Por otro lado, el níquel (Ni) no muestra transformaciones alotrópicas conforme aumenta su temperatura, esto indica que su estructura cristalina FCC se mantiene estable a pesar de los cambios de temperatura. El níquel (Ni) es considerado como un elemento estabilizador de la austenita también denominado como elemento “gamágeno” el cual genera la matriz austenítica (γ) característica en las aleaciones base níquel.

Por lo tanto, las súper-aleaciones base níquel suelen ser las más utilizadas en diversos terrenos de aplicación debido a la estabilidad de su microestructura. Sin embargo, la resistencia a elevadas temperaturas y a cargas mecánicas no sólo se debe a la estructura de su matriz austenítica (γ), sino también de las fases endurecedoras como carburos metálicos de estequiometría variable (MC, $M_{23}C_6$) o bien por la presencia de fases precipitadas, tales como; las fases gamma prima γ' de estequiometría $Ni_3(Ti,Al)$ con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), fase típica en aleaciones compuestas por hierro (Fe) y níquel (Ni) así como algunas súper-aleaciones base níquel [2]. Por otro lado, en aleaciones que contienen niobio (Nb) y tantalio (Ta) se forma la fase gamma doble prima γ'' con una estequiometría Ni_3Nb y una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (BTC); tal fase es la responsable del endurecimiento.

Existen también otras fases consideradas como indeseables dentro en la micro-estructura de las súper-aleaciones; las cuales, son formadas durante el proceso de fundición, laminación y/o exposición a elevadas temperaturas por periodos considerables; dentro de tales fases se encuentra la fase delta δ que posee una estequiometría Ni_3Nb al igual que la fase γ'' ya mencionada pero con

la diferencia de que posee una estructura cristalina del tipo ortorrómbica [2]. Por otra parte, existen otras fases indeseables que suelen desarrollarse durante el procesamiento de la aleación, dichas fases son conocidas como sigma σ , laves, eta η , así como las fases compactas TCP'S; cada una de ellas perjudica de manera específica las propiedades en las súper-aleaciones; sin embargo, se detallarán sus características en las secciones posteriores.

La adición de los elementos de aleación en las súper-aleaciones juega un papel crucial en el desempeño global de las mismas, sin embargo; el efecto de dichas adiciones suele cambiar para un tipo de aleación a otro [2], [10]. El impacto general en la adición de elementos aleantes en las súper-aleaciones base níquel (Ni) se ilustra en la **Figura 2.1**.

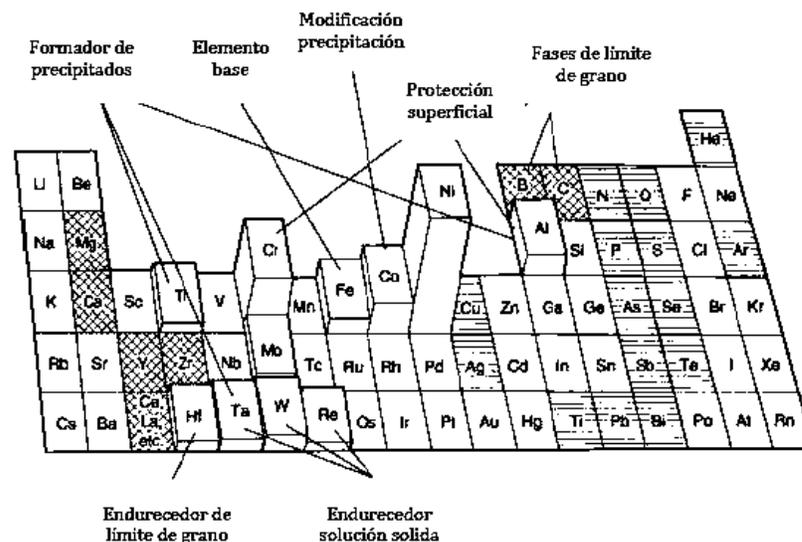


Figura 2.1 Elementos químicos utilizados en las súper-aleaciones base níquel (Ni) y su efecto [10].

2.4 Composición química de las súper-aleaciones.

Las súper-aleaciones se constituyen por alrededor de 12 elementos químicos, entre ellos se encuentran el cromo (Cr), molibdeno (Mo), hierro (Fe), manganeso (Mn) entre otros. La gran mayoría de las súper-aleaciones contienen de 10 a 20% en cromo (Cr), alrededor de 8% de aluminio (Al) y titanio (Ti) así como pequeñas cantidades de boro (B), zirconio (Zr) y carbono (C) [14]. La **Figura 2.2** muestra los elementos de aleación típicos en las súper-aleaciones, así como efecto principal.

Los elementos de aleación en las súper-aleaciones pueden ser clasificados en tres categorías: la primera de ellas consiste en elementos que forman la matriz austenítica FCC, en los grupos V, VI y VII de la tabla periódica; que incluyen al níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe), cromo (Cr), vanadio (V) y tungsteno (W). La segunda categoría incluye a aquellos elementos que precipitan en la fase gamma prima (γ') del tipo Ni_3Al ; dichos elementos están desde el grupo III, IV y V; que se componen por elementos tales como el aluminio (Al), titanio (Ti), niobio (Nb) y tantalio. Por otra parte, el magnesio (Mg), boro (B), carbono (C) y zirconio (Zr) constituyen la tercera parte de elementos que tienden a precipitar en los límites de grano, los cuales se encuentran ubicados en los grupos II, III y IV de la tabla periódica. Otra característica que presentan estos elementos es su diferencia de radio atómico con respecto a la del níquel (Ni) lo que facilita su precipitación como fases secundarias.

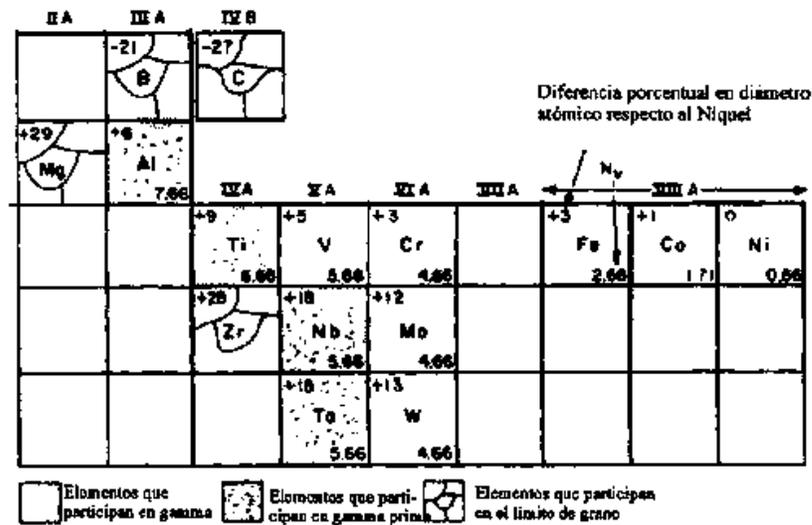


Figura 2.2 Elementos típicos en la constitución de las súper-aleaciones [14].

2.5 Influencia de los elementos de aleación en las súper-aleaciones.

El efecto general de varios elementos de aleación consiste en la estabilización de las fases en las aleaciones base níquel, en la **Tabla 2.1** se resume el impacto de dichas adiciones. Los elementos tales como Co, Cr, Fe, Mo y Ta son comúnmente utilizados como elementos endurecedores mediante solución sólida. Tales elementos se caracterizan por exhibir un radio atómico, estructura electrónica y estructura cristalina similar respecto a los átomos del níquel lo que ocasiona que estos elementos permanezcan en solución sólida. Sin embargo, la capacidad que

tienen estos elementos de disolverse con la matriz está íntimamente relacionado con el incremento de la dureza general de la aleación, tal endurecimiento se debe a la diferencia del radio atómico del elemento soluto respecto al radio atómico del níquel [10].

Tabla 2.1 Efecto de los elementos de aleación en la formación de fases [10].

Efecto	Elemento
Endurecedor por solución sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
γ' -Ni ₃ (Al, Ti)	Al, Ti
Endurecedor por solución sólida de γ'	Cr, Mo, Ti, Si, Nb,
Formador de γ'' - Ni ₃ Nb	Nb
Formadores de carburos:	Elemento
MC y M(C,N)	W, Ta, Ti, Mo, Nb
M ₇ C ₃	Cr
M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W
M ₆ C	Mo, W
Formadores de fases TCP's (σ , P, μ , Laves)	Ti, V, Zr, Nb, Ta, Al, Si
Oxidación superficial (Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃)	Cr, Al

De manera específica, el Cr y Mo son elementos que tienden a precipitar mediante reacciones en estado sólido cuando a la aleación es expuesta a elevadas temperaturas y largos periodos de servicio, o bien; a través de reacciones eutécticas durante el proceso de solidificación. Por otro lado, adiciones de Mo y W suelen ser útiles para el incremento de la resistencia a la termofluencia debido a que tales elementos poseen una baja difusividad a través del níquel. Elementos como en Ti y Al, pueden actuar como efectivos endurecedores por solución sólida, generalmente tienden a mejorar la resistencia por la precipitación de la fase γ' - Ni₃(Al, Ti) en las aleaciones base níquel. El Nb es también un potente endurecedor, el cual es utilizado debido a que posee la capacidad de endurecer por solución sólida y por promover la precipitación de la fase γ'' - Ni₃Nb [10].

2.6 Influencia del rutenio en las súper-aleaciones.

La resistencia a elevadas temperaturas en las aleaciones base níquel está íntimamente relacionado con el contenido de elementos refractarios en su composición química, particularmente el rutenio. Las características benéficas en cuanto a las propiedades mecánicas son debido a su

efecto endurecedor mediante solución sólida, elevado punto de fusión y muy bajo coeficiente de difusión [22].

Debido al bajo coeficiente de difusión del rutenio, este actúa como un obstáculo para la precipitación de las fases TCP's cuando la aleación es expuesta a elevadas temperaturas por largos periodos de trabajo. La formación de las fases TCP's tienden deteriorar las propiedades mecánicas de las súper-aleaciones debido a que al nuclear y crecer, estas consumen elementos endurecedores por solución sólida que originalmente se encontraban disueltos con la matriz γ . Sin embargo, la adición de rutenio presenta también algunas desventajas: considerando las aleaciones con estructura de colada, el rutenio frecuentemente se presenta en los núcleos dendríticos lo que exige la aplicación de costosos tratamientos de homogeneización para disminuir los gradientes de concentración de elementos químicos en la aleación.

Algunos investigadores han intentado determinar el efecto del cambio microestructural y en las propiedades mecánicas de las aleaciones base níquel al añadir pequeñas cantidades de rutenio. Liu y colaboradores [22], probaron con 1.5% y 3% de rutenio añadido a la composición química en una súper-aleación base níquel mono-cristalina. A través de sus resultados, concluyeron que a medida que se incrementa el contenido de rutenio en la aleación, disminuye la precipitación de la fase γ' durante los procesos de tratamiento térmico, tal como se muestra en la **Figura 2.3**.

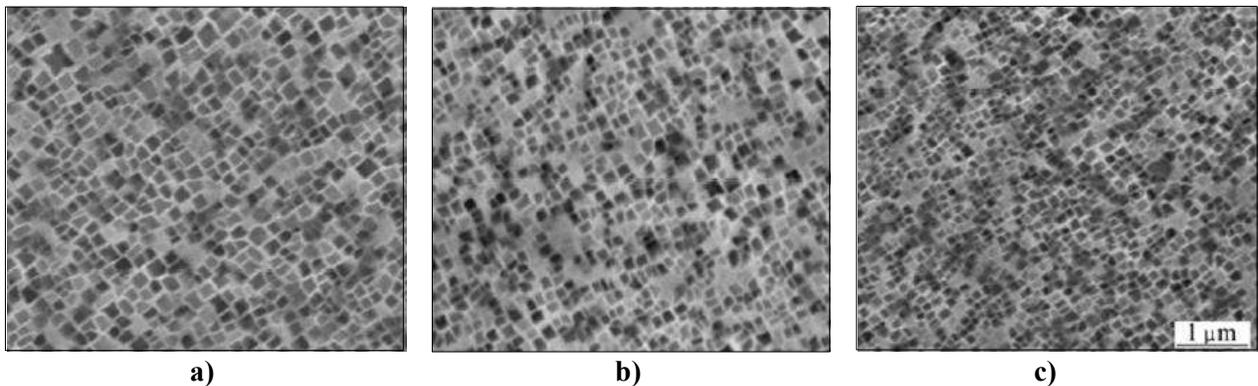


Figura 2.3 Distribución de la fase γ' en tres aleaciones con diferente contenido de rutenio: a) 3%Ru; b) 1.5% Ru; c) 0%Ru [22].

2.7 Influencia del boro y zirconio en las súper-aleaciones.

La presencia de boro en las súper-aleaciones base níquel genera un incremento en su resistencia a la fractura, de manera general; las propiedades mecánicas son optimizadas al añadir pequeñas cantidades de boro y zirconio [26]. Se cree que el boro y el zirconio suelen ocupar posiciones cercanas a los límites de grano, de esta manera; se impide el proceso de aniquilación de las dislocaciones [26]. Este mecanismo de endurecimiento se lleva a cabo únicamente cuando el boro y el zirconio se encuentran en solución con la aleación. Se ha reportado que el zirconio rara vez se encuentra en forma de algún compuesto precipitado; en vez de eso, es común encontrarlo en solución con la matriz γ [22], a excepción cuando hay carbono en la aleación y se forma un carburo. Por otro lado, el boro presenta una solubilidad limitada con la matriz γ lo que ocasiona que el boro precipite en un compuesto del tipo M_2B_2 [23], los cuales suelen aparecer en los límites de grano.

En el precipitado M_2B_2 , el radical M representa una mezcla de molibdeno (Mo), titanio (Ti), cromo (Cr) y níquel (Ni), los cuales forman un compuesto con la siguiente composición aproximada: $(Mo_{0.5}Ti_{0.15}Cr_{0.25}Ni_{0.1})_3B_2$ [27]. Por otra parte, estudios recientes demuestran que los boruros tienden a formarse durante los procesos de tratamiento térmicos de envejecido en las súper-aleaciones, precipitando preferencialmente en la interface γ/γ' , en donde los precipitados de boro son extremadamente pequeños y sólo se les puede identificar mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) [28], **Figura 2.4**.

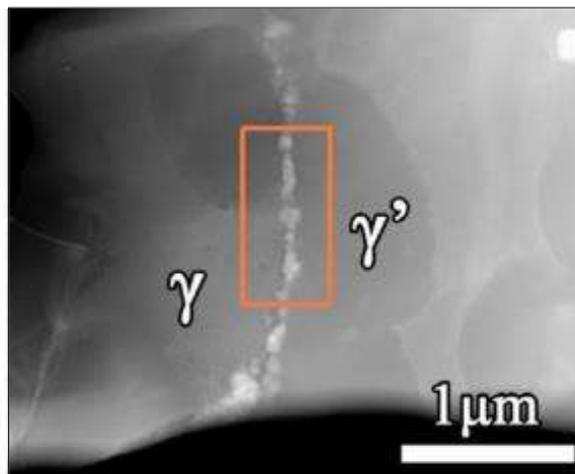


Figura 2.4 Boruros precipitados en la interfase γ/γ' observado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) [28].

2.8 Procesos de manufactura de las súper-aleaciones.

Los métodos de fundición utilizados para la fabricación de aleaciones base níquel van desde hornos simples de inducción a atmósfera abierta (AIM, *Air Induction Melting*) hasta procesos complejos de múltiples etapas. El proceso de fundición triple es uno de esos procesos complejos, el cual consiste en la combinación de fusión por inducción al vacío (VIM, *Vacuum Induction Melting*), seguido de un proceso de re-fusión mediante electro-escoria (ESR, *Electro-Slag Resmelting*) y finalmente el proceso de re-fusión por arco eléctrico al vacío (VAR, *Vacuum Arc Resmelting*). Dicho proceso triple es a menudo utilizado para producir súper-aleaciones con la mínima cantidad de impurezas, esto con la finalidad de obtener las mejores propiedades mecánicas.

Otros procesos de manufactura de súper-aleaciones utilizados son: el horno de arco eléctrico (EAF, *Electric Arc Furnace*), decarburización por argón y oxígeno (AOD, *Argon-Oxygen-Decarburization*), electro-escoria presurizada, así como una combinación entre los procesos VIM/VAR. El proceso AOD permite el control cuidadoso de carbono mientras protege contra la pérdida de cromo debido a la presencia de argón en el gas decarburante en el metal fundido. Por otro lado, el proceso de electro-escoria presurizada permite la introducción de nitrógeno, esto debilita a la aleación contra picaduras y grietas por corrosión, sin embargo, dicho proceso es capaz de reducir los niveles de azufre y ser removidos a través de la escoria [10].

2.9 Aleación INCONEL® 625.

La aleación INCONEL 625 es un material comercial perteneciente a la familia de las súper-aleaciones base níquel, el cual es conocido por ser un sistema Ni-Cr-Mo-Nb ampliamente utilizado en la industria aeroespacial, marina y petroquímica debido a su buen balance entre propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión cuya composición química se muestra en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2.2 Composición química comercial de la aleación INCONEL 625 [17].

Elemento	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	C	Si	P	S	Al	Ti	Co
% Peso	58 Min	20 -23	5 Max	8- 10	3.15-4.15	0.1 Max	0.5 Max	0.015 Max	0.015 Max	0.4 Max	0.4 Max	1 Max

Esta aleación posee una matriz austenítica cúbica centrada en las caras (FCC), la cual es generada por el alto contenido de níquel (Ni) en la misma, además de la presencia de maclas en su microestructura, ver **Figura 2.5**. Por otro lado, la aleación INCONEL 625 es conocida por ser endurecible mediante solución sólida, sin embargo; también muestra endurecimiento por la formación de fases secundarias o precipitadas; tales como, compuestos intermetálicos y carburos de estequiometría variable.

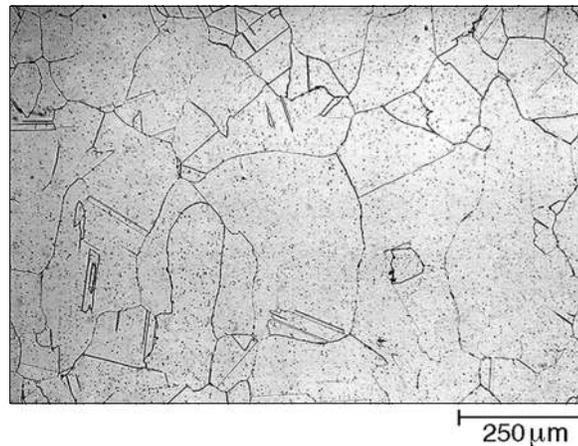


Figura 2.5 Microestructura de la aleación INCONEL[®] 625 [15].

Cuando la aleación INCONEL 625 es expuesta a temperaturas en el rango de 600°C-700°C esta no muestra cambios significativos en su microestructura. Por otra parte, cuando la aleación es sometida a temperaturas superiores a los 700°C, suele aparecer la fase γ'' (Ni_3Nb) en las regiones interdendríticas, específicamente en piezas coladas [16]. La fase precipitada γ'' en esta aleación suele tener un efecto endurecedor, aún más que el refinamiento de grano. A temperaturas entre 850°C y 950°C la fase γ'' se disuelve y tiende a formar la fase δ (Ni_3Nb), dicha fase suele formarse a elevadas temperaturas durante el proceso de tratamiento térmico. La fase δ es considerada como indeseable debido a que genera una disminución en la resistencia en la aleación, sin embargo en algunos casos; cuando esta precipita en los límites de grano, tiende a mejorar la resistencia a la termofluencia en la aleación [16].

2.10 Fases en las súper-aleaciones base níquel.

Las súper-aleaciones base níquel son sistemas metálicos composicionalmente complejos, pero micro-estructuralmente simples cuando son comparados con los aceros; o bien, con las aleaciones de titanio. Por lo tanto, el desempeño de las súper-aleaciones base níquel está gobernado

principalmente por su composición química, así como por el tipo de fases presentes en su microestructura.

La cantidad, tamaño, forma y distribución de dichas fases le propina a la aleación características únicas en cuanto a su resistencia mecánica a elevadas temperaturas, así como estabilidad frente a una amplia gama de ambientes corrosivos. El control de las fases presentes puede ser realizado desde el proceso de solidificación hasta el proceso final de tratamiento térmico. A continuación, se muestra a detalle las fases que suelen tener un efecto benéfico en las propiedades de las súper-aleaciones base níquel:

2.10.1 Matriz γ (Gamma).

La matriz γ representa la fase de mayor proporción en las súper-aleaciones base níquel, la cual es una solución sólida compuesta mayoritariamente por níquel (Ni) y cromo (Cr). La presencia de elementos tales como molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cromo (Cr) tienen un efecto endurecedor por solución sólida en la matriz γ debido a su diferencia de tamaño atómico en contraste con el átomo del níquel (Ni) [18].

Por otro lado, la matriz γ no muestra transformaciones alotrópicas con el aumento de la temperatura, lo que le brinda una mayor estabilidad en su estructura en comparativa con aleaciones de base hierro; además de perfilarse como una gama de aleaciones capaces de resistir severas temperaturas y largos periodos de exposición en aire atmosférico. Además, la presencia de cromo (Cr) en la aleación desarrolla la formación de películas de óxido que actúan como barrera para el ingreso de elementos perjudiciales tales como el oxígeno (O₂) y el azufre (S), así como también impide la pérdida de elementos aleantes hacia el exterior.

La matriz γ es totalmente austenítica debido a su elevado contenido de níquel (Ni), el cual es un elemento altamente gamágeno; es decir, estabilizador de la fase austenita. Por lo tanto, la matriz γ posee una estructura cristalina del tipo FCC, **Figura 2.6**.

Su estructura FCC posee múltiples sistemas de deslizamiento, lo que favorece la ductilidad y conformabilidad además de no ser magnética. Por otra parte, la fase γ gamma es reforzada por la precipitación de fases coherentes, así como distintos tipos de carburos.

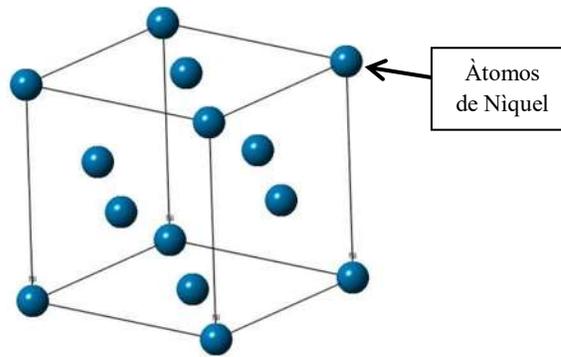


Figura 2.6 Estructura cristalina FCC de la matriz γ [18].

2.10.2 Fase γ' (Gamma prima).

La fase gamma prima γ' (Ni_3M), donde M se compone por aluminio (Al) y titanio (Ti), los cuales tienden a reaccionar con el níquel (Ni) para formar dicha fase precipitada que es coherente con la matriz austenítica γ . La formación de la fase γ' se desarrolla mediante los procesos de tratamiento térmico, así como también durante el proceso de solidificación [19].

Los elementos más comunes en las súper-aleaciones base níquel son el titanio (Ti) y el aluminio (Al), cuyo contenido no suele superar el 10% de su composición química global. Tales elementos generan la formación de una estructura de equilibrio compuesta por dos fases: fases gamma (γ) y gamma prima (γ'). La fase γ' genera el endurecimiento, así como un pronunciado aumento en la resistencia de la aleación. La cantidad de la fase γ' depende directamente de la composición química así como también de la temperatura a la que se expone la aleación [19].

El diagrama de fases ternario Ni-Al-Ti mostrado en la **Figura 2.7**, ilustra de forma esquemática el campo de formación de las fases γ y γ' . Para una composición química determinada, la fracción de γ' disminuye conforme aumenta la temperatura, lo cual explica la baja estabilidad de la fase γ' a elevadas temperaturas.

Dicho efecto es aprovechado para disolver a la fase γ' a elevadas temperaturas mediante el tratamiento térmico denominado solubilizado, el cual es seguido por el tratamiento de envejecido que genera la formación de nuevos precipitados γ' con el fin de generar una dispersión más fina y uniforme de los precipitados endurecedores.

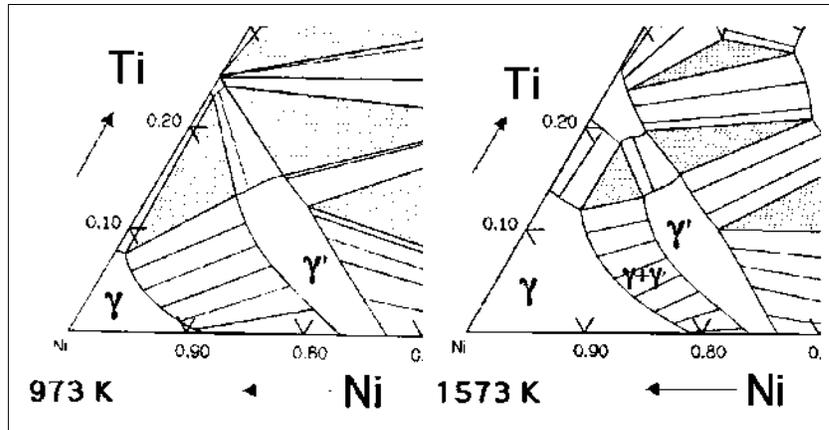


Figura 2.7 Diagrama de fases Ni-Al-Ti [16].

Como se mencionó previamente, la fase matriz γ es una solución sólida de estructura cristalina FCC con una distribución aleatoria de diferentes especies atómicas. Por su parte, la fase γ' posee la misma estructura cristalina FCC como la fase γ con la particularidad de que los átomos de níquel (Ni) se ubican en el centro de las caras y los átomos de aluminio (Al) o titanio (Ti) se localizan en los vértices del cubo. Este arreglo atómico posee una fórmula química Ni_3Al , Ni_3Ti o bien $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Sin embargo, como puede observarse en el diagrama de fases Ni-Al-Ti de la **Figura 2.7**, la fase γ' no posee una estequiometría estricta. Esto es debido a que puede existir un exceso de vacantes en la fase γ' lo que ocasiona desviaciones en la estequiometría en la misma; como consecuencia algunos átomos de níquel podrían ocupar los lugares de los átomos del aluminio (Al) y viceversa tal como se ilustra en la **Figura 2.8**.

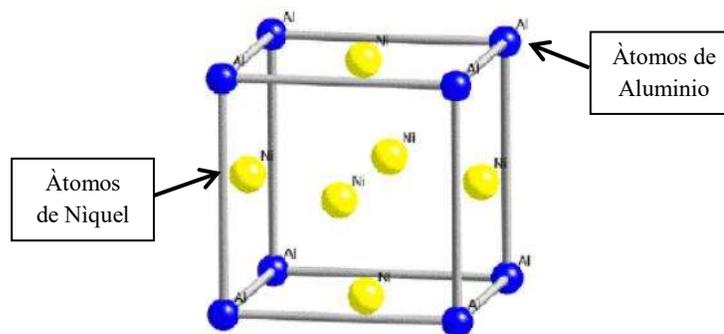


Figura 2.8 Estructura cristalina FCC de la fase γ' gamma prima [16].

2.10.3 Fase γ'' (Gamma bi-prima).

Cuando las súper-aleaciones base níquel requieren poseer una mayor resistencia a bajas temperaturas, estas aleaciones suelen ser reforzadas mediante la precipitación de la fase denominada gamma bi-prima γ'' (Ni_3Nb). Dicha fase se encuentra presente en muchas aleaciones base níquel, incluyendo la aleación INCONEL 625.

Para la formación de la fase γ'' es necesaria la adición de niobio (Nb) en la composición global de la aleación alrededor del 5%. La fase γ'' posee una composición aproximada de Ni_3Nb , sin embargo; esta no es estricta ya que al igual que la fase γ' puede poseer una composición variable [16]. Por otra parte, la estructura cristalina de la fase γ'' es del tipo tetragonal compacta (BCT) con un arreglo de átomos de níquel (Ni) y niobio (Nb), tal como se muestra en la **Figura 2.9**.

El endurecimiento en las súper-aleaciones base níquel (Ni) se debe principalmente por la presencia de la fase γ'' y no tanto por el refinamiento de grano, aunque micro-estructuralmente no es visible ya que la fase γ'' posee una escala nanométrica, la cual; sólo es perceptible su presencia mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

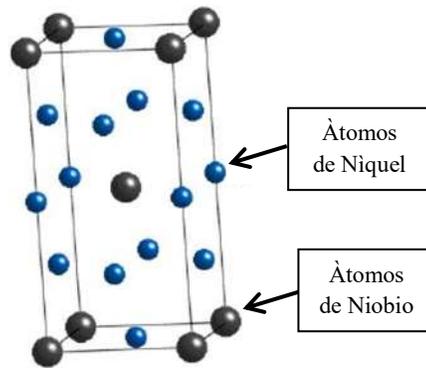


Figura 2.9 Estructura cristalina BCT de la fase γ'' gamma doble prima [16].

2.11 Carburos en las súper-aleaciones base níquel.

En la mayoría de las aleaciones no ferrosas, así como también en algunas aleaciones ferrosas, los carburos son considerados como fases no deseables debido a que suelen tener un efecto adverso en las propiedades mecánicas. Sin embargo, en las súper-aleaciones base níquel la formación de carburos es necesario para la estabilización de la estructura en contra de la deformación a elevadas temperaturas. Esto se logra mediante la formación de carburos en los

límites de grano, en donde a elevadas temperaturas el mecanismo de deformación es a través de los mismos, lo que genera consecuentemente la ruptura de la aleación; la deformación a través de los límites de grano es obstaculizada por la presencia de los carburos, lo que genera un incremento en la resistencia al creep. El efecto de los carburos en la resistencia de la aleación a elevadas temperaturas, está íntimamente relacionado con el tipo de carburos formados, así como de su morfología, los cuales a su vez, dependen de la composición química de la aleación al igual que de los tratamientos térmicos aplicados en la misma.

Sin embargo, las mejores propiedades mecánicas a elevadas temperaturas son obtenidas cuando precipita el carburo tipo $M_{23}C_6$ en los límites de grano de forma discreta y uniformemente distribuida. Así, los tratamientos térmicos óptimos en las súper-aleaciones son aquellos cuyo diseño contempla la precipitación de este tipo de carburos y su morfología, sin afectar negativamente otros factores, tales como la distribución y tamaño de las fases γ' y γ'' , el tamaño de grano así como la precipitación de otros carburos [20].

Las características micro-estructurales de varios tipos de carburos, así como su desempeño durante los procesos de tratamiento térmico deben ser consideradas de manera individual para cada especie de carburo, esto es; debido a que pequeñas alteraciones en la composición global de la aleación puede tener una marcada influencia en la estabilidad de los carburos. A continuación, se detallan algunos de los carburos más relevantes en las súper-aleaciones base níquel.

2.11.1 Carburo tipo MC.

El carburo más estable que se ha encontrado en las súper-aleaciones base níquel es el carburo tipo MC; en donde M representa el elemento metálico titanio (Ti), aunque este puede ser sustituido por otros metales tales como niobio (Nb), tantalio (Ta), tungsteno (W), molibdeno (Mo) o cromo (Cr), dependiendo de la composición de la aleación [20].

En la mayoría de las súper-aleaciones base níquel que contienen titanio (Ti), suelen estar presente el carburo tipo MC en forma de TiC (carburo de titanio). El carburo tipo MC presenta una estructura cristalina FCC del tipo NaCl así como una estequiometría TiC. En la mayoría de las aleaciones base níquel comerciales son endurecidas por la precipitación del carburo tipo MC. El carburo MC es estable incluso a temperaturas cercanas a la de fusión de la aleación. De esta forma, su tamaño, forma y distribución están influenciados por el proceso de fundición de la aleación,

pero poco por el procesamiento de tratamiento térmico. En aleaciones base níquel que son sometidas a forja, los carburos MC son encontrados como partículas redondas y gruesas o en forma de cubo uniformemente distribuidos en la microestructura, de manera intergranular o en el seno del grano, como se muestra en la **Figura 2.10** la presencia de carburos tipo MC en una aleación comercial INCONEL 700 bajo condiciones de forja y tratamiento térmico.

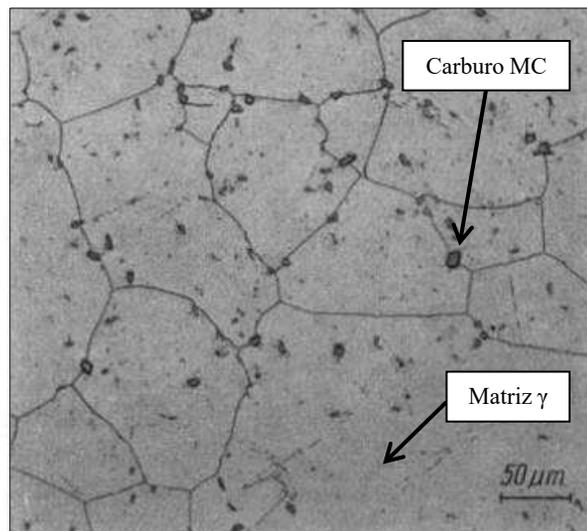


Figura 2.10 Carburos tipo MC en la aleación INCONEL 700 en condición de forja y tratamiento térmico [20].

Por otro lado, en piezas coladas; la morfología de los carburos MC depende de la velocidad de enfriamiento. Un enfriamiento acelerado, como ocurre en las regiones de la aleación cercanas al molde (zona chill), los carburos aparecen como pequeñas partículas distribuidas de forma discreta en las regiones interdendríticas de la matriz. Si la aleación es enfriada más lentamente, el carburo MC desarrolla una morfología dendrítica tal que los carburos individuales están interconectados con los espacios interdendríticos, tal como se muestra en la **Figura 2.11**.

Los carburos MC no son sensibles a los procesos de tratamiento térmico, también; se dice que en aleaciones forjadas los carburos MC poseen un mínimo efecto en las propiedades mecánicas. Esto es probablemente debido a que existe una relativa baja fracción en volumen, por su morfología redonda y distribución uniforme.

Una de las características más relevantes que presenta el carburo MC es su descomposición para la formación de un carburo más complejo de acuerdo con la siguiente reacción:

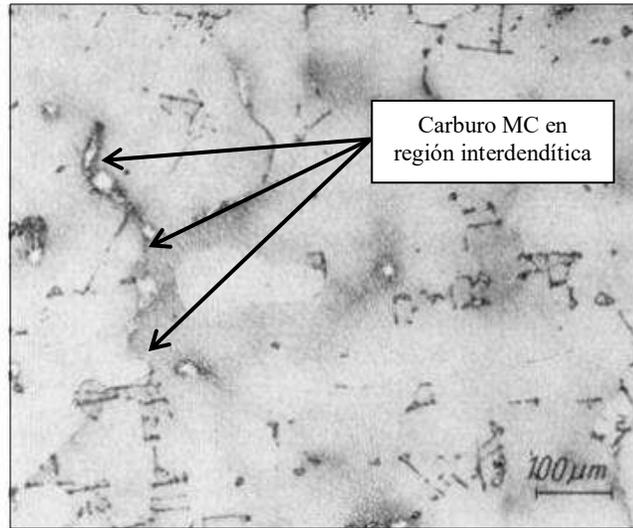
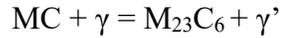


Figura 2.11 Carburos tipo MC interconectados en las regiones interdentíticas [21].

Otros tipos de carburos MC han sido observados en súper-aleaciones base níquel, pero son considerados como constituyentes relativamente menores. Algunos de esos carburos son: TaC, NbC, ZrC y VC.

2.11.2 Carburo tipo $M_{23}C_6$.

El carburo tipo $M_{23}C_6$ es probablemente el carburo más común observado en súper-aleaciones base níquel tratadas térmicamente. En este tipo de carburo el radical M representa al cromo (Cr); sin embargo, en aleaciones más complejas, la parte del cromo (Cr) puede estar acompañada por elementos tales como molibdeno (Mo), titanio (Ti), tungsteno (W) o niobio (Nb) [22]. El carburo tipo $M_{23}C_6$ posee una estructura cristalina FCC compleja, ya que posee alrededor de 116 átomos por celda unitaria. De forma general, el tamaño de celda del carburo $M_{23}C_6$ es tres veces mayor al de la matriz γ [20].

Los carburos $M_{23}C_6$ son formados durante el proceso de solidificación en aleaciones coladas, y en aleaciones forjadas dichos carburos precipitan durante el enfriamiento desde la temperatura de solubilización; o bien, durante los procesos de tratamiento térmico en el rango de $760^{\circ}\text{C} - 980^{\circ}\text{C}$. A menudo los carburos $M_{23}C_6$ son encontrados en forma de partículas secundarias discretas, las cuales se localizan precipitadas en los límites de grano, **Figura 2.12**.

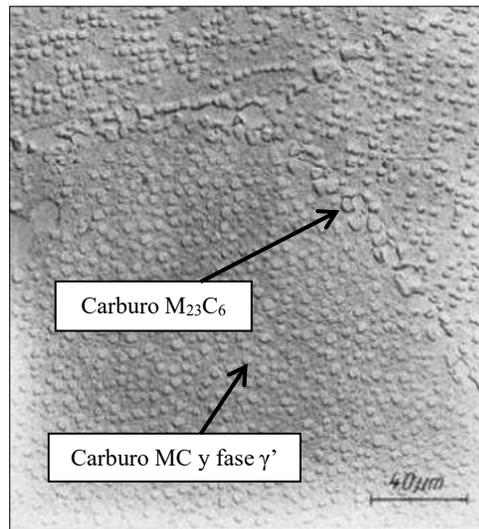


Figura 2.12 Aleación Udimet 710 presenta carburos tipo $M_{23}C_6$ en forma de partículas discretas precipitadas en el límite de grano. En el seno del grano se forman las fases γ' y carburos del tipo MC [20].

A pesar que el carburo $M_{23}C_6$ se encuentra en el rango de $760^{\circ}\text{C} - 980^{\circ}\text{C}$, dicho carburo no es estable a temperaturas por encima de los 1040°C , ya que este se solubiliza en la matriz austenítica γ . Cabe destacar, que la precipitación del carburo $M_{23}C_6$ no está restringido únicamente a los límites de grano, es decir; también suele formarse en límites de macla, así como en el seno del grano. De esta manera, el carburo $M_{23}C_6$ tiende a precipitar preferencialmente de acuerdo al siguiente orden: límites de grano, límites de macla incoherentes, límites de macla coherentes y finalmente en el seno del grano.

Cuando el carburo $M_{23}C_6$ precipita en los límites de grano la resistencia al creep y la ductilidad en la aleación se maximizan, sin embargo; en ocasiones dicho carburo puede formarse con una estructura celular debido al agotamiento de solutos durante la formación del mismo, este carburo con dicha morfología genera menores propiedades mecánicas. También, el carburo $M_{23}C_6$ puede precipitarse bajo una morfología acicular, la cual; es localizada en el seno del grano, dicho carburo tampoco es benéfico en las propiedades de la aleación.

2.11.3 Carburo tipo M_6C .

El tercer tipo de carburo más abundante detectado en las súper-aleaciones base níquel es el de tipo M_6C , también llamado carburo- η ; el cual es considerado como un carburo más estable que el de tipo $M_{23}C_6$ pero menos que el carburo MC. En el carburo M_6C , M representa la presencia de un metal refractario (Mo, W, Nb); en la mayoría de las aleaciones base níquel este tipo de carburo contiene una mezcla de metales refractarios y metales de transición [23].

De esta manera, una composición típica para el carburo M_6C puede ser representada como $(Ni, Co)_4(Mo, W)_2C$. Por otro lado, se ha reportado que dicho carburo posee cromo (Cr), silicio (Si) y algo de nitrógeno (N) en solución [23]. El carburo M_6C posee una estructura cristalina del tipo FCC, por lo tanto; la similitud en la estructura cristalina entre el carburo M_6C y el carburo $M_{23}C_6$ dificulta su distinción al utilizar difracción de rayos-X (DRX); sin embargo, es posible identificar ambos tipos de carburos visualmente al utilizar distintos tipos de reactivos atacantes.

Cuando el carburo M_6C precipita desde la matriz γ , su morfología es muy semejante al del carburo $M_{23}C_6$, el cual precipita en forma de partículas discretas; los cuales se localizan a menudo en los límites de grano. En la **Figura 2.13** se muestran tres morfologías diferentes de carburos tipo M_6C [20].

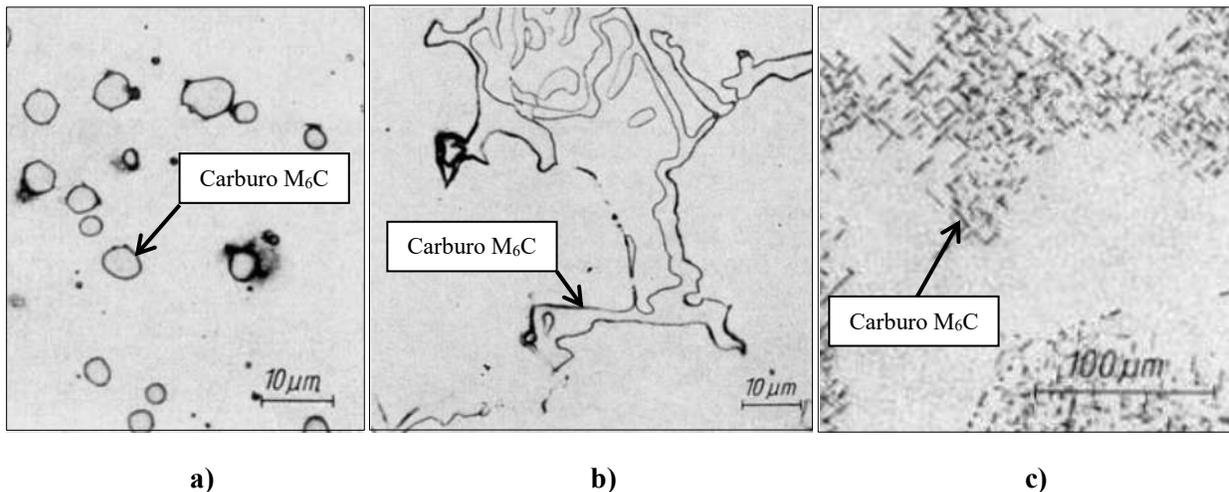


Figura 2.13 Tres tipos de morfologías del carburo M_6C : a) Partículas discretas en una aleación Waspalloy con 7% Mo; b) Fase irregular en una aleación monocristalina Mar-M200; c) Carburos precipitados en el límite de grano de la aleación Waspalloy con 7% Mo [22].

2.12 Fases no deseables y menores en súper-aleaciones base níquel.

Además de las fases gamma γ , gamma prima γ' , gamma doble prima γ'' y de los carburos; la mayoría de las aleaciones base níquel presentan además otros tipos de fases en menor cantidad y con efectos no benéficos o inocuos para el desempeño de la aleación. Algunas de las fases encontradas con tales propiedades son: nitruros o carbonitruros, boruros, fases de Laves, fase delta δ , fase sigma σ , fase μ , entre otras. A continuación, se describe algunas de las fases no deseadas presentes en la mayoría de las súper-aleaciones base níquel [21].

2.12.1 Nitruros y carbonitruros.

En la actualidad, las súper-aleaciones comerciales son fabricadas en hornos de vacío; esto con la finalidad de que el metal fundido no reaccione con la atmósfera gaseosa, sin embargo; las impurezas gaseosas tales como el oxígeno (O_2), hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2) no son completamente removidas. Como resultado, esos gases se combinan con los elementos más activos presentes en la aleación, formando así partículas de fases secundarias [22].

Se han encontrado óxidos precipitados en las súper-aleaciones procesadas, las cuales son muy dañinas ya que fragilizan al material, sin embargo; estas son sumamente escasas; esto es debido a que es posible eliminar el oxígeno durante el proceso de fusión en vacío. Por otro lado, el nitrógeno no es eficientemente removido durante el procesamiento al vacío, consecuentemente nitruros son observados en la aleación en forma de nitruro de titanio (TiN). Aparentemente, la afinidad competitiva entre el nitrógeno y el carbono por el titanio es casi la misma, por lo que es muy común encontrar nitrógeno combinado en forma de carburo de titanio (TiC) [23].

En muchas aleaciones base níquel se encuentra presente el nitruro de titanio (TiN), aun así; es difícil de distinguir del carburo de titanio (TiC), debido a que ambos presentan una morfología del tipo esferoidal [24]. Sin embargo, en condiciones de no ataque químico, las partículas de carburo de nitrógeno (TiN) son observadas de color naranja y/o amarillo; mientras que el carburo de titanio se observa de color oscuro, ver **Figura 2.14**.

Cabe destacar que el carburo de titanio (TiC) generalmente actúa como punto de nucleación para la posterior formación del nitruro de titanio (TiN), formando así partículas compuestas, observándose así dos colores en la fase: naranja y/o negro.

A dichas partículas se les denomina generalmente como “carbonitruros”. Dicha fase no deteriora las propiedades mecánicas de la aleación.

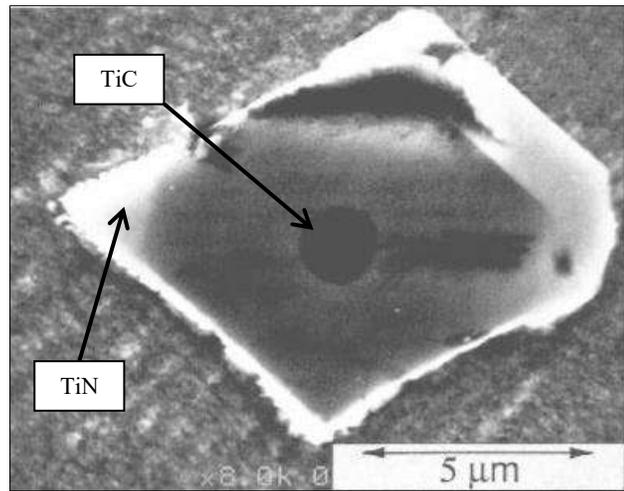


Figura 2.14 Carbonitruro en la aleación INCONEL 718, mostrando un centro oscuro formado por TiC (nucleante), rodeado por una fase facetada de TiN color blanco [25].

2.12.2 Fases TCP's.

Las fases TCP's (*Topologically Closed-Packed*) o fases topológicamente compactas, son un grupo de fases presentes en las súper-aleaciones base níquel cuya morfología es variada, sin embargo; es común encontrarlas en forma de láminas, **Figura 2.15**. Dichas fases son compuestos formados cuando la relación de radio atómico de los metales refractarios en la aleación excede cierto nivel con respecto a los átomos de níquel (Ni), cobalto (Co) y cromo (Cr) [29]. Por otro lado, la presencia de las fases TCP's tienen un efecto negativo en el desempeño de la aleación ya que tienden a ser fases frágiles, y mientras estas crecen; van consumiendo elementos químicos fortalecedores de la matriz, disminuyendo así las propiedades mecánicas en toda la aleación.

La formación de las fases TCP's se lleva a cabo cuando la cantidad de elementos refractarios excede el límite de solubilidad en la matriz γ , durante el proceso natural de solidificación o bien mediante tratamientos térmicos con periodos de permanencia extensos. Las fases TCP's se pueden presentar en distintos tipos de precipitados individuales, tales como: fase de Laves, δ , σ , μ , η , entre otras. En la actualidad, se ha probado en diferentes súper-aleaciones que la adición de rutenio (Ru) puede disminuir e incluso eliminar la formación de las fases TCP's esto

es debido que el rutenio (Ru) posee un bajo coeficiente de difusión, consecuentemente dificulta la formación de dichas fases [30].

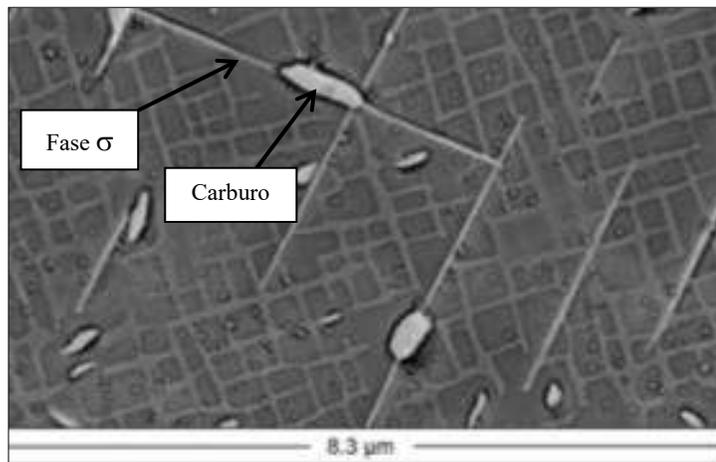


Figura 2.15 Fases TCP's presentes en la aleación base níquel Astra 1-20 recocida por 50 h a 1050°C.

Nótese el crecimiento de la fase σ a partir de la fase carburo.

2.12.3 Fases de Laves.

Las fases de Laves pertenecen a la familia de fases TCP's y se encuentran presentes en la micro-estructura de la mayoría de las súper-aleaciones base níquel. El criterio para la formación de este tipo de fases es que los átomos de soluto y solvente deben tener una relación $R_{\text{soluto}}/R_{\text{solvente}}$ dentro del rango de 1.08 a 1.32 [20]. La estructura de las fases de Laves consiste de dos capas de átomos cuya fórmula es AB_2 . En combinación con los elementos de aleación, las fases de Laves se encuentran de acuerdo a la siguiente fórmula general: $(Fe, Mn, Cr, Si)_2(Mo, Ti, Nb)$ presentando una estructura cristalina hexagonal (HCP); es común su formación en el rango de temperatura de 650°C – 1100°C [31]

La morfología de las fases de Laves es variable, sin embargo; es común encontrarla en muchas aleaciones base níquel con una morfología del tipo eutéctica, **Figura 2.16**. Por otro lado, el incremento de ciertos elementos tales como el niobio (Nb), molibdeno (Mo) y el silicio (Si) promueve la formación de fases de Laves. En piezas coladas con alto contenido de niobio (Nb) las fases de Laves se forman preferentemente en las regiones interdendríticas, sin embargo al contener altos porcentajes de carbono en la aleación se promueve la formación de carburos de niobio en lugar de las fases Laves [32].

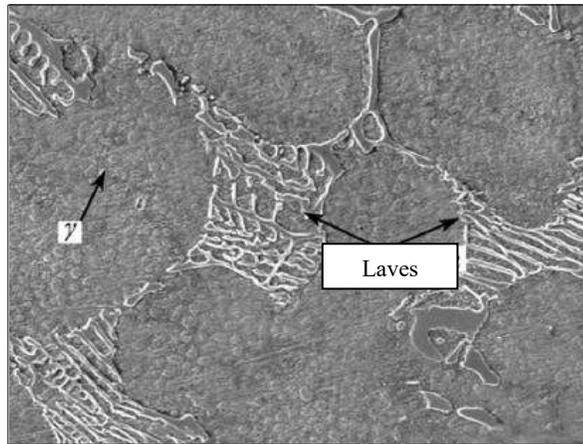


Figura 2.16 Formación de fases Laves con morfología eutéctica en una súper-aleación K4169 [33].

2.12.4 Fase δ .

Las súper-aleaciones base níquel, como se mencionó anteriormente; se componen principalmente de distintas fases además de la matriz austenítica γ dependido del grado de exposición térmica de la aleación. Cuando la aleación es expuesta a largos periodos de tratamiento térmico, la fase γ'' transforma a la fase δ (Ni_3Nb), la cual posee una estructura cristalina ortorrómbica y esta precipita a temperaturas superiores a los 900°C . La precipitación de la fase δ generalmente ocurre en los límites de grano seguido por el crecimiento en forma de placas delgadas extendiéndose en el interior del grano, **Figura 2.17**. Sin embargo, la nucleación de dicha fase también puede llevarse a cabo inter-granularmente en presencia de la fase γ' [34].

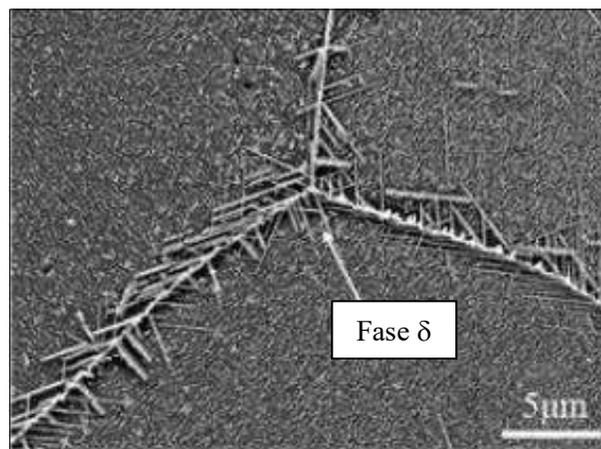


Figura 2.17 Formación de fase δ (Ni_3Nb) en una aleación INCONEL 625 bajo condiciones de colada [35].

A pesar de que la fase δ es termodinámicamente más estable que la fase γ'' , la lentitud de precipitación de la fase δ indica que su formación se encuentra por encima de los 900°C y esta es antecedida siempre por la fase γ'' . Esto es, debido a que ambas fases requieren de niobio (Nb) para su formación como agente precipitante, lo cual indica que el crecimiento de la fase δ ocurre con una disminución simultánea de la fase γ'' , sin embargo; a temperaturas superiores a los 900°C la fase γ'' se transforma en la fase δ .

Debido a su morfología, la fase δ no contribuye al endurecimiento, por el contrario, su presencia indica una pérdida de resistencia debido a la eliminación de la fase γ'' , por otro lado; su presencia generalmente es asociada con la susceptibilidad del agrietamiento en caliente.

2.12.5 Fase σ .

La fase σ es la fase en menor cantidad en las súper-aleaciones base níquel. La fase σ se caracteriza por ser dura y frágil la cual fue observada inicialmente en sistemas de aleación Fe-Cr. Sin embargo, en la actualidad es bien sabido que la fase σ es susceptible a formarse en aleaciones que contengan metales de transición en su composición. Dicha fase, posee una estructura cristalina del tipo tetragonal con treinta átomos por celda unitaria, la composición de la fase σ suele ser variable, sin embargo; mediante diversos estudios se ha encontrado una fórmula aproximada de la fase σ : $(Cr, Mo)_x(Ni, Co)_y$, donde x, son valores que pueden variar de 1 a 7 [20].

Por otro lado, la fase σ es observada en aquellas aleaciones base níquel que fueron expuestas a largos periodos de tratamiento térmico (> 100 h) a temperaturas dentro del rango de los 538°C a 982°C. De manera general, la fase σ se encuentra en forma de placas, como agujas o bien en forma de listón; eso es notorio en la sección transversal bajo acabado de pulido como se muestra en la **Figura 2.15**. Cuando se presenta la fase σ en suficientes cantidades, entonces se alcanza una morfología del tipo Widmanstätten, tal como se muestra en la **Figura 2.18**. Se ha observado que tanto los límites de grano, así como los límites en fases secundarias son los sitios preferidos para la nucleación de la fase σ .

La existencia de la fase σ en excesivas cantidades, puede causar el deterioro de las propiedades mecánicas en la aleación, tales como: resistencia al impacto, resistencia al creep, ductilidad de conformado y vida útil general de la aleación.

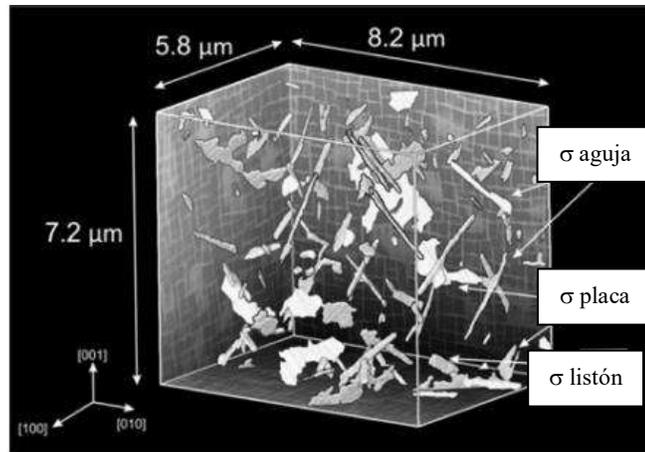


Figura 2.18 Morfología de listón, placa y aguja de la fase σ [36].

2.13 Segregación en las súper-aleaciones base níquel y coeficiente de segregación k .

Durante el proceso de solidificación en aleaciones, ocurre el fenómeno denominado sub-enfriamiento constitucional, el cual es común en las súper-aleaciones debido al alto contenido de elementos que las constituyen. Dicho fenómeno consiste en la formación de un líquido sub-enfriando que se encuentra por debajo de la temperatura de fusión de equilibrio de dicha aleación. Consecuentemente, algunos elementos solutos son rechazados hacia el líquido o regiones interdendríticas, mientras que otros elementos permanecen en el núcleo de las dendritas, ver **Figura 2.19**.

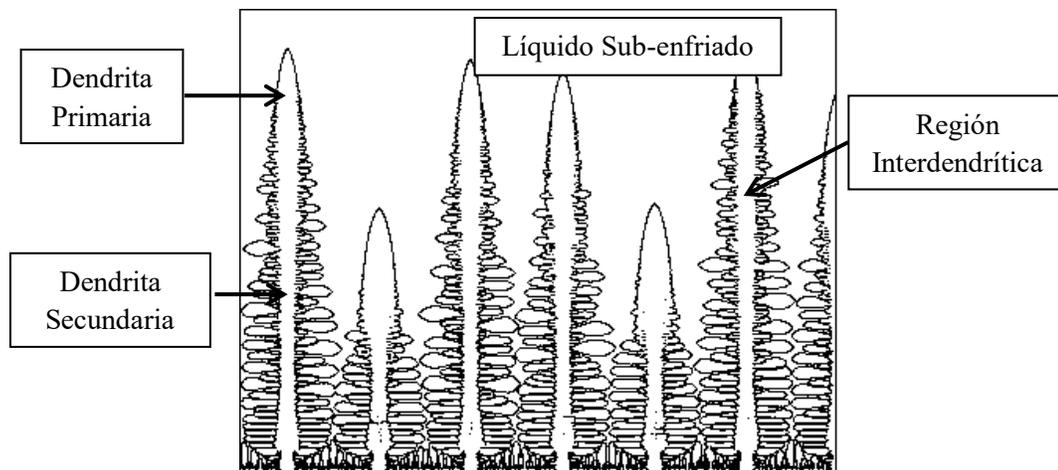


Figura 2.19 Crecimiento dendrítico y fenómeno de segregación durante el proceso de solidificación [55].

Una forma de determinar qué elementos segregan hacia las regiones interdendríticas y cuáles permanecen en el núcleo de la dendrita es calculando el coeficiente de segregación (k). Dicho

procedimiento consiste en considerar la composición química de ambas regiones (dendrita y zona interdendrítica) tal como se describe a continuación:

$$k = \frac{C_{\text{Núcleo}}}{C_{\text{Interdendrítico}}} \quad (1)$$

Dónde:

$C_{\text{Núcleo}}$ = Composición química en el núcleo de las dendritas.

$C_{\text{Interdendrítico}}$ = Composición química en las regiones interdendríticas.

Si $k < 1$ Entonces las especies químicas segregan a las regiones interdendríticas.

Si $k > 1$ Entonces las especies químicas permanecen en los núcleos dendríticos (no hay segregación).

2.14 Desempeño a la corrosión de las aleaciones base níquel.

En las últimas décadas, numerosos investigadores han concentrado esfuerzos en mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de las súper-aleaciones variando la composición química, así como los ciclos de tratamiento térmico. Dichas variaciones impactan directamente en la cantidad, morfología, distribución y tipo de fases en la microestructura de la súper-aleación, y por ende; se altera su desempeño a la resistencia a la corrosión.

A continuación, se muestran los mecanismos de corrosión más comunes en súper-aleaciones base níquel, técnicas más recientes para su evaluación, así como trabajos de investigación actualmente realizados.

2.14.1 Corrosión uniforme o generalizada.

De manera general, existen tres mecanismos principales mediante los cuales las aleaciones pueden sufrir deterioro, estas son: corrosión uniforme, corrosión por picadura y corrosión intergranular o sensibilización.

Particularmente, la corrosión uniforme se caracteriza por una reacción química que actúa uniformemente sobre la superficie del metal expuesto a la corrosión. El deterioro uniforme se presenta en aleaciones con homogeneidad microestructural, es decir, el potencial electroquímico

entre las fases y los límites de grano no son muy distantes sus valores entre sí, **Figura 2.20**; entendiéndose como potencial electroquímico como la capacidad que posee una aleación a ser corroído frente a un medio específico [8]

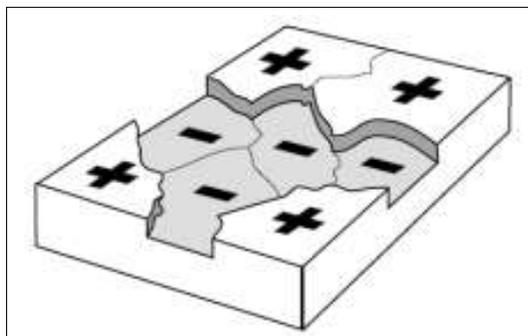


Figura 2.20 Corrosión uniforme en aleaciones [16].

Particularmente en súper-aleaciones base níquel, el fenómeno de corrosión uniforme ocurre cuando el material presenta bajos gradientes de composición química, así como la ausencia de fases, es decir; en condición de solubilizado, sin embargo; eso rara vez ocurre debido a que las súper-aleaciones son muy susceptibles a la precipitación de fases cuando se les somete a ciclos térmicos y condiciones de servicio.

2.14.2 Corrosión por picadura.

La corrosión por picadura o también llamada corrosión localizada, es un tipo de deterioro que genera la formación de pequeños agujeros en la aleación. Este tipo de corrosión es considerada la más dañina ya que puede provocar perforación parcial en el material. La profundidad y cantidad de picaduras pueden variar dependiendo de la naturaleza química del medio fluido al que la aleación está expuesta, así como la configuración de fases de la misma.

Las picaduras se forman en aquellas zonas de la aleación donde se produce un aumento abrupto en la velocidad de corrosión. Específicamente, las picaduras suelen nuclear en inclusiones no metálicas, precipitados o en regiones de elevada heterogeneidad química y estructural.

La propagación de dichas picaduras trae consigo la disolución de la aleación en el agujero mientras se mantiene un elevado grado de acidez química en el electrolito atrapado en la cavidad [10]. Cabe destacar, que la corrosión por picadura también suele presentarse en aleaciones que tienden a pasivarse, es decir; que forman una capa protectora de óxido y esta es dañada

químicamente o mecánicamente, formando así cavidades. A continuación, en la **Figura 2.21** se muestra esquemáticamente el fenómeno de corrosión localizada.

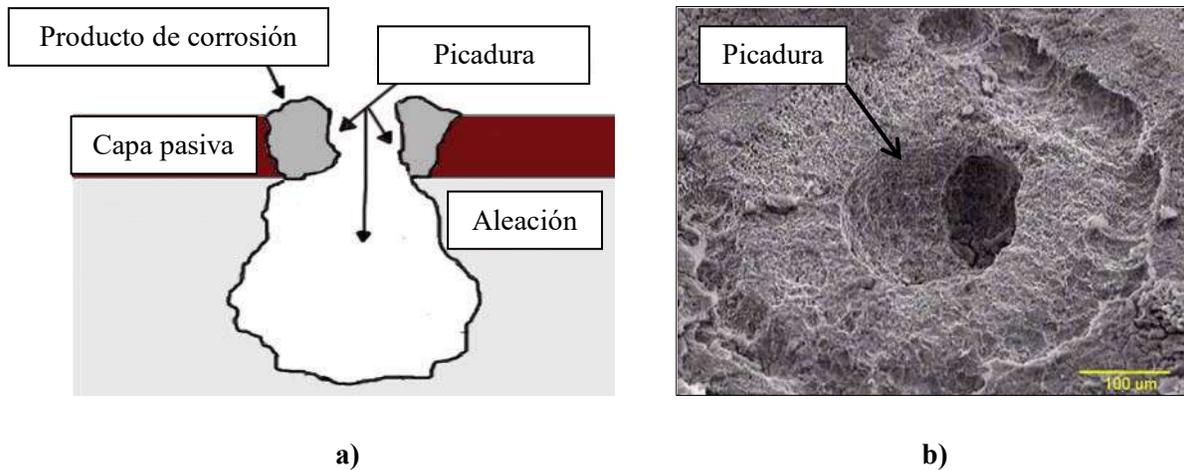


Figura 2.21 a) Esquema del fenómeno de picadura a través de una capa pasiva. b) Imagen MEB de una picadura formada en acero inoxidable AISI 304 [14].

2.14.3 Corrosión intergranular o sensibilización.

Este tipo de corrosión es también denominada sensibilización de las aleaciones, la cual; posee la característica de formarse en las regiones adyacentes a los límites de grano de la aleación. Bajo condiciones ordinarias, si un metal se corroe uniformemente, los límites de grano serán sólo ligeramente más reactivos que la matriz, sin embargo; bajo condiciones de trabajo a elevadas temperaturas o de tratamiento térmico, entonces las regiones del límite de grano se tornan mucho más reactivas y susceptibles a ser corroídas. De manera específica, las súper-aleaciones base níquel, así como algunos aceros inoxidable; sufren de susceptibilidad a la corrosión intergranular cuando se les somete a corte, soldadura o cualquier proceso térmico que genere la precipitación de fases secundarias.

Esto ocurre debido a que, durante dicho proceso, se forman carburos de cromo tipo $M_{23}C_6$ en los límites de grano, los cuales; durante su formación consumen el cromo que originalmente se encontraba en solución sólida en la matriz (γ), dejando así zonas empobrecidas de cromo y vulnerables a la corrosión, ver **Figura 2.22**.

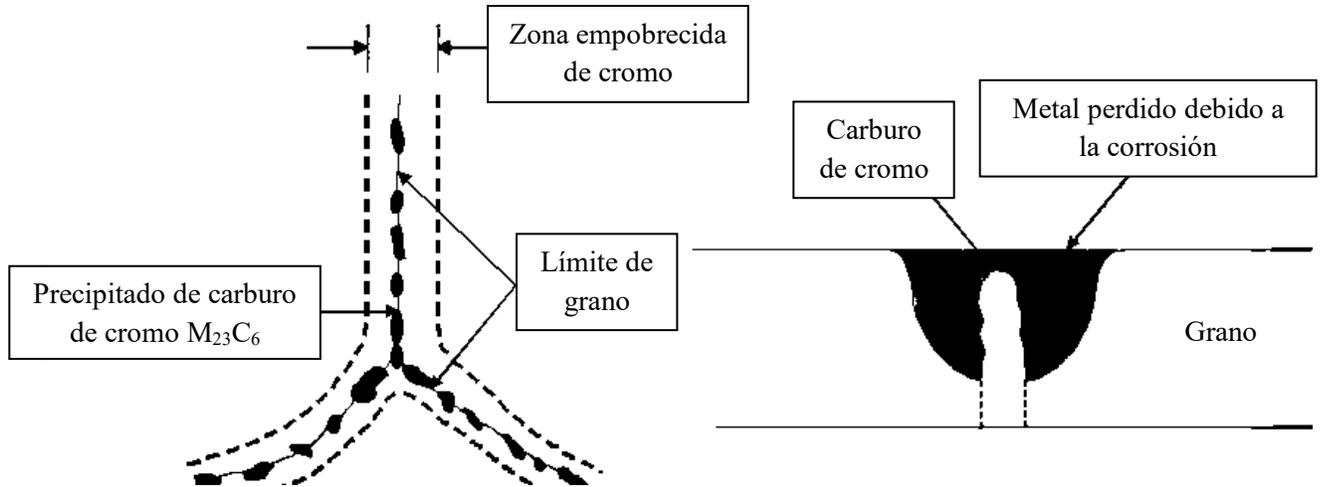


Figura 2.22 Representación esquemática de la precipitación del carburo de cromo $M_{23}C_6$ en el límite de grano y su efecto en el grado de sensibilización [11].

2.15 Revisión bibliográfica relacionada la corrosión de súper-aleaciones base níquel.

A continuación, se describen algunos de los trabajos más relevantes relacionados a la corrosión de súper-aleaciones base níquel, así como su desempeño en ambientes altamente corrosivos:

En las últimas décadas, numerosos investigadores se han concentrado en mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión tanto en aceros, así como en súper-aleaciones variando la composición química, así como en los ciclos de tratamiento térmico y termomecánico. Dichas variaciones impactan directamente en la cantidad, morfología, distribución y tipo de fases en la microestructura de la súper-aleación, y por ende; en su desempeño mecánico y de resistencia a ambientes corrosivos.

Es relevante para muchos investigadores el estudiar el efecto de dichas adiciones en el comportamiento a la resistencia a la corrosión en las súper-aleaciones, J. Potgieter y colaboradores [37], determinaron la influencia de rutenio en la resistencia a la corrosión en un acero inoxidable dúplex con 22% de cromo.

Probaron con cuatro aleaciones: la primera de ellas sin contenido de rutenio, las siguientes con 0.14%, 0.22% y 0.28% de rutenio. Las tres aleaciones fueron sometidas a un baño de ácido sulfúrico a 25°C, 55°C y 90°C durante un periodo de 30 minutos a 48 horas, esto para determinar

la velocidad de corrosión. A través de los resultados, concluyeron que la aleación con mayor cantidad de rutenio presenta mayor resistencia a la corrosión al ser expuesta en ácido sulfúrico.

D. Dep y colaboradores [38], llevaron a cabo un estudio de oxidación y corrosión en caliente en una súper-aleación base níquel en ambientes de sulfato, clorato y vanadato para evaluar la resistencia a la corrosión a distintas temperaturas y ambientes. La aleación fue seccionada en probetas de 500 mm² y homogeneizada a 1205°C durante 5 horas, posteriormente se recubrieron dichas probetas con las siguientes sales: 100% Na₂SO₄, 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl y 60% Na₂SO₄ + 30% NaVO₃ + 10% NaCl. Las probetas se colocaron en un crisol de zirconia dentro de un horno mufla a 900°C, 925°C, 950°C y 975°C. Las muestras fueron retiradas del horno y medido el peso ganado por efecto de la corrosión. El mismo experimento lo llevaron a cabo pero sin cubierta de sales en las probetas. Los resultados del experimento de corrosión son resumidos en las gráficas de ganancia de peso contra tiempo, ilustrados en la **Figura 2.23 a) y b).**

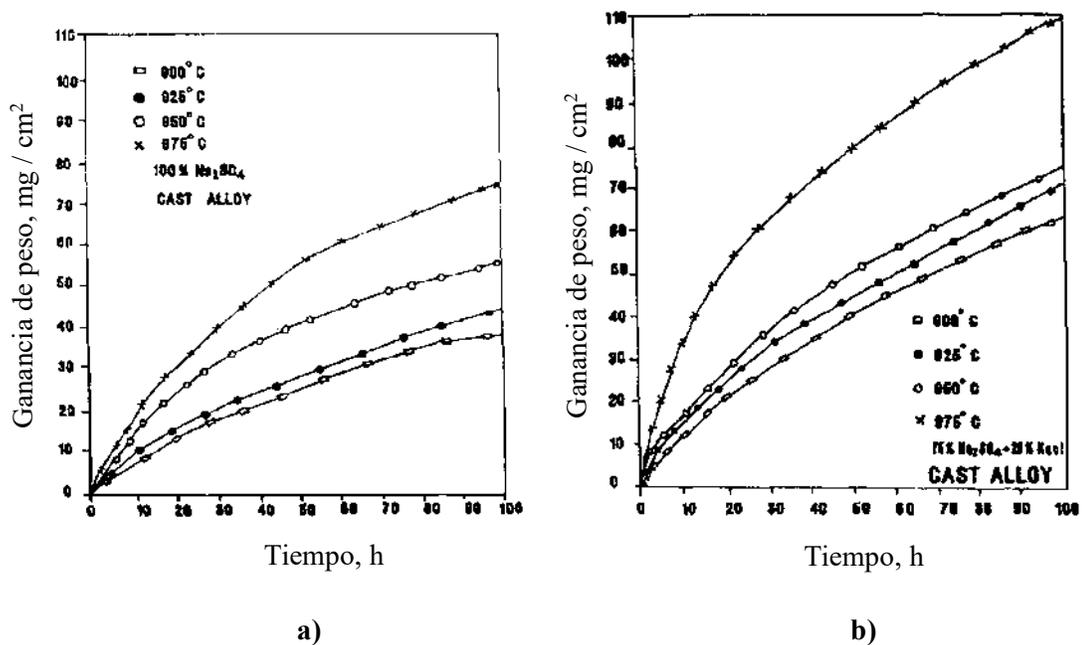


Figura 2.23 a) Ganancia de peso en probetas con 100% Na₂SO₄, b) ganancia de probetas con 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl y 60% Na₂SO₄ [38].

Los autores concluyeron que los óxidos formados en todas las muestras no sirven como protección pasivadora frente a la corrosión en caliente. La presencia de azufre en forma de sulfato puede causar sulfatación por debajo de la capa oxidada. También, el cloro en forma de cloruros

causa la formación de especies volátiles, causando huecos en los límites de grano, destruyendo la integridad de la aleación y debilitando sus propiedades mecánicas.

Por otro lado, Zhao y colaboradores [39], estudiaron el efecto en la variación de los ciclos de tratamiento térmico de envejecido así como de la cantidad de titanio, aluminio y silicio en la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas de una súper-aleación de composición comercial INCONEL 740, ampliamente utilizado en tuberías para calderas expuestas a elevadas temperaturas. Fabricaron la aleación mediante un horno de inducción al vacío, posteriormente el lingote obtenido fue homogeneizado a 1204°C por 16 horas y laminado en caliente hasta obtener un espesor de 15 mm a una temperatura de 1050°C.

Los autores probaron distintas temperaturas de envejecido en la aleación: 704°C, 725°C, 750°C y 760°C durante un tiempo de permanencia de 5000 horas. Demostraron que por debajo de 725°C en el tratamiento de envejecido, la aleación mantiene sus propiedades mecánicas, así como su resistencia a la corrosión; por otro lado, por encima de esta temperatura la aleación presenta deterioro en resistencia mecánica, así como en su resistencia a la corrosión.

Como se ha mencionado, las propiedades mecánicas, así como la resistencia a la corrosión son fuertemente influenciadas por la composición química, así como del proceso de tratamiento térmico de envejecido; sin embargo, estos no son los únicos parámetros que determinan el comportamiento de las súper-aleaciones; otro aspecto es la evolución de la microestructura durante la deformación plástica a elevadas temperaturas.

F. Weng colaboradores [40], analizaron la influencia del niobio en una súper-aleación base níquel en la resistencia a la corrosión en caliente a 800°C sometida a un baño de sales fundidas como solución corrosiva de 75%Na₂SO₄-25%NaCl. Los autores realizaron dos súper-aleaciones; la primera de ellas denominada “aleación base” sin contenido de niobio y la segunda con un 2% de niobio.

Ambas aleaciones fueron recocidas por 4 horas a 1200°C y envejecidas por 10 horas a 800°C. Al exponer las aleaciones en la solución corrosiva a 800°C durante 20 horas, la aleación con menor resistencia a la corrosión presenta una capa compuesta por Cr₂O₃, TiO₂, NiC₂O₄ y NiO, los cuales fueron determinados mediante difracción de rayos-X DRX. La formación de dichos óxidos representó una ganancia de peso en la aleación, por lo que efectuaron una comparación de

los pesos iniciales de la aleación base y la aleación con niobio antes y después del ensayo de corrosión. Encontraron que la aleación base ganó más peso que la aleación con niobio al final del ensayo, por lo tanto, la aleación con niobio posee mayor resistencia a la corrosión, tal como se ilustra en la **Figura 2.24**. Los investigadores concluyeron que la súper-aleación con 2% de Nb posee una mejora en la resistencia a la corrosión de hasta 30% con respecto a la aleación base.

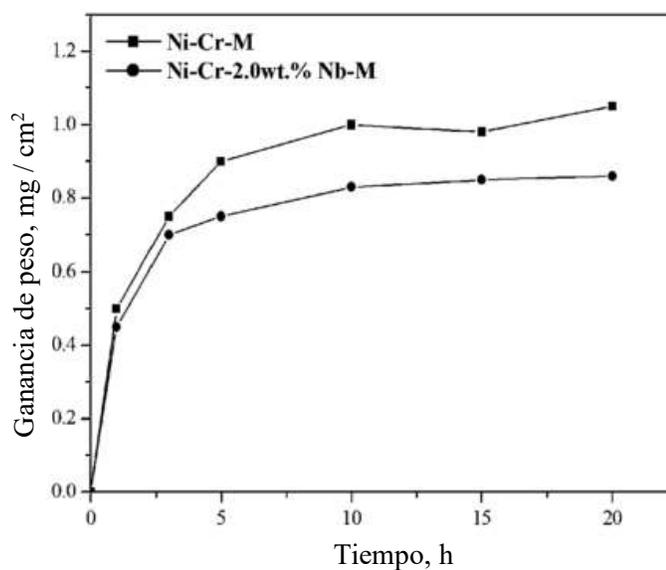


Figura 2.24 Velocidad de corrosión en aleaciones base níquel con y sin niobio a 800°C durante 20 horas en baño de sales fundidas 75%Na₂SO₄-25%NaCl [40].

2.16 Revisión bibliográfica relacionada a la mejora de las propiedades mecánicas de las súper-aleaciones base níquel.

Por otra parte, debido a la creciente necesidad de aleaciones que además de resistir a la corrosión, posean una elevada resistencia mecánica, diversos investigadores han probado con diferentes elementos de aleación en súper-aleaciones comerciales, esto con la intención de determinar su efecto en las propiedades mecánicas de dichos materiales; a continuación, se detallan algunas de las investigaciones de mayor relevancia.

E. Shoemaker [41] realizó un análisis en las propiedades así como el proceso de tratamiento térmico en la súper-aleación comercial base níquel 625. Establecen, que la aleación es endurecible por precipitación o envejecido cuando en la composición química se tiene cerca de 4% de niobio; si la aleación es calentada dentro de un rango de 649°C a 871°C, entonces esta formará precipitados del tipo Ni₃Nb también denominada gamma bi-prima (γ''), la cual junto con la

formación de algunos carburos ayudan a reforzar la matriz austenítica y aumentar significativamente la resistencia de la aleación. Al someter la aleación a un tratamiento térmico de recocido, esta presenta una resistencia a la tensión y a la cedencia de 896.3 MPa y 413.6 MPa, respectivamente. Sin embargo, el material envejecido entre 649°C y 677°C por periodos de permanencia extensos (por encima de 10 horas), la aleación muestra una resistencia a la tensión de 1103 MPa y a la cedencia de 758 MPa. En la **Figura 2.25** se muestra el diagrama TTP (tiempo, temperatura, precipitación) típicamente utilizado para predecir las fases secundarias que se formarán durante el proceso de tratamiento térmico de envejecido en la súper-aleación comercial base níquel 625.

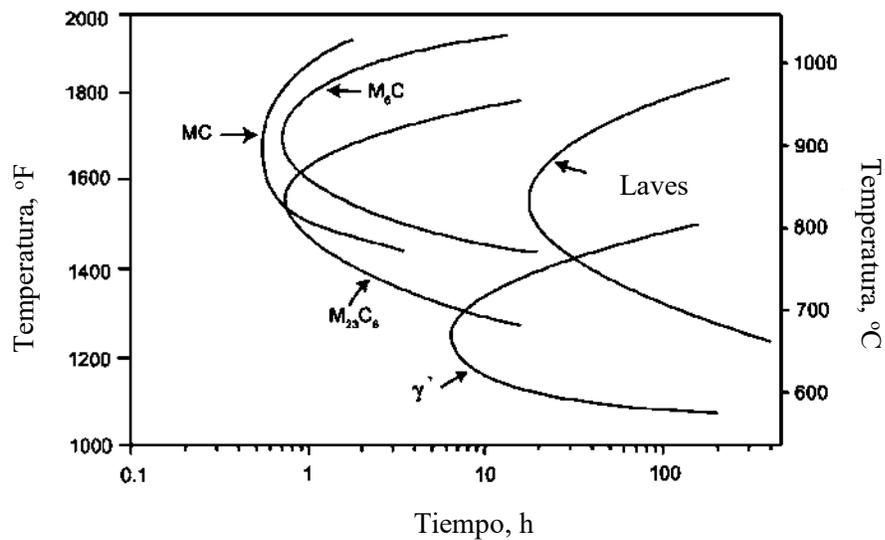


Figura 2.25 Diagrama TTP para súper-aleación base níquel 625 [41].

L. Xiao y colaboradores [42], estudiaron el efecto de la adición de boro en la velocidad de crecimiento de grieta sometida a fatiga para una súper-aleación INCONEL718 a temperatura ambiente y a 650°C. Notaron que la aleación presenta agrietamiento a través del grano (transgranular) en la superficie durante el ensayo de fatiga a temperatura ambiente; por otro lado, la muestra a ser sometida al mismo ensayo a 650°C presenta una mezcla de modos de agrietamiento transgranular e intergranular. El modo de fractura cambia de intergranular a transgranular y muestra un incremento de marcas producto de la deformación plástica al incrementar la concentración de boro a 650°C.

Finalmente, determinaron que la mejora en la resistencia al crecimiento de grieta se debe a que la adición de boro atribuyó principalmente el aumento de la cohesión en el límite de grano minimizando el efecto de deterioro del oxígeno y aumentando la resistencia al movimiento de las dislocaciones en la punta de la grieta.

Matysiak y colaboradores [43], caracterizaron una súper-aleación comercial Hynes 282 en condiciones de colada (*as-cast*) mediante difracción de rayos-X, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión; cuya composición se muestra en la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3 Composición química de la súper-aleación comercial Hynes 282 [43].

Elemento	C	Si	S	P	Mn	Cr	Mo	V	W	Ti
% Peso	0.0598	0.066	0.0036	0.006	0.038	20.27	8.21	0.032	0.08	2.32
	Co	Al	B	Nb	Ta	Mg	Fe	Zr	N	Ni
	10.02	1.74	0.003	0.06	0.03	0.006	1.21	0.001	55 ppm	Bal

En sus resultados, reportaron que la microestructura dendrítica se compone de fase gamma doble prima, carburos, nitruros, carbosulfuros y otras fases precipitadas tipo M_2SC . Determinaron a través de su estudio que la fase gamma bi-prima precipita 3.6% en las dendritas y un 8.5% en las zonas interdendríticas. También, que los nitruros metálicos primarios (NM) son dispersados homogéneamente en la micro-estructura en condición de colada, dichos nitruros precipitan preferencialmente en las áreas interdendríticas, tal como se muestra en la **Figura 2.26**.

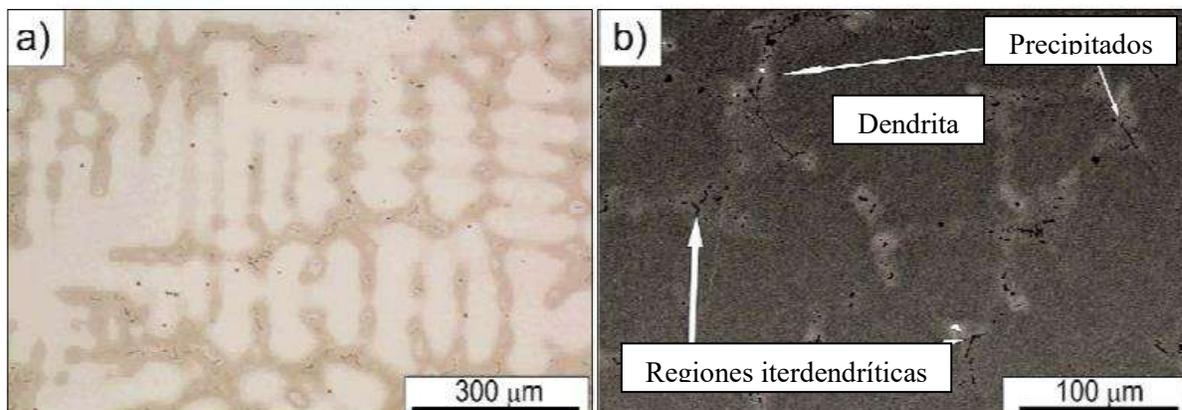


Figura 2.26 Distribución de nitruros metálicos (MN) en aleación Hynes 282 en condición *as-cast* [43].

Tehovnik y colaboradores [44], realizaron pruebas en una súper-aleación base níquel 625 rodada en caliente a 1200°C durante 1 a 5 pasadas con esfuerzos de entre 720 MPa y 900 MPa para determinar la evolución de la microestructura durante el mecanismo de recristalización dinámica. Utilizaron microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de electrones retrodispersados para caracterizar las muestras metalográficas, revelar la microestructura y así determinar la evolución de la microestructura durante el rolado.

En su investigación, demostraron que la recristalización comienza en las fronteras de granos deformados, sin embargo; a elevadas velocidades de deformación los nuevos granos recristalizados nuclean en los límites de macla. También, la desorientación de los granos deformados incrementa durante el rolado a bajas temperaturas.

Por otro lado, Szeliga y colaboradores[45], investigaron la influencia de la cubierta de carburo de silicio en el proceso de solidificación y la formación de poros debido a la contracción al colar una súper-aleación INCONEL 713C. Mediante mediciones de temperatura durante la colada de la aleación, determinaron que la aplicación de capas de carburo de silicio en los moldes provoca un incremento en la velocidad de enfriamiento de aproximadamente 0.1 K/s en comparación con los moldes sin dicha cubierta.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, mediante el diagrama de flujo mostrado en la **Figura 3.1** muestra de forma esquemática el procedimiento que se llevó a cabo para la realización de este proyecto.

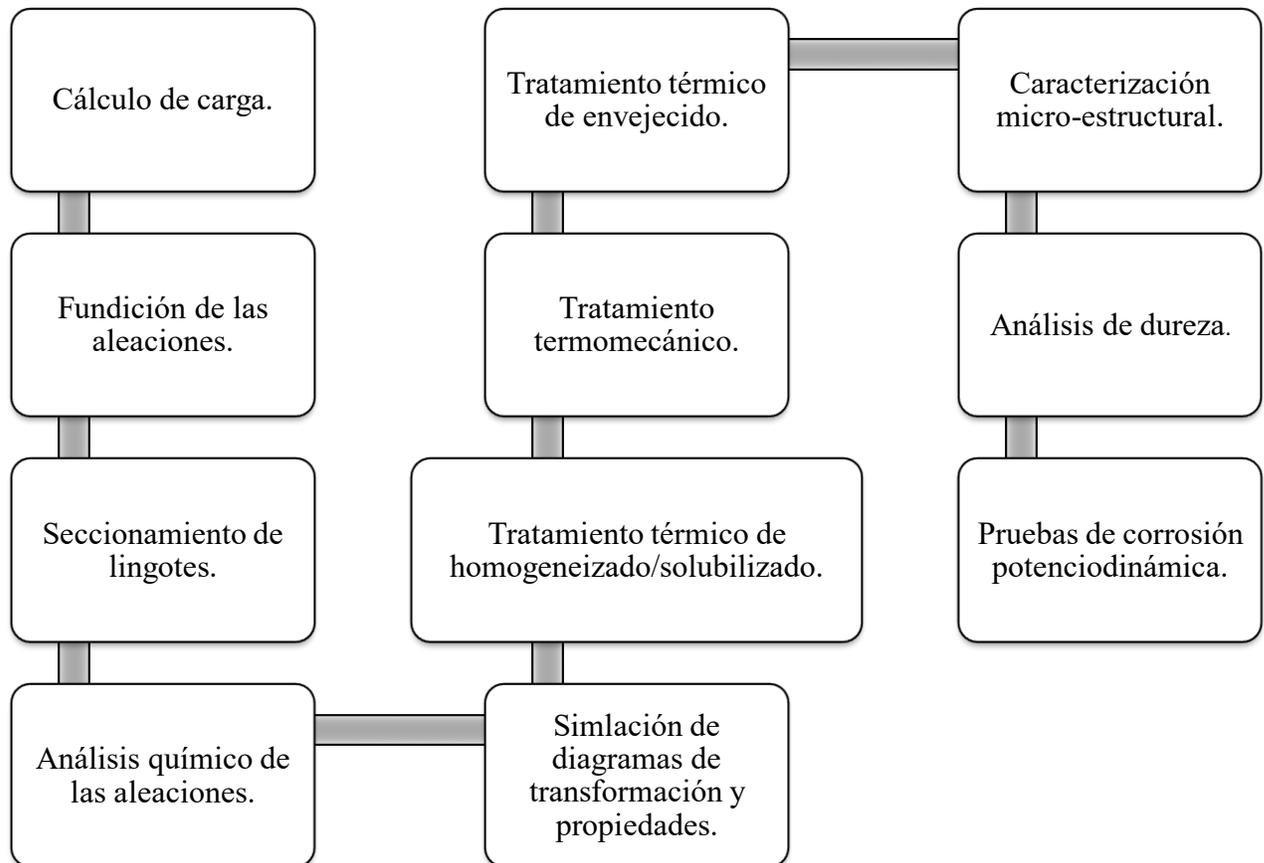


Figura 3.1 Diagrama de flujo de procedimiento experimental.

3.1 Cálculo de carga.

Para llevar a cabo la fabricación de la aleación, se utilizó la composición nominal del INCONEL 625 comercial; la cual se muestra en la **Tabla 3.1** [46]. Como es notable, la aleación se compone por 13 elementos químicos, así como un elevado contenido de níquel ya que es el elemento base de dicho material; sin embargo, el segundo elemento de mayor contenido en la aleación es el cromo, seguido por el molibdeno; lo que hace esta aleación sea un sistema metálico Ni-Cr-Mo.

Tabla 3.1 Composición comercial de la aleación INCONEL 625 [46].

Elemento	Cr	Mo	Co	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	C	Si	P	S	Ni
% Peso	20-23	8-10	1 Max	3-15-4.15	0.4 Max	0.4 Max	5 Max	0.5 Max	0.1 Max	0.5 Max	0.015 Max	0.015 Max	Bal

Cabe destacar, que la composición de la aleación INCONEL 625 detallada en la **Tabla 3.1** no es restrictiva, es decir; el contenido de elementos químicos en el material puede variar dentro de un rango establecido, esto con la finalidad de facilitar su fabricación. Esta composición se utilizó para diseñar la aleación que fungió como aleación base o aleación de partida.

Por otro lado, de forma análoga; se desarrolló otra aleación con la misma composición que la aleación base de partida, mostrada en la **Tabla 3.1.**, pero esta vez con adiciones de boro, zirconio y rutenio en su composición química. A este nuevo material se le denominó aleación experimental, de la cual; su composición química se especifica en la **Tabla 3.2.**

Tabla 3.2 Composición de la aleación INCONEL 625 experimental con adiciones de boro, zirconio y rutenio.

Elemento	Cr	Mo	Co	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	C	Si	P	S	Ni
% Peso	20-23	8-10	1 Max	3.15-4.15	0.4 Max	0.4 Max	5 Max	0.5 Max	0.1 Max	0.5 Max	0.015 Max	0.015 Max	Bal
Elemento	B	Zr	Ru										
% Peso	0.01	0.1	0.15										

Para la manufactura de la aleación base así como también de la aleación experimental, se llevó a cabo un cálculo de carga estimativo; esto con la finalidad de determinar la cantidad de elementos y ferroaleaciones necesarios y de esta manera obtener una composición química aproximada a las composiciones mostradas en la **Tablas 3.1 y 3.2**.

Cabe mencionar, que algunos elementos tales como el níquel (Ni), cromo (Cr), molibdeno (Mo), entre otros, fueron añadidos a la carga metálica en su forma comercialmente pura; lo que significa que estos elementos poseen aproximadamente un 99% de pureza mientras que el 1% restante son elementos residuales tales como azufre (S), silicio (Si), fósforo (P) y hierro (F); los cuales, son adicionados de manera no intencional a la aleación.

Por otro lado, para la adición de los elementos faltantes; se realizó añadiendo ligas metálicas o ferroaleaciones; la cuales, son a su vez también aleaciones que poseen el elemento de interés acompañado de otros elementos que deben ser considerados ya que se agregan de forma simultánea en la composición general de la aleación. Por lo tanto, para la adición de titanio (Ti) y niobio (Nb) se utilizó ferro-titanio (FeTi) y ferro-niobio (FeNb) respectivamente; donde su composición química se especifica en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3 Composición química de las ferroaleaciones FeNb y FeTi.

Ferro-aleación	FeNb	Ferro-aleación	FeTi
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
Nb	66	Ti	70
Fe	31	Fe	30
C	0.12		
Si	2		
Al	0.45		
P	0.12		
S	0.07		

Una vez conocida la composición química de cada elemento y ferro-aleación, se realizó el cálculo carga para obtener la aleación INCONEL 625; esto se efectuó tanto para la aleación base así como para la aleación experimental. A continuación, en la **Tabla 3.4** se muestran las cantidades específicas de cada adición para obtener 5 kg de aleación base.

Tabla 3.4 Cantidad específica de elementos y ferro-aleaciones para la fabricación de 5 kg de INCONEL 625 de composición base.

Cantidad	5 kg	
Adición	g Añadido	Presentación
Cr	1100	CP
Ni	2910	CP
Mo	450	CP
Co	50	CP
FeNb	304	FA
Al	19	CP
FeTi	29	FA
C	0	CP
Fe	96	CP
Mn	25	CP
Si	19	CP
P	0	CP
S	0	CP
Total	5000	

CP: Comercialmente puro. FA: Ferro-aleación.

Posteriormente, para la manufactura de la aleación INCONEL 625 experimental, se utilizaron las mismas adiciones mostradas en la **Tabla 3.4**, con la excepción de que para esta aleación se añadieron además boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) en su composición química. De igual manera que la aleación base, se fabricó 5 kg de aleación. La cantidad exacta de adiciones para la aleación experimental se muestra en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3.5 Cantidad específica de boro, zirconio y rutenio para la fabricación de 5 kg de INCONEL 625 experimental.

Adición	g Añadido	Presentación
B	0.5	CP
Zr	5.1	CP
Ru	7.5	CP

CP: Comercialmente puro.

Es preciso tener en cuenta que todas las ferro-aleaciones utilizadas tanto en la aleación base, así como en la aleación experimental poseen contenidos de azufre (S), fósforo (P), silicio (Si) y carbono (C) los cuales son añadidos a la aleación de manera no intencional; esto es, debido a que no se conoce a plenitud la composición de cada ferro-aleación o materia añadida.

3.2 Fundición.

Numerosos investigadores así como industrias relacionadas a la manufactura de súper-aleaciones, prefieren el uso de hornos de vacío para la fundición de este tipo de materiales [47], [48]; esto es, debido a que gran parte de los elementos de aleación que componen a las súper-aleaciones tales como el aluminio (Al), hierro (Fe), titanio (Ti) entre otros, poseen una elevada afinidad con el oxígeno contenido en el aire conforme aumenta la temperatura, consecuentemente; dichos elementos tienden a oxidarse y a escorificarse, lo que provoca que estos no formen parte de la aleación así como generar contaminación en la misma en forma de inclusiones.

Por lo tanto, una vez estimados los elementos y ferro-aleaciones a añadir mediante el cálculo de carga, se procedió a fabricar tanto la aleación base, así como la aleación experimental mediante el proceso de fundición al vacío. Para llevar a cabo dicho proceso, se utilizó un horno de inducción al vacío (*Vacuum Induction Furnace, VIM*) CONSARC®, el cual; cuenta con una cámara donde se efectúa el vacío, **Figura 3.2**. Dicho horno, posee en su interior con un crisol de zirconia ($ZrSiO_4$) de 10 kg de capacidad, en la cual se realiza la fusión de la carga metálica, así como también; un termopar de inmersión para determinar la temperatura del metal fundido.

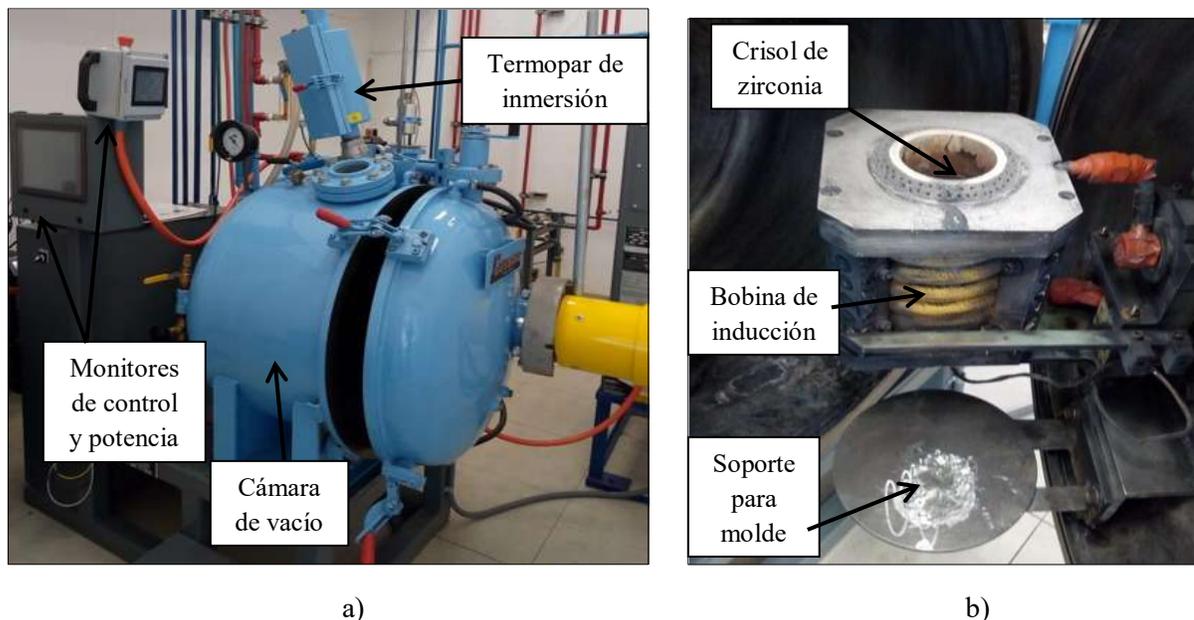


Figura 3.2 Partes del horno de inducción al vacío (VIM) CONSARC: a) Exterior, b) Interior.

Ya introducida la carga metálica en el interior del crisol de zirconia, y cerrada la compuerta del horno, se procedió a efectuar vacío hasta alcanzar el nivel de 10^{-3} Torr, el cual se logró luego

de 20 minutos. Posteriormente, se le indujo potencia eléctrica a las bobinas del horno a una razón de 5 kW cada 10 minutos hasta alcanzar el nivel de 20 kW, el cual se obtuvo en un tiempo de 40 minutos. Una vez alcanzados los 20 kW de potencia el metal comenzó a fundirse a la temperatura de 1600°C; la aleación permaneció en estado líquido por 5 minutos para lograr la homogeneización química del baño metálico, después se realizó el proceso de colada. En la **Figura 3.3** se muestra de manera esquemática el historial del proceso de fundición efectuado.

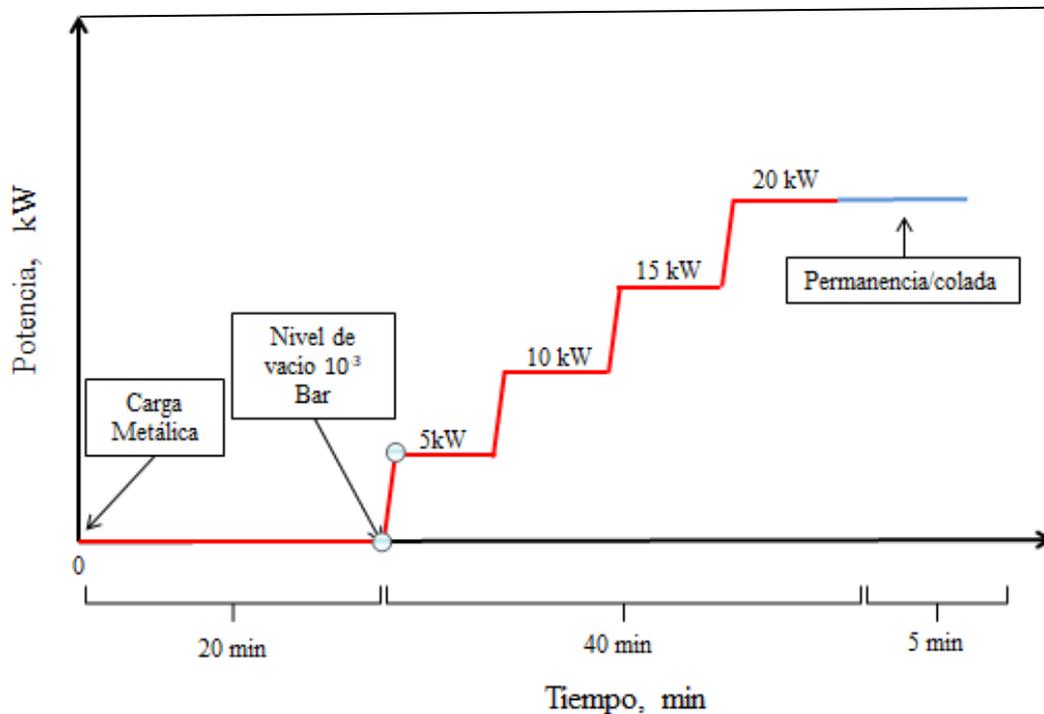


Figura 3.3 Historial del proceso de fundición bajo condiciones de vacío.

Una vez fundida la aleación, esta fue colada en un molde metálico de dimensiones en su interior de 15x10x6.3 cm, **Figura 3.4**. El molde metálico que se utilizó no fue pre-calentado, es decir; este se introdujo en el horno a temperatura ambiente. El espesor de las placas que constituye al molde metálico es de 6 mm, el cual está hecho de acero grado estructural AISI 1045.

Al término del proceso de colada de la aleación en el molde metálico, esta se solidificó en el interior del horno bajo condición de vacío; esto con la finalidad de evitar que los gases de la atmósfera circundante se disolvieran en la aleación durante el proceso de solidificación y de esta manera, se fragilizara la misma. Finalmente, una vez fría la aleación dentro del molde, esta fue

extraída del mismo para obtener un lingote de dimensiones 12x10x6.3 cm. Dicho procedimiento, se efectuó de la misma manera tanto para la aleación base como para la aleación experimental.

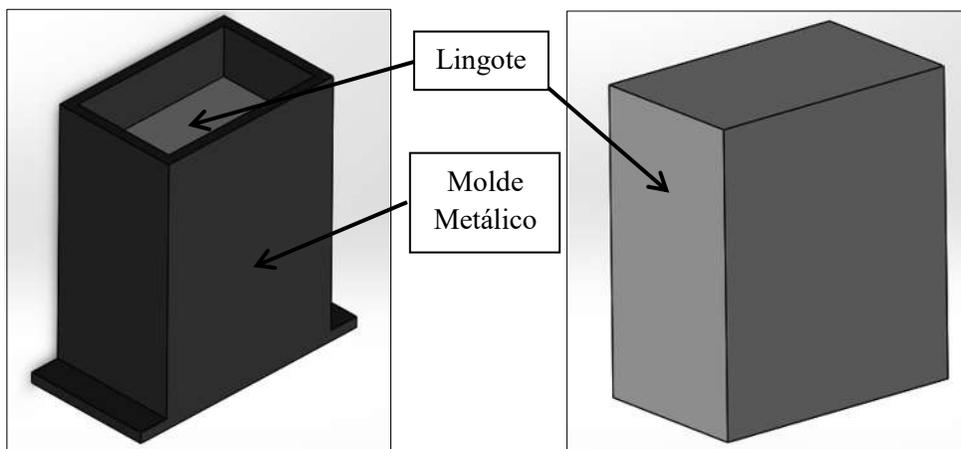


Figura 3.4 Molde metálico y aleación colada (*Casting*).

3.3 Seccionamiento de lingotes.

Una vez obtenidos los lingotes tanto de la aleación base, así como de la aleación experimental, estos presentaron una altura de 12 cm, los cuales fueron seccionados en 3 partes respetando un espesor de 4 cm, esto se realizó utilizando una cortadora con disco metalográfico Austromex® de 12 pulgadas. Las secciones obtenidas fueron denominadas como A, B y C de forma ascendente con respecto a la superficie del lingote, esto con la finalidad de brindarle a cada sección un propósito específico.

La sección A, tanto de la aleación base como de la aleación experimental, se obtuvo de la zona inferior del lingote; dicha sección se utilizó para el proceso de laminación posterior, así como para obtener probetas a partir de la misma. La sección B, se obtuvo con el propósito de obtener a partir de ella probetas para análisis químico metalográfico en condiciones de colada. Finalmente, la sección C, fue considerada como desecho del lingote y no fue utilizada para ningún propósito, esto es debido a que en esta región es donde se realiza la contracción durante el proceso de solidificación, dicho defecto es denominado como “rechufe”.

En la **Figura 3.5** se ilustran los diferentes cortes que se efectuaron en los lingotes obtenidos, así como las dimensiones de las probetas para los diferentes análisis posteriores.

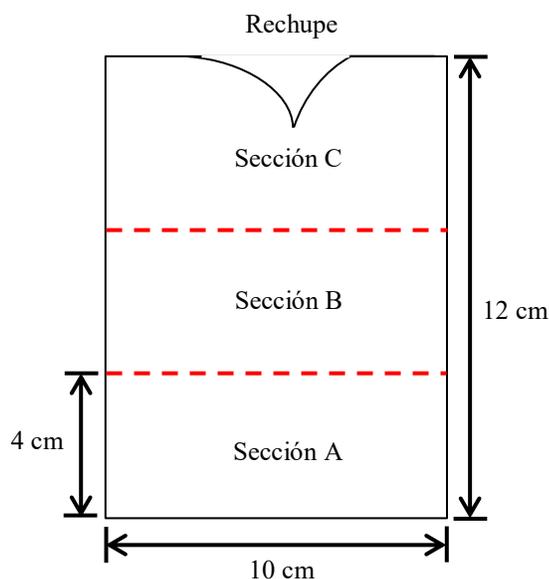


Figura 3.5 Esquema del Seccionamiento de los lingotes obtenido a partir del proceso de fundición.

3.4 Análisis de composición química.

Para determinar si las aleaciones fabricadas se encuentran dentro del rango de especificación, de acuerdo con la **Tabla 3.4**; la aleación INCONEL 625 de composición base así como la aleación experimental, fueron sometidas a un análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos-X. Dicha técnica, funciona mediante la excitación de los átomos que constituyen a la muestra; esto es, mediante la generación de rayos-X producidos por un tubo emisor; dichos rayos del emisor interactúan con la muestra, generando así los rayos-X característicos de cada elemento que conforman a las muestras, posteriormente tales rayos-X de cada elemento son detectados e interpretados utilizando software.

El análisis químico aplicado a las aleaciones fabricadas se llevó a cabo utilizando en un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X marca Bruker® modelo S8 Tiger. Para dicho análisis se tomaron probetas tanto de la aleación base, así como de la aleación experimental a partir de la sección B del lingote.

3.5 Simulación de propiedades mediante software.

A través del uso de software, se simularon las propiedades físicas tanto de la aleación base así como de la aleación modificada, tales como: dureza, resistencia a la tensión, fases formadas durante solidificación, diagramas de transformación, composición química de fases así como precipitación durante el tratamiento de envejecido. Esto se realizó con el objetivo de contrastar los resultados obtenidos mediante dicho programa con los resultados experimentales.

Por otro lado, para el diseño del proceso de tratamiento térmico; se simularon los diagramas de transformación a partir de cálculos termodinámicos y estadísticos utilizando únicamente como información de referencia la composición química de la aleación base y modificada. Para tal finalidad el software utilizado fue JMatPro®.

Para el diseño de los tratamientos térmicos en la aleación INCONEL 625, fue necesario determinar el diagrama de transformación isotérmica, esto debido a que todos los tratamientos térmicos que se efectuaron fueron bajo condiciones de permanencia de temperatura constante y no de enfriamiento continuo. Dicho diagrama se obtuvo a partir de la composición mostrada en la **Tabla 3.4** utilizando el software JMatPro®. A continuación, en la **Figura 3.6** se muestra el diagrama de transformación TTT (tiempo, temperatura transformación) obtenido.

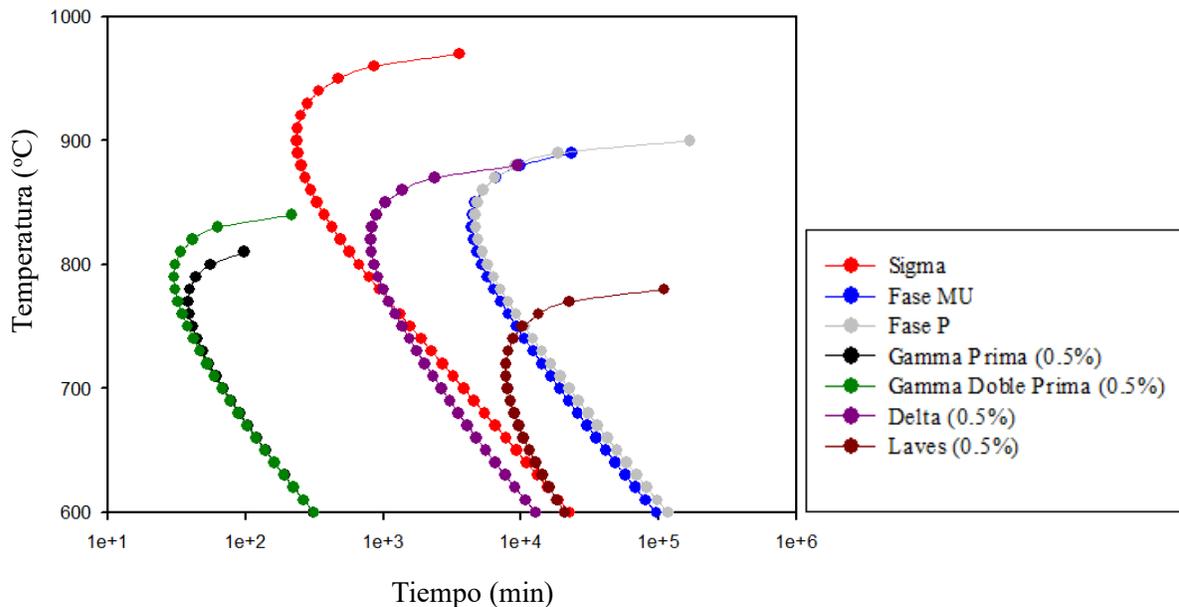


Figura 3.6 Diagrama TTT para aleación INCONEL 625 simulado mediante software.

3.6 Tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado.

Luego de fabricar ambas aleaciones mediante el proceso de fundición al vacío y cortar los lingotes obtenidos en tres secciones, se tomó la sección A de cada aleación y fueron sometidas a un tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado. Este tratamiento térmico tuvo dos objetivos fundamentales: el primero de ellos fue eliminar la estructura de solidificación dendrítica, así como disminuir los gradientes de composición química producto de la segregación de solutos durante el proceso de solidificación. El segundo, fue disolver las fases precipitadas o secundarias; las cuales, se formaron durante el proceso de solidificación. El hecho de disolver las fases precipitadas podría facilitar el proceso de laminación posterior, esto es; debido a que dichas fases suelen ser duras y dificultan la deformación plástica de la aleación durante el rolado en caliente.

Para el proceso de tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado, se calentaron ambas aleaciones hasta la temperatura de 1150°C, temperatura a la cual; de acuerdo a su diagrama de transformación isotérmica, las fases precipitadas son disueltas y sólo permanece estable la matriz austenítica además de los carburos, dicho calentamiento se efectuó a una razón de 15°C/min durante un periodo de permanencia de 2 horas, finalmente las muestras se templaron en agua para retener dicha microestructura libre de precipitados.

La **Figura 3.7** se muestra el ciclo de tratamiento térmico proyectado en base al diagrama de transformación isotérmica obtenida mediante el software JMatPto:

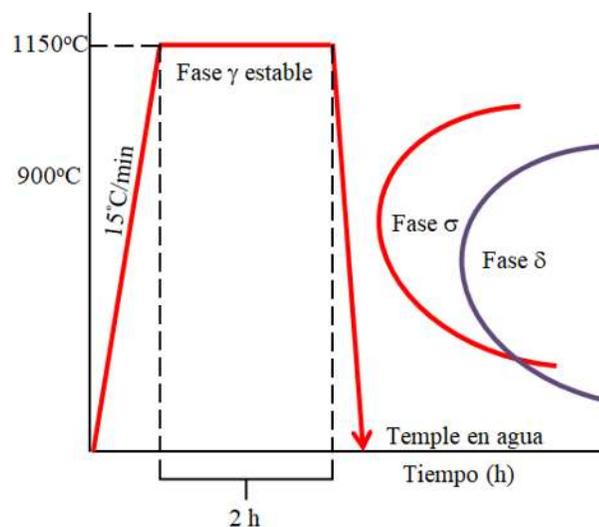


Figura 3.7 Ciclo de tratamiento térmico de homogeneización / solubilización.

3.7 Tratamiento termo-mecánico.

Una vez realizado el tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado en la aleación INCONEL 625 de composición base y experimental; las probetas fueron sometidas a un tratamiento termo-mecánico de laminación en caliente. Previo a esto, las muestras fueron precalentadas a la temperatura de 1100°C, a una razón de calentamiento de 15°C/min; por un periodo de permanencia de 45 minutos. Esto se realizó, con la finalidad de ablandar el material y de esta forma; facilitar el proceso de laminación,

Para llevar a cabo el proceso de laminación en caliente, se utilizó un laminador T.J. Pigott®, el cual; cuenta con una anchura de rodillo de 400 mm y una capacidad de 50 toneladas. Por otra parte, para obtener un 60% de deformación a partir del espesor inicial de la probeta de 4 cm, se realizaron los siguientes cálculos:

A partir del cálculo de porcentaje de deformación:

$$\%Deformación = \frac{E_0 - E_f}{E_f} \times 100 \quad \text{Dónde: } E_0 = \text{Espesor inicial. } E_f = \text{Espesor final.} \quad (2)$$

Reorganizando los términos de la expresión anterior:

$$\frac{(\%Deformación)(E_f)}{100} = E_0 - E_f \quad \frac{(\%Deformación)(E_f)}{100} + E_f = E_0 \quad (3)$$

Factorizando:

$$E_f \left(\frac{\%Deformación}{100} + 1 \right) = E_0 \quad (4)$$

La expresión resultante es:

$$E_f = \frac{E_0}{\frac{\%Deformación}{100} + 1} \quad (5)$$

Al sustituir valores da como resultado:

$$E_f = \frac{4\text{cm}}{1.6} = 2.5\text{cm}$$

Esto quiere decir que para lograr un 60% de deformación en la aleación es necesario laminar hasta reducir el espesor de las probetas de 4 cm hasta 2,5 cm. A continuación, en la **Figura 3.8** se ilustra el proceso de laminación y reducción de espesor por efecto de la deformación:

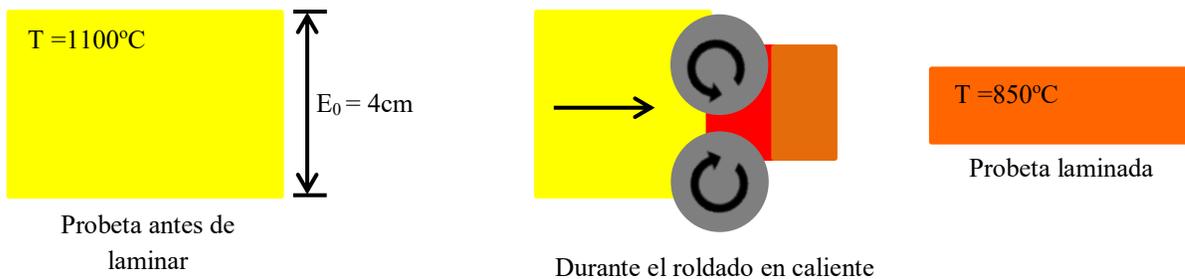


Figura 3.8 Proceso de laminación en caliente.

Al término del proceso de laminación, ambas aleaciones; base y experimental, fueron templadas en agua. Esto se realizó con la finalidad de evitar la formación de fases TCP's, las cuales suelen formarse si las aleaciones son enfriadas lentamente a temperatura ambiente, con ello sus propiedades mecánicas se ven deterioradas [16]. En la **Figura 3.9** se muestra el ciclo de procesamiento termo-mecánico.

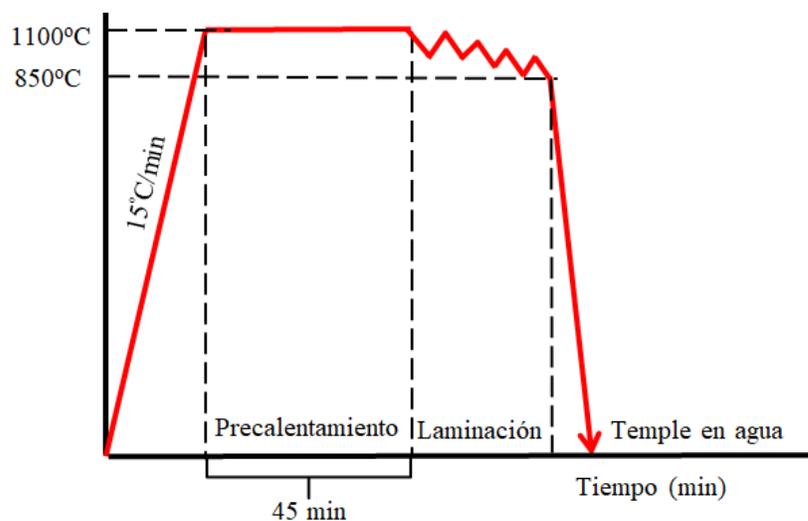


Figura 3.9 Ciclo de calentamiento y de tratamiento termo-mecánico.

3.8 Tratamiento térmico de envejecido.

El tratamiento térmico de envejecido también comúnmente llamado de precipitación, es un proceso térmico muy utilizado en las súper-aleaciones base níquel, esto con el objetivo de mejorar la resistencia de la aleación por medio de la precipitación de las fases γ' y γ'' , las cuales; actúan como refuerzo de la matriz austenítica γ . Sin embargo, es preciso tener precaución en el diseño del ciclo de tratamiento, eso debido a que, si se utilizan las temperaturas de calentamiento, tiempos de permanencia y medios enfriantes inadecuados, estos pueden dar lugar a la formación de fases no deseables, tales como: fase δ , σ , μ , entre otras fases TCP's. Dichas fases, como se detalló anteriormente; tienden a deteriorar tanto las propiedades así como el desempeño a la corrosión de la aleación.

Para el diseño del ciclo de tratamiento térmico de la aleación INCONEL 625 de composición base y experimental, se realizó a la temperatura de 650°C , ya que se ha reportado que a tal temperatura se obtienen las mejores propiedades mecánicas [49], [50]. La razón de calentamiento fue de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se aplicaron 5 periodos de permanencia distintos: 5 h, 12 h, 25 h, 120 h y 250 h. En todos los periodos de permanencia mencionados se aplicó un posterior temple en agua, tal como se detalla en la **Figura 3.10**.

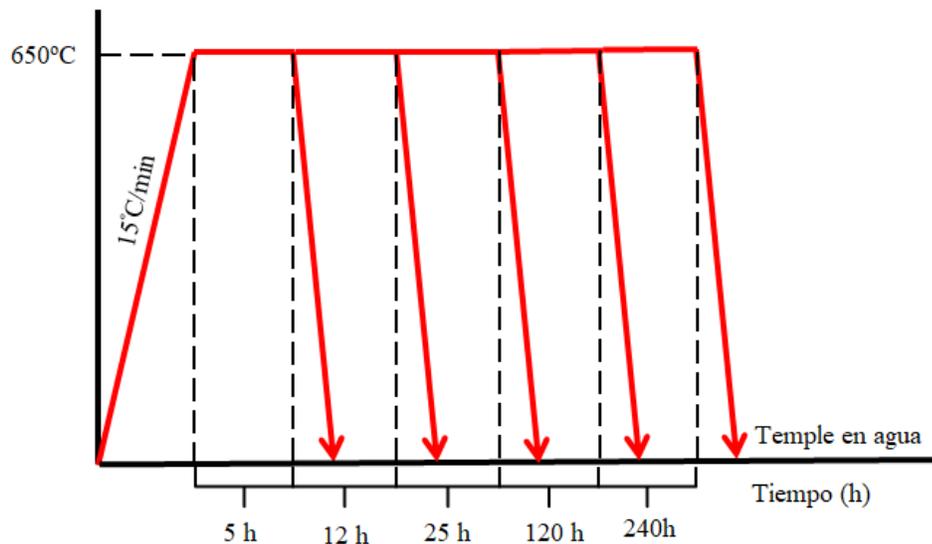


Figura 3.10 Ciclo de tratamiento térmico de envejecido aplicado a la aleación INCONEL 625 de composición base y experimental.

De manera específica, durante el ciclo de tratamiento térmico de la aleación INCONEL 625; la fase γ'' precipita en el rango de temperatura de 550°C a 750°C [51,52]. Por otro lado, a mayores temperaturas; el dominio de precipitación de la fase γ'' coincide con la región de formación de la fase δ a mayores periodos de tratamiento térmico, ver **Figura 3.10**. Esto indica que la fase γ'' tiende a transformarse a la fase δ , la cual es más estable. La precipitación de la fase δ ocurre en el rango de 650°C a 900°C.

3.9 Caracterización micro-estructural.

Para determinar el efecto de los procesos a los que fueron sometidas las aleaciones de composición base y modificada, es decir; fundición, homogeneizado/solubilizado, laminación en caliente, tratamiento térmico de envejecido y bajo condición de corrosión, se llevó a cabo el análisis micro-estructural utilizando distintas técnicas, esto para cada una de las aleaciones bajo las diferentes condiciones mencionadas. Dicho análisis tuvo como propósito determinar el impacto en la formación de fases en relación con la adición de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru), y estos a su vez; involucrados al efecto en las propiedades mecánicas y desempeño a la corrosión.

3.9.1 Preparación metalográfica de las muestras.

Una vez concluido el procesamiento de la aleación de composición base y experimental, se obtuvieron probetas bajo las condiciones de colada, homogeneizado/solubilizado, laminado en caliente y tratadas térmicamente mediante envejecido.

Las probetas fueron desbastadas utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) desde la lija grado 240 hasta la lija grado 2000. Luego, las muestras se sometieron a pulido en un paño metalográfico utilizando pasta de diamante de 6 μm hasta 1 μm consecutivamente para obtener un acabado espejo. Dicha metodología, se llevó a cabo para obtener muestras aptas para su posterior análisis mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos-X (DRX) así como los ensayos de corrosión.

3.9.2 Ataque químico.

Con el objetivo de revelar la micro-estructura de las aleaciones bajo las distintas condiciones de procesamiento a las que fueron sometidas, se realizó un ataque químico a cada una de ellas. El ataque químico en las aleaciones tiene como finalidad el revelar los micro-constituyentes de la aleación, esto es; mediante a la mejoría en el contraste de las fases, debido a la distinta reactividad química de cada fase con la solución electrolítica atacante.

El ataque químico, por lo tanto; revela las regiones interdendríticas (en condiciones de colada), fases precipitadas, así como límites de grano y de macla. Para el ataque químico de la aleación INCONEL 625 suele utilizarse tradicionalmente el reactivo llamado *Aqua Regia*, el cual; se compone por 15 ml de ácido clorhídrico (HCl) y 5 ml de ácido nítrico (HNO₃), o bien; se utiliza *Glyceregia*, la cual; se constituye de 15 ml de ácido clorhídrico (HCl), 5 ml de ácido nítrico (HNO₃) y 10 ml de glicerina [53].

Sin embargo, para la aleación INCONEL 625 de composición comercial y modificada, motivo del presente trabajo, no funcionaron los reactivos mencionados en el párrafo anterior, esto es; debido a que no se reveló su micro-estructura. Para ello, se utilizó un reactivo modificado a partir de *Aqua Regia*, el cual; consta de 15 ml de ácido clorhídrico (HCl) y 10 ml de ácido nítrico (HNO₃), dicho reactivo mostró mejores resultados. Sin embargo, fue preciso encontrar los parámetros de ataque para cada probeta bajo las diferentes condiciones de procesamiento en las aleaciones. Dichos parámetros de ataque químico son resumidos en la **Tabla 3.6**.

Tabla 3.6 Parámetros de ataque para aleación base y experimental en sus diferentes condiciones.

<i>Aleación Base</i>			<i>Aleación Base</i>	
Condición	Técnica	Tiempo (s)	Técnica	Tiempo (s)
Colada	Inmersión	40	Inmersión	40-45
Homogeneizado/Solubilizado	Inmersión	50	Inmersión	50-60
Laminación	Inmersión	55-70	Inmersión	60-70
Envejecido	Inmersión	80-90	Inmersión	90-95

3.9.3 Microscopía óptica.

Como primera técnica de caracterización micro-estructural, se realizó microscopía óptica; esto debido a que es un método sencillo y relativamente rápido, el cual; puede brindar información

de las fases y cambios micro-estructurales ocurridos durante las distintas etapas de procesamiento de la aleación INCONEL 625. Para ello, las muestras observadas fueron previamente atacadas químicamente mediante el reactivo mencionado en la sección anterior.

Para el análisis de las metalografías se utilizó un microscopio óptico metalúrgico de platina invertida NIKON EPIPHOT® 300. Las muestras obtenidas tanto de la aleación base, así como de la aleación experimental fueron observadas a distintos aumentos. Dicho análisis se llevó a cabo para efectuar una comparación entre la aleación base y la aleación experimental, y determinar los posibles cambios entre ellas.

3.9.4 Microscopía electrónica de barrido.

Mediante la microscopía electrónica de barrido como técnica de caracterización, es posible determinar la composición química puntual de las fases, la distribución de los elementos de aleación en cada región de la aleación, así como la posibilidad de observar con mayor detalle la micro-estructura.

Para el análisis de la micro-estructura se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL® JSM-6400. Mientras que, para el análisis químico puntual de las fases, se utilizó el dispositivo de espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS) BRUKER® X Flash 6130. En la **Figura 3.11** se ilustran las partes elementales del microscopio electrónico de barrido utilizado para los análisis ya mencionados.

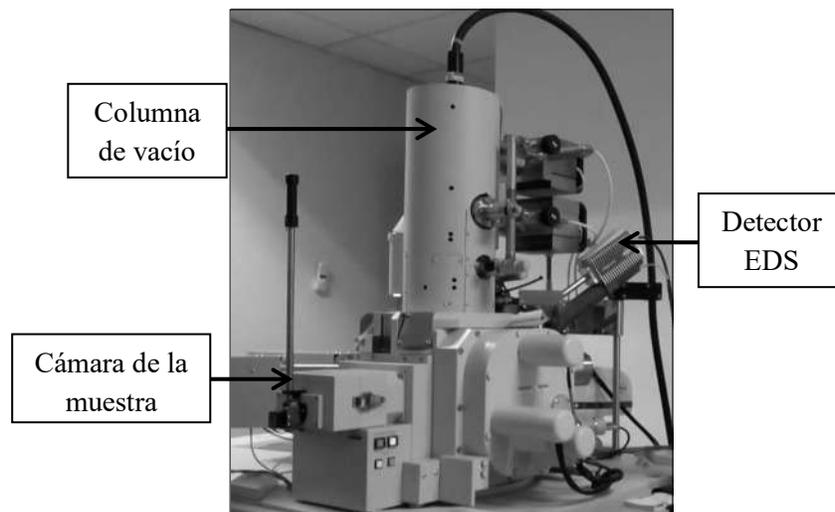


Figura 3.11 Microscopio electrónico de barrido y detector EDS.

3.9.5 Microscopía electrónica de transmisión.

Mediante la microscopía electrónica de transmisión es más probable identificar las fases γ' y γ'' así como otro tipo de partículas de tamaño nanométrico que pudieran estar presentes en la aleación. Para tal efecto, se seccionaron laminillas de alrededor de 1 mm de espesor, que posteriormente fueron adelgazadas mecánicamente hasta unos 200 -300 micrones. Estas laminillas fueron punzonadas para obtener discos de 3 mm de diámetro, que posteriormente fueron adelgazados hasta espesores cercanos a 80 μm . Los discos fueron electropulidos hasta su perforación mediante un equipo de electropulido Tenupol-5 Struers. Se pudieron analizar solo un par de muestras en un microscopio Tecnai de Phillips de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

3.9.6 Análisis de dureza.

Con el objetivo de determinar el impacto del procesamiento de la aleación en sus propiedades mecánicas, se llevó a cabo un estudio de dureza para las diferentes muestras de las aleaciones en cada una de sus distintas condiciones de manufactura. Para dicho análisis, fue utilizado un durómetro NANOVI[®], **Figura 3.13 (a)**; el cual arroja los resultados en la escala de dureza Vickers y HRC.

Para el análisis, se utilizaron 5 muestras por condición de 1.5X1.5X2 cm, las cuales; fueron sometidas a 5 indentaciones por muestra de acuerdo la distribución mostrada en la **Figura 3.12 (b)**. La carga utilizada para el ensayo fue de 20 kg.

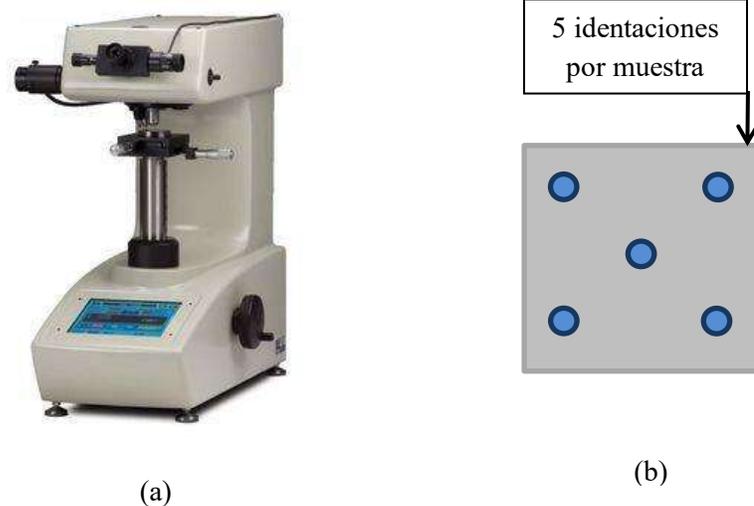


Figura 3.12 (a) Durómetro NANOVI[®]. **(b)** Distribución de indentaciones aplicadas.

3.10 Cuantificación del grado de segregación.

Para determinar qué elementos de aleación tienden a segregar en las regiones interdendríticas y qué elementos permanecen en los núcleos dendríticos, se calculó el coeficiente de segregación (K). Para ello, se tomaron muestras de la aleación base y modificada bajo condición de ataque químico, las cuales; se observaron mediante el microscopio electrónico de barrido para realizar análisis químico puntual EDS en dichas zona

Posteriormente, se realizaron cálculos de segregación para cada elemento químico en la aleación de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k = \frac{C_{\text{Núcleo}}}{C_{\text{Interdendrítico}}}$$

Dónde:

$C_{\text{Núcleo}}$ = Composición química en el núcleo de las dendritas.

$C_{\text{Interdendrítico}}$ = Composición química en las regiones interdendríticas.

Si $k < 1$ Entonces las especies químicas segregar a las regiones interdendríticas.

Si $k > 1$ Entonces las especies químicas permanecen en los núcleos dendríticos (no hay segregación).

3.11 Cuantificación de micro-porosidades.

Durante el proceso de solidificación en las súper-aleaciones base níquel, es común la formación de micro-porosidades, esto por efecto de la absorción de gases, la segregación de elementos y contracción. Para determinar el grado de formación de micro-porosidades en la aleación base y modificada, se tomaron muestras de ambas aleaciones bajo condición de colada (*as-cast*), pulidas hasta acabado espejo sin ataque químico. Dichas muestras, fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido y se obtuvieron imágenes digitales de los micro-poros formados.

Posteriormente, con ayuda del software SigmaScan Pro® 5 se cuantificaron los poros, y a partir de dichos datos; se obtuvo el porcentaje de poros existentes por cada imagen. Tal procedimiento se realizó para 15 imágenes de la aleación base, así como también para 15 imágenes de la aleación modificada, finalmente; se promediaron y graficaron los porcentajes obtenidos.

También, paralelamente; se obtuvo el tamaño de los micro-poros en ambas aleaciones, y con ayuda de el diámetro de Feret, se determinó el tamaño promedio de las cavidades en cada aleación. Cabe destacar, que el diámetro de Feret realiza un ajuste geométrico en la morfología irregular de los poros y los ajusta para formar un círculo perfecto.

3.12 Ensayos de corrosión.

3.12.1 Desarrollo de fluido geotérmico simulado.

Para realizar las pruebas de corrosión, se intentó simular las condiciones reales a las cuales la aleación INCONEL 625 de encuentra expuesta frente a un fluido corrosivo de origen geotérmico. Para ello, se preparó un fluido geotérmico sintético utilizando la composición de la **Tabla 3.7**, el cual; pertenece a la composición del pozo 3 de la planta geotérmica de Los Azufres perteneciente a Comisión Federal de Electricidad (CFE), ubicada en el estado de Michoacán, México.

Tabla 3.7 Composición del fluido geotérmico simulado en solución acuosa.

Tipo de agua	Clorurada Sódica	PH	Temperatura (°C)
Elemento	ppm	6.2	82
Na	1800		
K	490.6		
Ca	1.4		
B	239		
SiO ₂	146		
SO ₄	72		
HCO ₃	226		
Cl	309		

3.12.2 Prueba de corrosión electroquímica potenciodinámica.

Una vez conocida la composición del fluido geotérmico sintético, este se utilizó como solución electrolítica para las pruebas de corrosión. Para dichos análisis, se usó un potencióstato marca GillAC[®], **Figura 3.13**, esto con la finalidad de realizar las mediciones durante el proceso de corrosión.



Figura 3.13 Potenciostato GillAC.

Por otra parte, se utilizó como electrodo de referencia el electrodo Calomel saturado **Figura 3.14**, el cual; es usado debido a que posee un potencial de corrosión estable y definido. En pruebas de corrosión electroquímicas es ampliamente utilizado para medir el potencial de corrosión de otros electrodos.



Figura 3.14 Electrodo de referencia Calomel.

Una vez teniendo el fluido geotérmico simulado como solución electrolítica, y el electrodo de referencia de Calomel saturado, se colocaron estos en la celda electrolítica junto con la muestra a corroer de la aleación INCONEL 625 de acuerdo a la configuración mostrada en la **Figura 3.15**. La muestra a corroer actuó como electrodo de trabajo, también se incluyó un electrodo de grafito para que funja como contra electrodo y sirva para cerrar el circuito eléctrico. Todos estos

componentes se conectan al potenciostato para que realice las mediciones durante la prueba de corrosión.

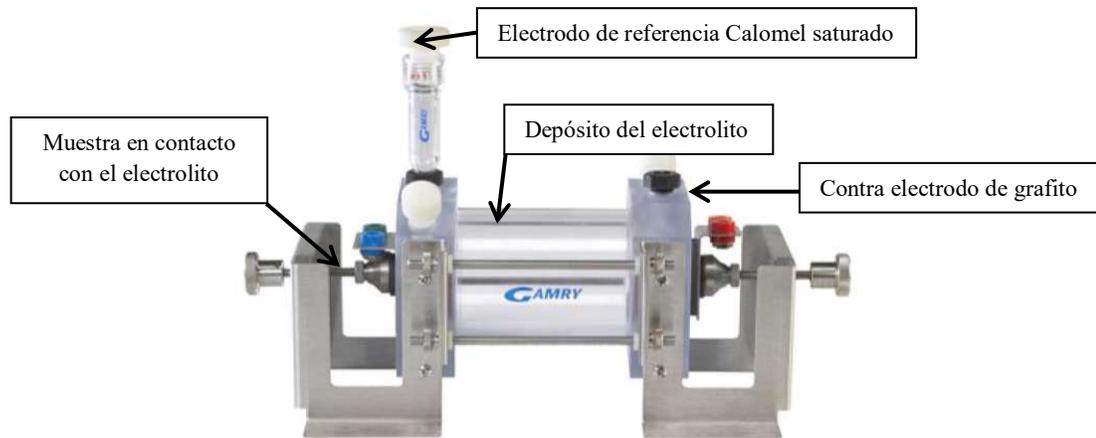


Figura 3.15 Esquema de celda electroquímica.

3.12.3 Pendientes de Tafel y velocidad de corrosión.

A través del ensayo de corrosión electroquímica, se trazaron las curvas de polarización, las cuales; se realizan considerando el cambio en el potencial de corrosión ubicado en el eje de las ordenadas en mV y la densidad de corriente en el eje de las abscisas en forma de logarítmica en mA. La densidad de corriente es la cantidad de corriente suministrada al sistema por unidad de área de contacto de la muestra en contacto con el fluido electrolítico, dicha área se mantuvo fija con un valor de 20 mm^2 .

Por sí mismas, las curvas de polarización marcan el comportamiento electroquímico de corrosión de la muestra en contacto directo con el fluido geotérmico. Tales curvas, se componen de una región catódica, que es donde se llevan a cabo las reacciones de reducción, seguido de una región anódica o activa que es donde se efectúan las reacciones de oxidación y a su vez el material sufre deterioro. En ocasiones, para algunos materiales; se presenta pasivación, que es la formación de una capa de óxido que protege frente a la corrosión, en las curvas de polarización tal comportamiento se presenta por una densidad de corriente constante. Por otro lado, cuando dicha capa pasivante se rompe; el material comienza a corroerse nuevamente, a dicho fenómeno se le denomina transpasivación. Las curvas de polarización con sus diferentes regiones se ilustran en la **Figura 3.16**.

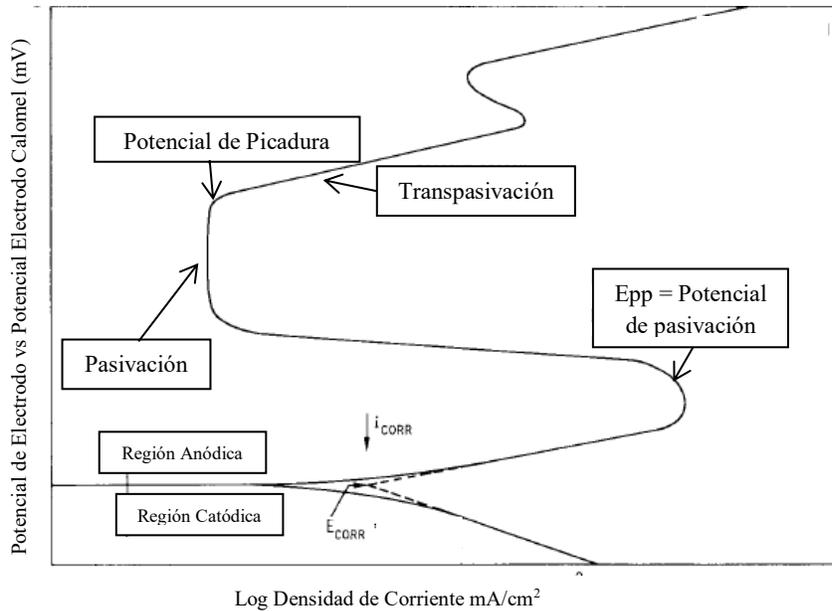


Figura 3.16 Esquema de celda electroquímica.

También, mediante las curvas de polarización; se determinó el potencial de corrosión E_{corr} así como la densidad de corriente I_{corr} , esto es a través de las pendientes de Tafel. Las pendientes de Tafel dictan el comportamiento lineal o ideal de la reacción catódica y anódica, donde cuya intercepción entre ambas define los valores de E_{corr} e I_{corr} , ver **Figura 3.17**.

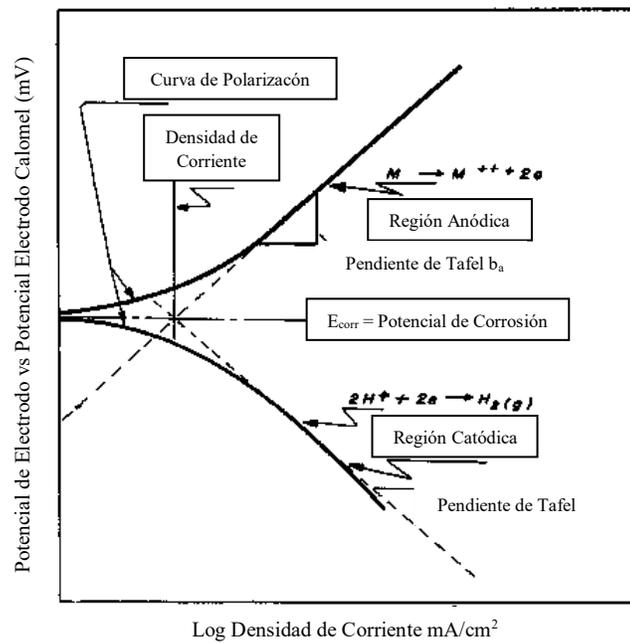


Figura 3.17 Pendientes de Tafel en curvas de polarización.

La prueba de corrosión potenciodinámica ya mencionada, se realizó utilizando el fluido geotérmico simulado a temperatura ambiente (25°C). De forma específica, los parámetros utilizados para dicha prueba se muestran en la **Tabla 3.18**.

Figura 3.18 Parámetros del proceso de corrosión.

Cantidad de Ciclos	0.5
Velocidad de barrido (mV/min)	60
Potencial de inicio (mV)	-500
Potencial de reversa (mV)	2000
Duración de prueba (min)	41

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de composición química.

A través del análisis de composición química mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos-X, se obtuvieron los siguientes resultados para la aleación base y experimental, los cuales, son resumidos en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1 Resultados de composición química de la aleación base y experimental.

Elemento	% Especificación [46]	% Resultado aleación base	% Resultado aleación experimental
Cr	20-23	23.2	22.9
Mo	8-10	9.41	9.47
Co	1 Max	1.14	1.16
Nb	3.15-4.15	4.07	4.1
Al	0.4 Max	0.40	0.394
Ti	0.4 Max	0.473	0.456
Fe	5 Max	4.73	4.74
Mn	0.5 Max	0.462	0.457
C	0.1 Max	0.018	0.022
Si	0.5 Max	0.434	0.457
P	0.015 Max	0.035	0.012
S	0.015 Max	157 ppm	162 ppm
B	0.01	0	0.017
Zr	0.1	0	0.166
Ru	0.15	0	0.158

Como es notable, tanto la aleación base como la aleación experimental, están dentro del rango de especificación en casi todos los elementos que lo componen, exento el cobalto (Co); el cual presentó un exceso de 0.14% en la aleación base y 0.16% en la aleación experimental.

Por otro lado, tanto el contenido de azufre (S) como de carbono (C); en ambas aleaciones quedaron dentro de especificación de acuerdo a la composición nominal establecida. La adición de dichos elementos no fue de manera predeterminada, es decir; fueron añadidos de manera colateral ya que se encuentran presentes en la composición química de las ferroaleaciones utilizadas.

4.2 Propiedades de las aleaciones.

A través de la composición química de la aleación INCONEL 625 de composición base y modificada y el software comercial JMatPro®, se obtuvieron las diferentes propiedades mecánicas y microestructurales que gobiernan el desempeño de dichos materiales.

4.3 Composición química de las fases formadas durante el proceso de solidificación.

Con ayuda del software ya mencionado; se obtuvieron las posibles fases formadas, así como su composición química durante el proceso de solidificación bajo condiciones de equilibrio, **Figura 4.1**. De dicho análisis se obtuvieron las fases tanto de la aleación base así como modificada.

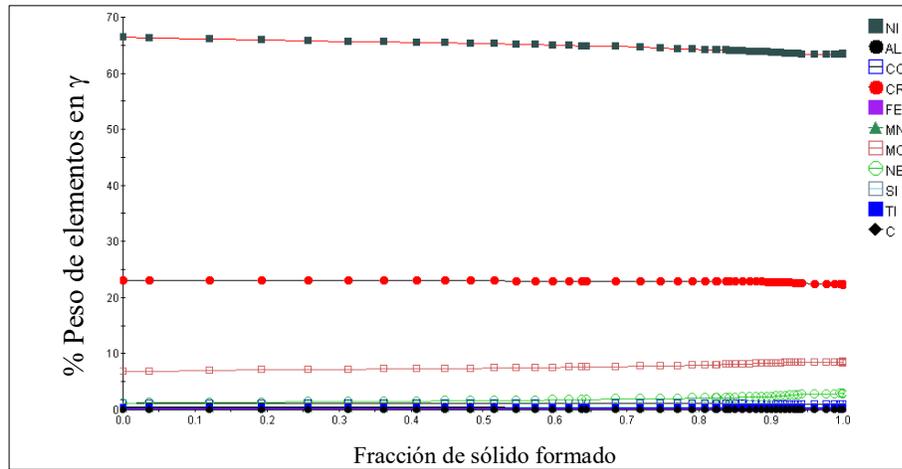


Figura 4.1 Composición química de la fase γ durante solidificación.

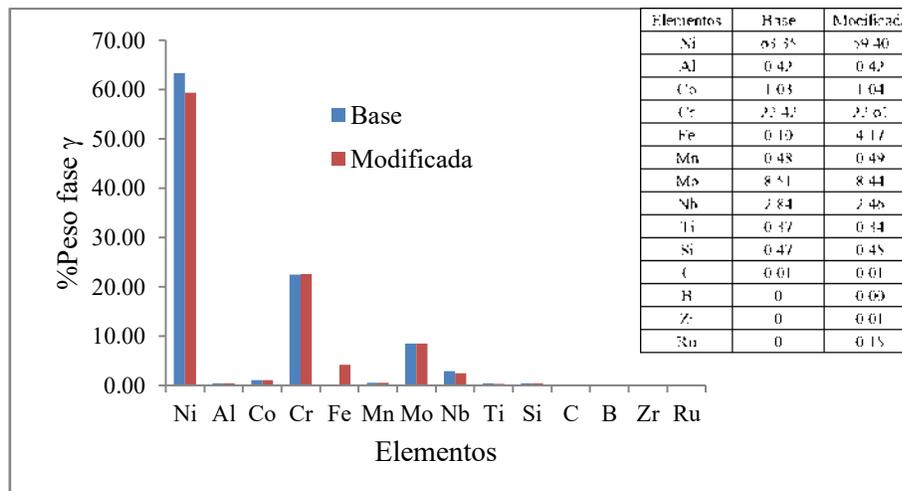


Figura 4.2 Composición de la fase γ en la aleación base y modificada.

Como es notable, a través de la **Figura 4.2**; es evidente la diferencia en composición química de la fase γ en la aleación base y modificada. Eso se atribuye al efecto de las adiciones de boro, zirconio y rutenio en la aleación modificada.

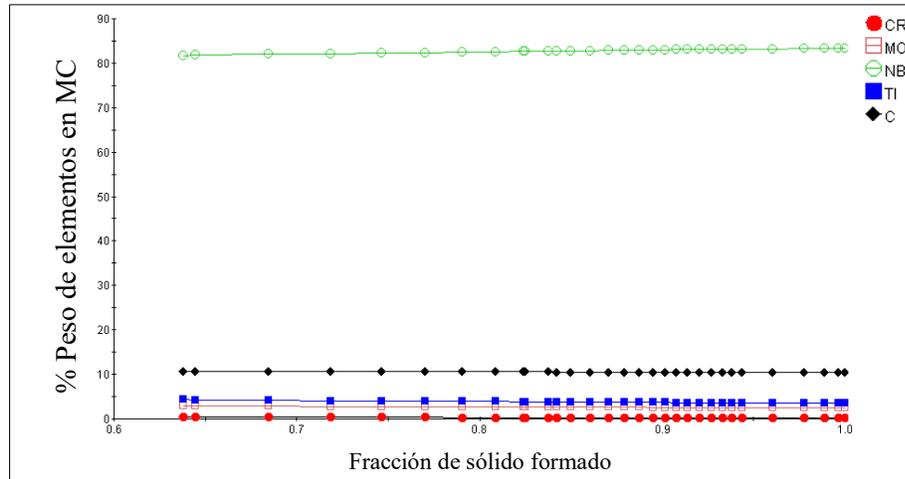


Figura 4.3 Composición química de la fase carburo MC durante solidificación.

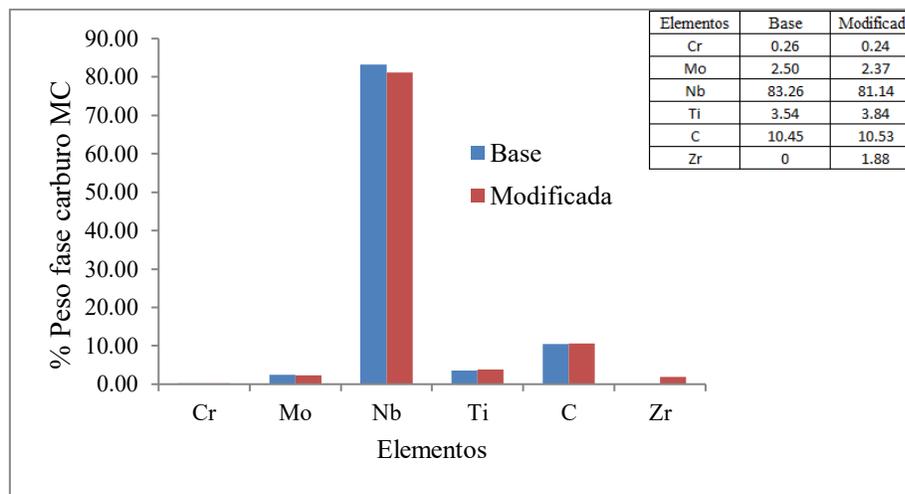


Figura 4.4 Composición de la fase carburo MC en la aleación base y modificada.

Los resultados mostrados en la **Figura 4.3** establecen que el carburo tipo MC, es una fase rica en niobio, por lo que a dicha fase se le encuentra en forma de carburo de niobio (NbC) durante el proceso de solidificación. Por otro lado, la **Figura 4.4**; muestra que la fase carburo desarrollada en la aleación modificada, posee ligeramente menor cantidad de niobio y mayor cantidad de carbono, esto a efecto de los elementos modificadores.

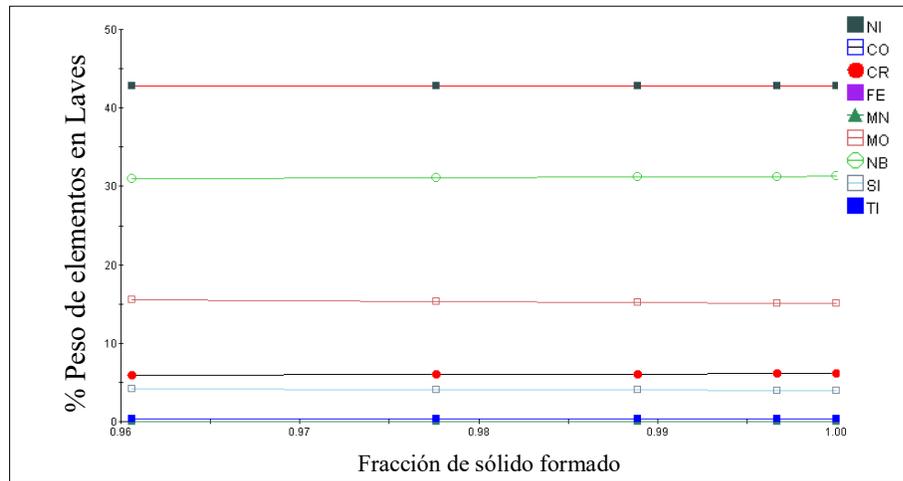


Figura 4.5 Composición química de la fase de Laves durante solidificación.

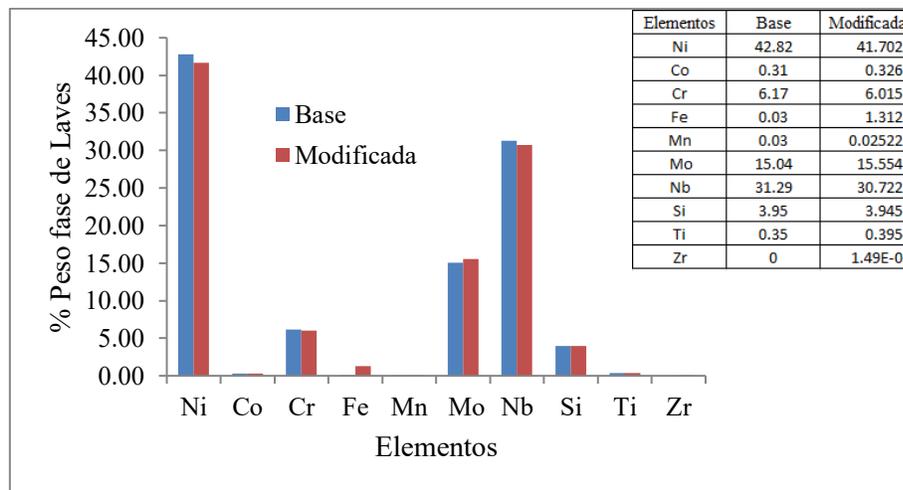


Figura 4.6 Composición de la fase de Laves en la aleación base y modificada.

La **Figura 4.5** muestra la composición química de la fase de Laves obtenida mediante software. Como es notable, la fase de Laves está compuesta primordialmente de níquel y niobio, así como cantidades menores de molibdeno, cromo y otros elementos.

Por otro lado, la **Figura 4.6**; detalla la diferencia en la composición química de la fase de Laves desarrollada en la aleación base y modificada durante el proceso de solidificación. La fase Laves en la aleación modificada, mostró menor cantidad de elementos tales como níquel, cromo, manganeso, niobio y ligeramente silicio; en comparación con la aleación de composición base.

4.4 Formación de fases durante el proceso de solidificación.

Nuevamente, mediante el uso de software; se obtuvo la secuencia de formación de fases en la aleación INCONEL 625 de composición base, la cual; se describe en la **Figura 4.7**. Cabe destacar, que de dicho análisis se realizó también para la aleación de composición modificada, sin embargo; esto no mostró diferencia respecto a la aleación base.

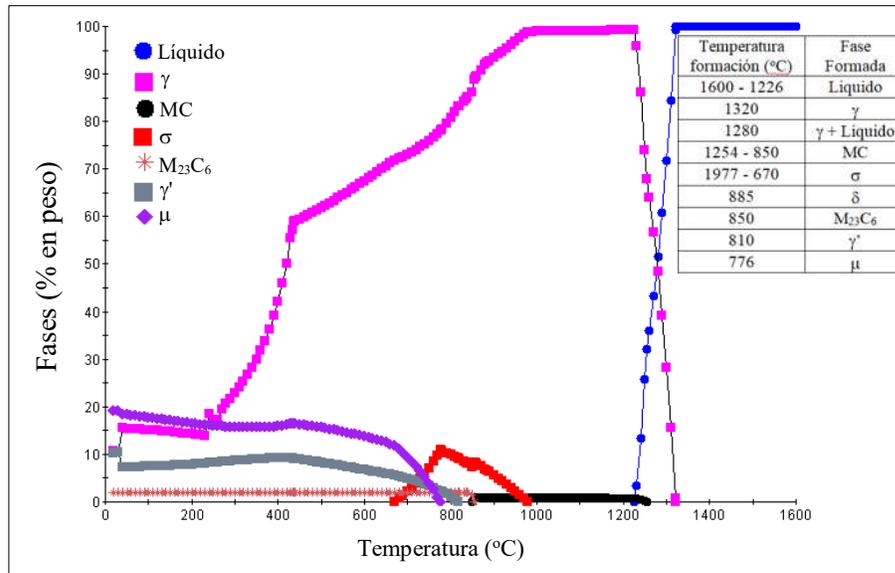


Figura 4.7 Secuencia de formación de fases en la aleación INCONEL 625.

Como se puede apreciar en la **Figura 4.7**, durante el proceso de solidificación bajo condiciones de equilibrio; la fase que primero solidifica es la matriz γ , la cual; es estable hasta temperatura ambiente. Cabe destacar, que algunas fases tales como el carburo tipo MC aparece a la temperatura de 1254°C y esta se disuelve a los 850°C, sin embargo; dicha fase permanece estable hasta temperatura ambiente bajo condiciones de solidificación regulares, esto se hace notorio por la presencia de tal fase en los estudios de metalografía presentados posteriormente.

4.5 Diagramas de transformación isotérmica.

Utilizando el software comercial JMatPro[®], se determinaron los diagramas de transformación isotérmica para la aleación INCONEL 625 de composición base y modificada. Los resultados indicaron que los diagramas obtenidos para la aleación modificada resultaron posicionarse hacia la derecha con respecto a los diagramas de la aleación de composición base, **Figura 4.8**.

Esto indicó que el boro, zirconio y rutenio en la aleación modificada; obstaculiza el proceso de formación de fases; por lo que, al ser tratadas térmicamente ambas aleaciones, a una temperatura fija; por un periodo de permanencia específico, estas presentan diferentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión de acuerdo a estos criterios.

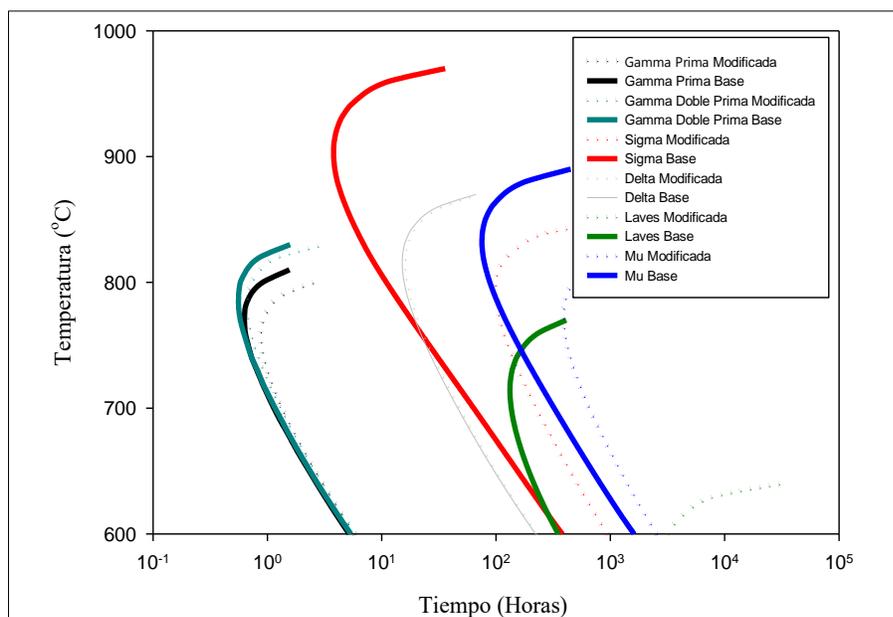


Figura 4.8 Secuencia de formación de fases en la aleación INCONEL 625 mediante diagrama TTT.

A continuación en la **Tabla 4.2**, se muestra el tiempo en que comienzan a formarse las fases en la aleación base y modificada a la temperatura constante de 650°C, la cual; es la temperatura a la que realizaron los tratamientos térmicos de envejecido. Como es notable, la fase γ' comienza a formarse en ambas aleaciones al mismo tiempo de 2.15 horas, por otro lado; la fase δ inicia su formación de forma tardía en la aleación modificada en comparación con la base. La fase de laves no se presenta en la aleación modificada, todo esto a efecto de los elementos modificadores boro, zirconio y rutenio.

Tabla 4.2 Inicio de formación de fases la temperatura fija de 650°C.

Fase formada a 650°C	γ'	γ''	σ	δ	Laves	μ
Inicio de precipitación en aleación base (horas)	2.15	2.21	94.4	142	180	467.7
Inicio de precipitación en aleación modificada (horas)	2.15	2.21	94.4	416	No se forma	1181.2
Diferencia (horas)	0	0	0	274	No aplica	713.5

4.6 Resultados de simulación del proceso de fundición.

A través del software ProCast® 2016, se simuló el proceso de fundición de la aleación INCONEL 625 de composición base para determinar su comportamiento durante el proceso de solidificación bajo condiciones operativas reales.

4.7 Simulación del proceso de solidificación.

Los resultados de la simulación reflejaron que las regiones vértice en el molde metálico solidifican instantáneamente, mientras que en el centro solidifica al final. Cabe destacar, que esta región última en solidificar es donde mostró la formación del rechupe, ver **Figura 4.9**.

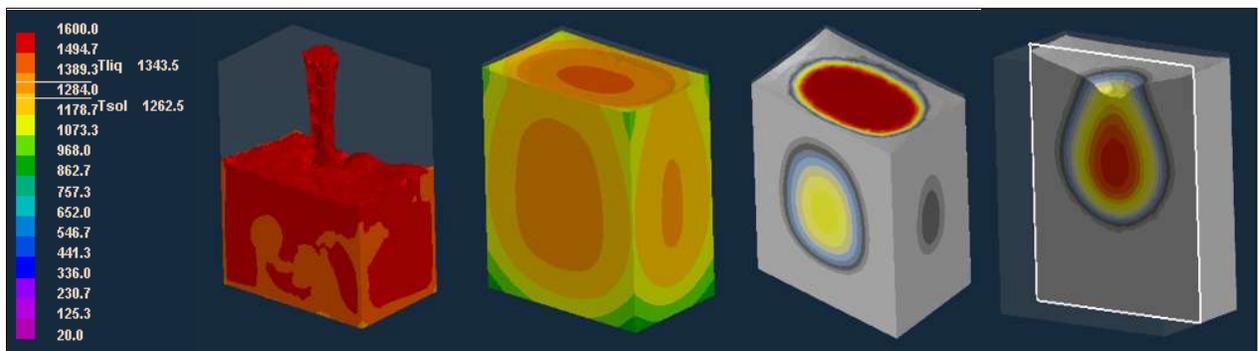


Figura 4.9 Simulación del proceso de solidificación en la aleación INCONEL 625.

4.8 Tiempo de solidificación.

Mediante la simulación, se obtuvieron los tiempos de solidificación durante el proceso de fundición. Como se puede apreciar en la **Figura 4.10**, las zonas cercanas a las paredes del molde; solidificaron instantáneamente en un tiempo de 2.9 segundos, la región del centro solidificó en un tiempo de 270 segundos (4.5 minutos), la región que tardó más en solidificar fue la zona lateral del molde.

Tal fenomenología es atribuida a los procesos de transferencia de calor, en donde; si la aleación se pone en contacto directo con los límites del molde metálico, dicha aleación se enfriará más rápidamente, por otro lado; la porción de metal fundido ubicado en el centro enfriará más lentamente formando el rechupe.

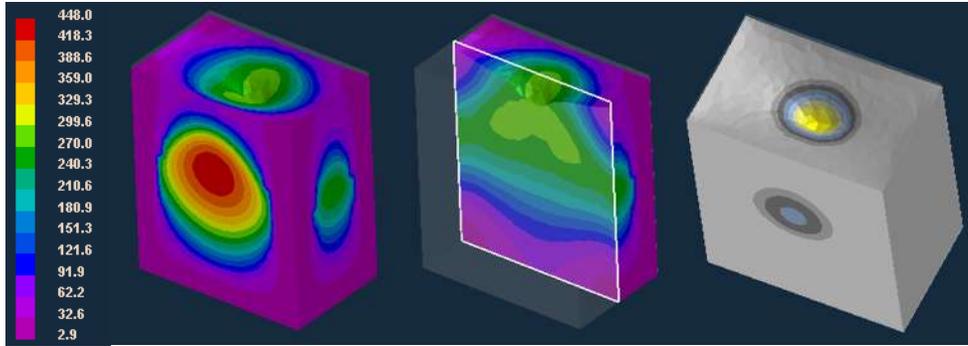


Figura 4.10 Tiempo de solidificación n la aleación INCONEL 625.

4.9 Perfiles de enfriamiento en el lingote.

Con la finalidad de determinar el comportamiento térmico en distintas zonas del molde durante el proceso de solidificación, se obtuvo el historial de temperatura el centro (1), región intermedia (2), pared del molde (3) y vértice inferior del mismo (4); tal como se detalla en la **Figura 4.11**.

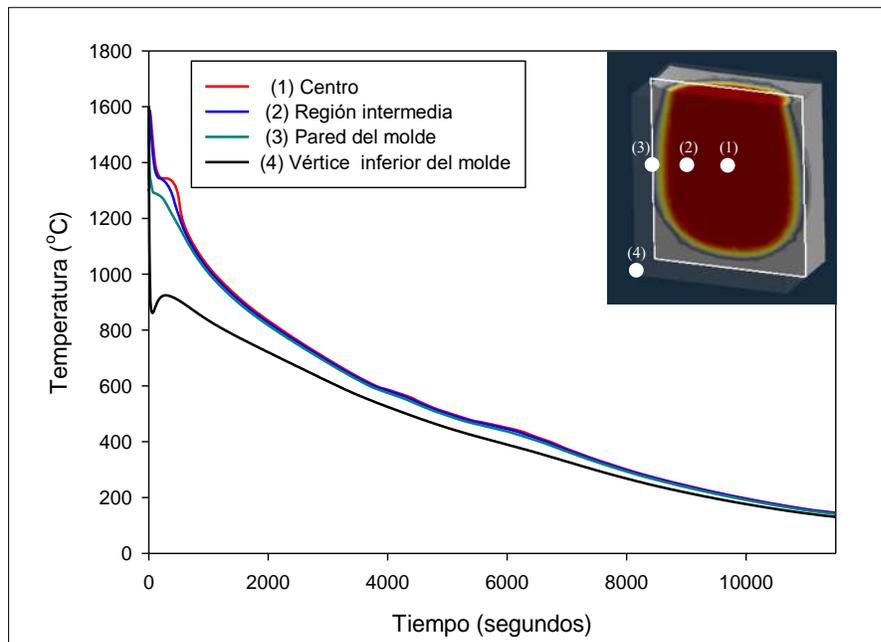


Figura 4.11 Historial térmico en distintas regiones del molde durante solidificación.

Como es evidente en la **Figura 4.11**, las regiones centro, intermedia y pared; no mostraron una diferencia muy pronunciada en su historial de enfriamiento, consecuentemente la microestructura

de dichas zonas tampoco lo es. Por otro lado, en la región vértice, si mostró mayor velocidad de enfriamiento, esto atribuido a que tales zonas poseen mayor área y los procesos de transferencia de calor son más notorios.

4.10 Resultados de las aleaciones en condición de colada.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la aleación de composición base, así como también; de la aleación de composición modificada. Dichos resultados están comprendidos por análisis micro-estructural mediante microscopía óptica, análisis y determinación de fases mediante microscopía electrónica de barrido, análisis del grado de segregación química y cuantificación de micro-porosidades

4.10.1 Análisis micro-estructural mediante microscopía óptica.

Una vez obtenidos los lingotes fabricados mediante el proceso de fundición al vacío, se obtuvieron muestras tanto de la aleación base, así como de aleación modificada para su análisis experimental. En la **Figura 4.12** se muestra la micro-estructura obtenida de la aleación base, mientras que en la **Figura 4.13**, se ilustra la micro-estructura perteneciente a la aleación modificada. Ambas micrografías observadas a 100 aumentos evidenciando una típica estructura dendrítica de solidificación.

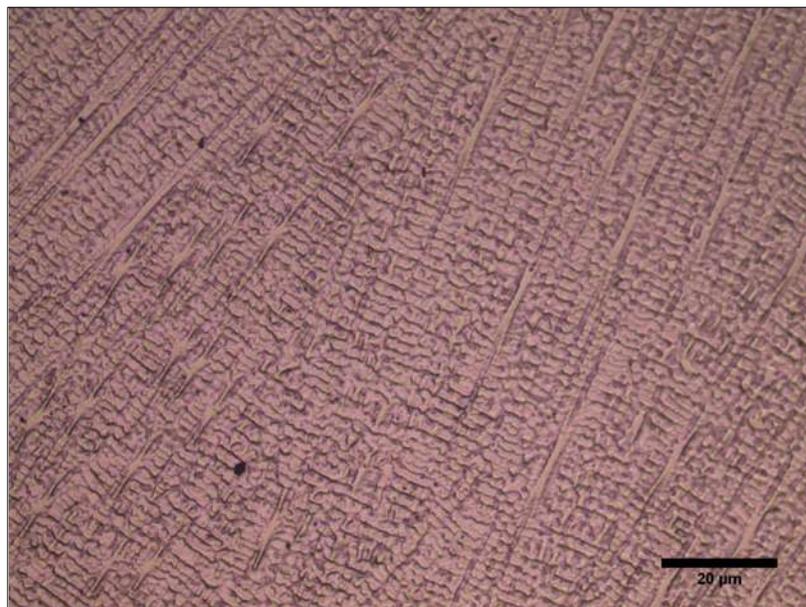


Figura 4.12 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base.

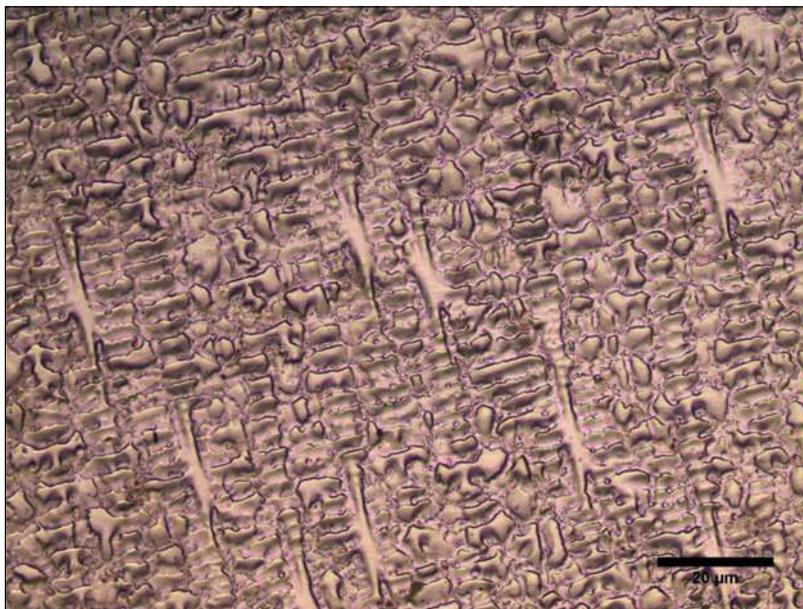


Figura 4.13 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición experimental con adiciones de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) observada a 100X.

Como se puede apreciar a través de las micrografías anteriores, ambas aleaciones exhibieron una micro-estructura del tipo dendrítica; lo cual es común debido al efecto segregante durante la etapa de solidificación, así como el rechazo de elementos soluto durante el mismo proceso. Este fenómeno es más pronunciado en aleaciones compuestas por más de cinco elementos de aleación [54].

A realizar una comparación visual entre la micro-estructura de la aleación base, **Figura 4.12**; y la aleación de composición experimental, **Figura 4.13**; es evidente que la aleación base presenta una estructura más refinada que la aleación experimental. Dicho refinamiento está relacionado con el grado de segregación química, debido a que la presencia de rutenio (Ru) en la composición de la aleación experimental dificulta el proceso de precipitación y formación de regiones interdendríticas y fases secundarias; los cuales, poseen un fuerte impacto en las propiedades mecánicas de la aleación.

También, el nivel de segregación puede dar un indicio en su comportamiento a la corrosión; esto es, debido a que las regiones interdendríticas suelen estar ricas de elementos de aleación que fueron rechazados desde el seno de la dendrita durante el proceso de solidificación,

lo que ocasiona que químicamente sean muy diferentes, con ello; su potencial de corrosión también lo sea; y de esta manera se generan pares galvánicos, acelerando el proceso de corrosión.

A continuación, en la **Figura 4.14 y 4.15**, se muestran las micro-grafías de la aleación base y experimental, esta vez observadas a 500 aumentos.

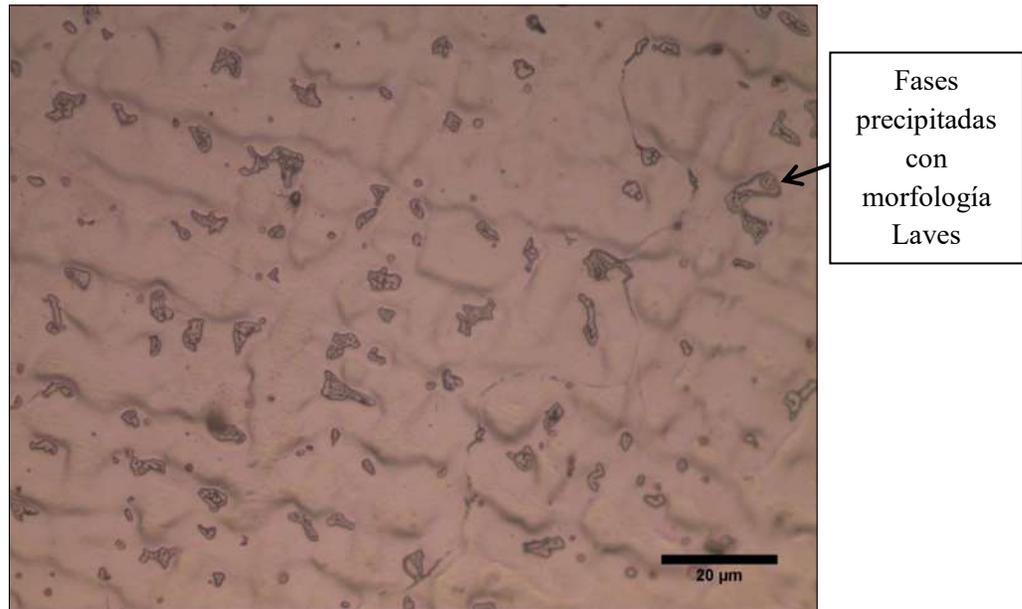


Figura 4.14 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base observada a 500X.

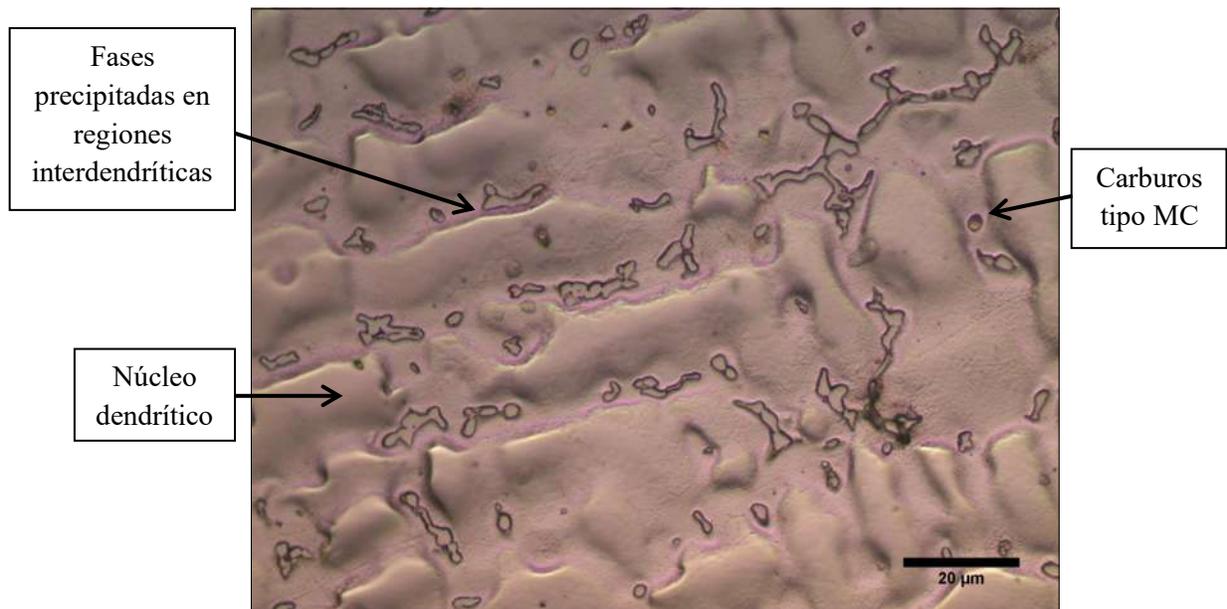


Figura 4.15 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición experimental observada a 500X.

Mediante la observación de la micrografía de la aleación base, es notable la presencia de fases precipitadas en las regiones interdendríticas; la cuales, poseen una morfología semejante a las fases de Laves observadas comúnmente en otras súper-aleaciones base níquel. Por otro lado, la aleación experimental no mostró precipitados con dicha morfología, ver **Figura 4.16**, sin embargo; también es evidente la presencia de fases secundarias que precipitaron en las regiones interdendríticas. La precipitación de fases ocurre de forma natural para ambas aleaciones durante el proceso de solidificación, ya que es un proceso difusivo y este da lugar a los fenómenos de transformación de fases.

Al hacer una magnificación de la micro-estructura perteneciente a la aleación base, se pudo observar con más detalle las fases precipitadas con morfología semejante a las fases de Laves, tal como se ilustra en la **Figura 4.16**.

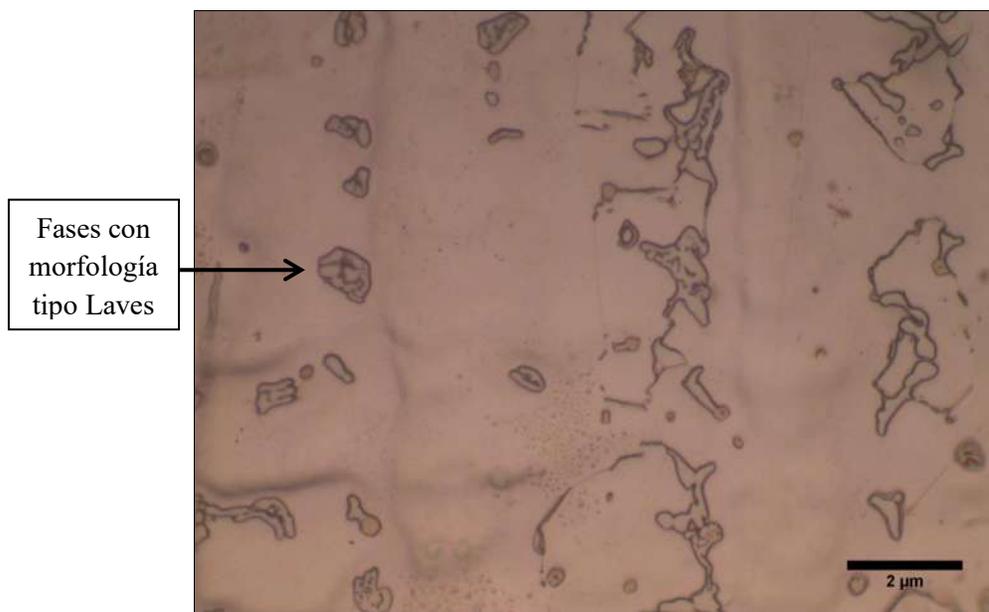


Figura 4.16 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base observada a 1000X.

Cabe destacar, que en todas las micro-estructuras bajo condición de colada; las regiones interdendríticas son aquellas con un relieve más elevado; mientras que las dendritas en sí son las zonas más profundas en la micrografía. Por otro lado, la presencia de fases laves es regular en súper-aleaciones base níquel que contengan en su composición química niobio (Nb) y carbono (C).

Tal como lo establecen Floreen y colaboradores [32], la aleación INCONEL 625 rica en niobio (Nb) en su composición química, puede desarrollar la formación de fases de Laves ricas en

dicho elemento, carburos de niobio (Nb) o una combinación de ambas fases, esto durante el proceso de solidificación.

En el diagrama de equilibrio ternario esquematizado en la **Figura 4.17**, se describe el patrón de solidificación posible para la aleación INCONEL 625; en donde tal comportamiento y micro-estructura son gobernados por la relación C/Nb. Tres patrones pueden desarrollarse durante el proceso de solidificación: el primero, ocurre a relaciones elevadas de C/Nb, donde se da la formación de las fases $\gamma + \text{NbC}$ sin fases de Laves. El segundo, ocurre a valores intermedios de C/Nb; en donde ocurre primero la formación de las fases $\gamma + \text{NbC}$ seguido por la formación de Laves y termina la solidificación. El tercero, sucede a bajos valores de C/Nb, lo que conduce a la formación de las fases $\gamma + \text{Laves}$ sin la formación de NbC.

Por lo tanto, es posible la presencia de las fases Laves y NbC en la micro-estructura de la aleación INCONEL 625, lo cual se corroboró mediante microscopía electrónica de barrido.

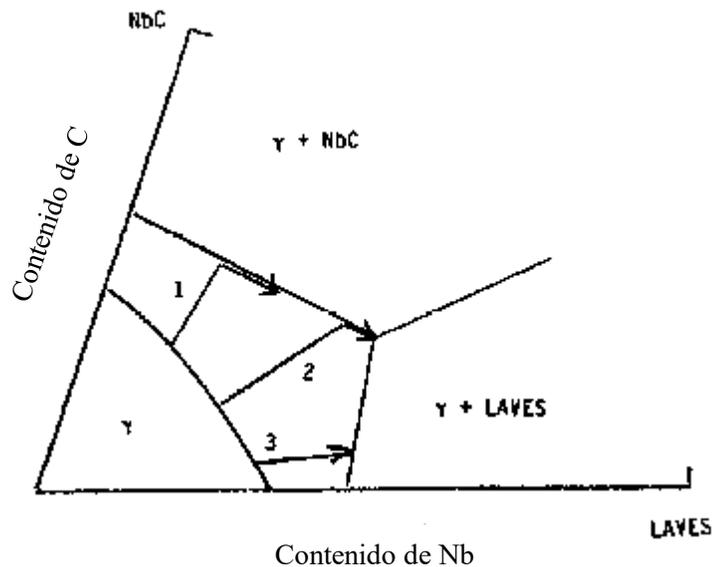


Figura 4.17 Patrón de solidificación en la aleación INCONEL 625 [32].

4.10.2 Análisis micro-estructural mediante microscopía electrónica de barrido.

Mediante microscopía óptica es posible visualizar la micro-estructura de las aleaciones, incluso determinar algunas fases por su contraste y morfología; sin embargo, en ocasiones no es posible distinguir y diferenciar a algunas fases que componen a la aleación con certeza. Para tal

cometido, se recurrió al microscopio electrónico de barrido donde fue posible identificar las fases de manera más precisa.

En la **Figura 4.18** se muestra la micro-estructura de la aleación base observada bajo el microscopio electrónico de barrido.

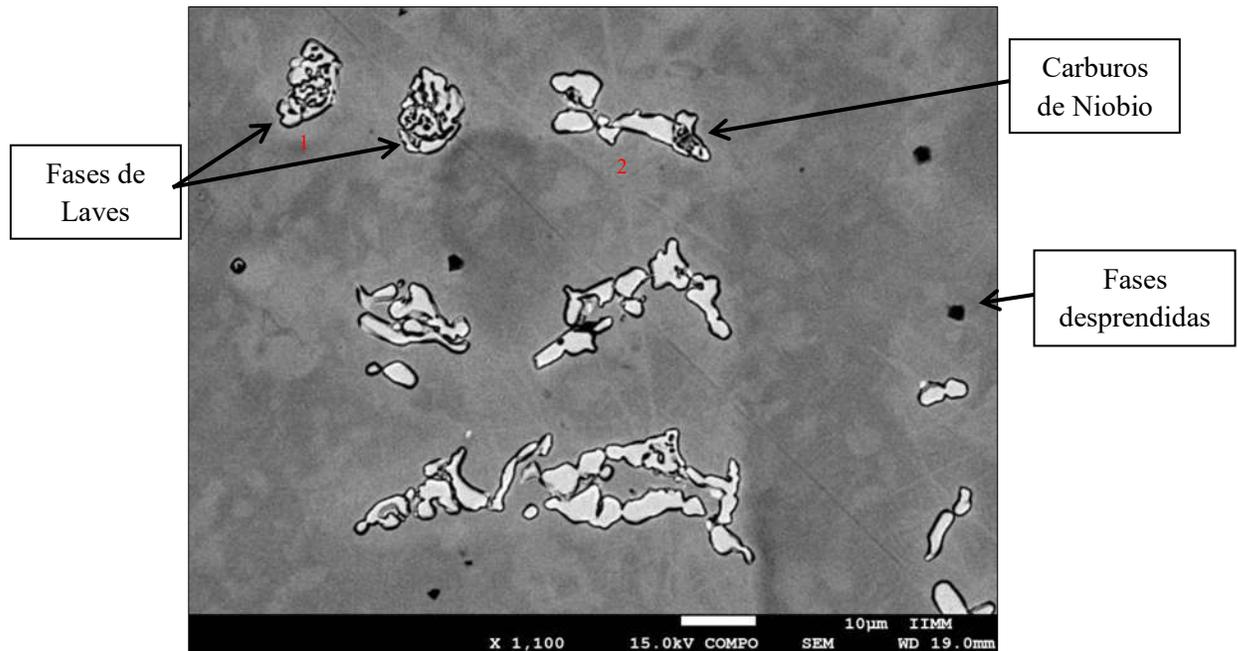


Figura 4.18 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición base observada bajo el microscopio electrónico de barrido.

Al observar la fase de Laves en el microscopio electrónico, se determinó la composición química puntual de dicha fase mediante microanálisis EDS, marcada con el número 1 en la **Figura 4.18**. Posteriormente, se compararon los resultados de composición de microscopía con la composición obtenida mediante simulación utilizando el software JMatPro, **Figura 4.19**.

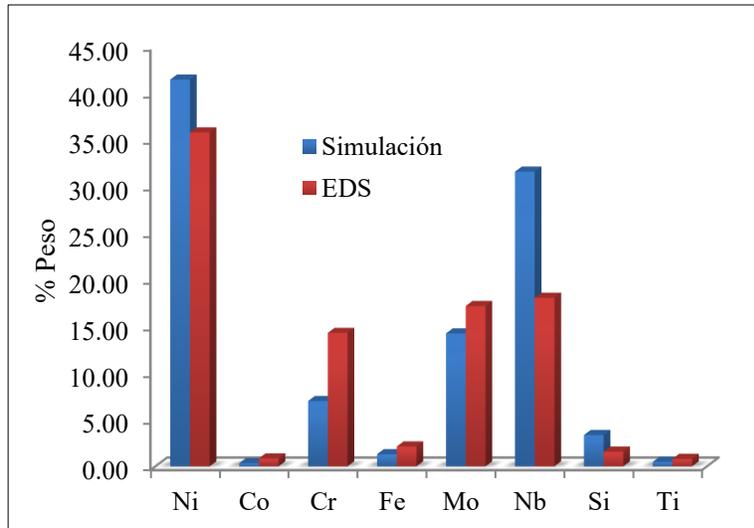


Figura 4.19 Comparación de elementos simulados y EDS en la fase de Laves

Como puede observarse en la **Figura 4.19**, los elementos que componen las fases de Laves obtenidos mediante simulación concuerdan con los elementos obtenidos a través del análisis EDS. Con ello, es posible decir que la fase 1 mostrada en la **Figura 4.18** efectivamente es una fase de Laves, la cual es posible identificar posteriormente sólo por su morfología eutéctica característica. Por otro lado, para identificar la fase 2 mostrada en la **Figura 4.18** se realizó un procedimiento semejante. Se realizó la simulación de la fase carburo formado en la aleación de composición base, **Figura 4.20**.

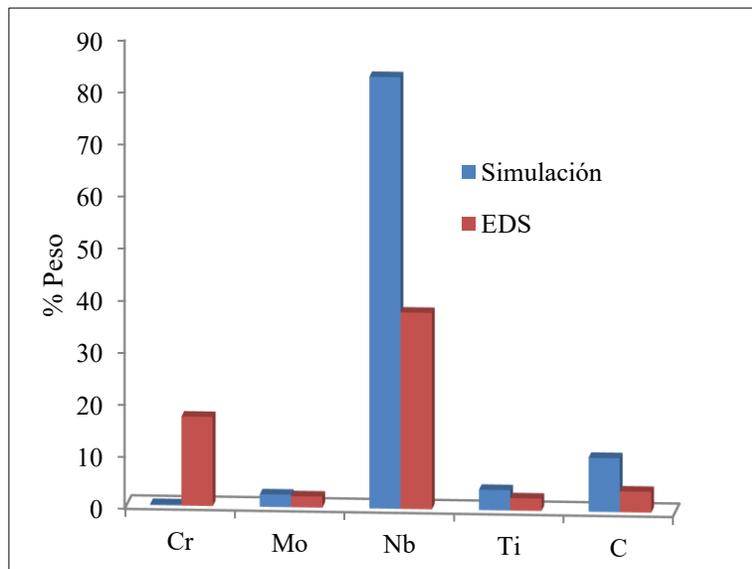


Figura 4.20 Composición química de la fase carburo de niobio (NbC) simulado mediante JMatPro.

En base a la **Figura 4.20**, se observó cierta concordancia entre los elementos obtenidos mediante simulación con los elementos determinados a través del análisis EDS que componen a la fase 2 de la **Figura 4.18**. Por lo tanto, dicha fase es un carburo de niobio (NbC) compuesto por otros elementos. Una vez conocida la naturaleza química de cada fase presente en la aleación base, fue fácil determinar cada una de ellas mediante la identificación de su morfología.

Por otro lado, se encontró que tanto en la aleación base, así como la aleación modificada poseen precipitados de carburo de titanio (TiC), la cual es una fase que presenta una estequiometría del tipo MC [20]. La fase carburo de titanio, es el primer carburo en formarse tal como se demuestra en la simulación mostrada en la **Figura 4.7**, dicha fase; se forma en ambas aleaciones durante el proceso de solidificación, y ésta es inherente a los procesos de tratamiento térmico, así como también; no posee un elevado impacto en las propiedades mecánicas de la aleación. En la **Figura 4.21** se ilustra la fase carburo presente en la aleación base, observada bajo el microscopio electrónico de barrido.

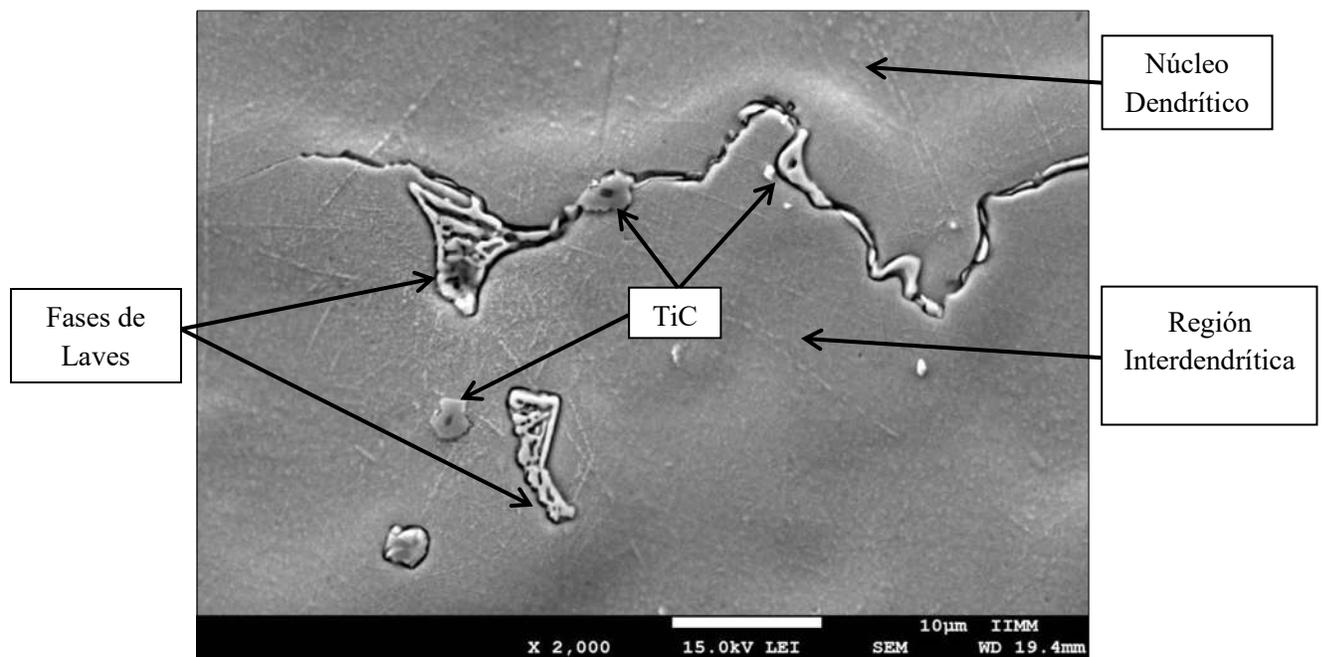


Figura 4.21 Formación de la fase TiC en la aleación de composición base.

La fase carburo de titanio (TiC), fue identificado mediante un análisis puntual EDS al igual que las fases anteriores. El análisis mostró un elevado contenido de titanio, niobio y nitrógeno, lo cual es bastante regular, esto es debido a que como se mencionó anteriormente; el carbono y el

nitrógeno poseen la misma afinidad por el titanio. Por lo que a estas fases también se les denomina “carbonitruros” (Ti(C,N)) [20]. Al observar con mayores aumentos, los carbonitruros suelen estar compuestos por dos fases: en centro (color negro) se compone específicamente por carburo de titanio (TiC), el cual actúa como punto de nucleación. El segundo, se constituye por nitruro de titanio, ver **Figura 4.22**.

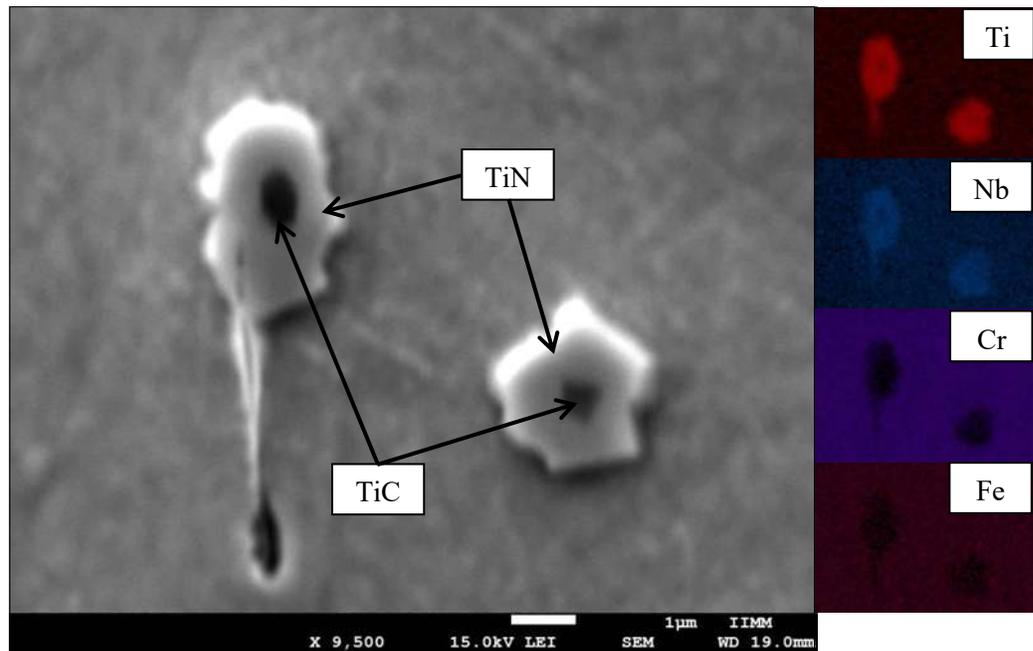


Figura 4.22 Carbonitruros presentes en aleación base y experimental.

A continuación, en la **Tabla 4.3**, se muestra de manera comparativa; la composición química del centro y periferia de los carbonitruros Ti(C,N) encontrados.

Tabla 4.3 Composición del centro y exterior de los carbonitruros.

Elementos químicos	%Peso Centro (TiC)	%Peso Exterior (TiN)
C	0.961	3.28
N	4.887	17.02
Ti	29.433	44.10
Cr	1.853	4.74
Fe	0.000	0.80
Ni	2.089	8.37
Nb	10.692	16.05
O	37.291	0
Al	17.015	0

Como se puede observar en la **Tabla 4.3**, la región perteneciente al nitruro de titanio (TiN), posee una mayor cantidad de carbono que el carburo de titanio (TiC) en sí, esto es debido a que a que el carburo de titanio fue saturado con oxígeno en su composición debido a la presencia del mismo titanio y del aluminio, los cuales ambos son muy afines con el oxígeno [20].

De igual forma; se realizó el análisis micro-estructural para la aleación de composición experimental. A diferencia de la aleación base, no se encontraron fases de laves, en lugar de ello, se localizaron carburos de niobio (NbC) además de carbonitruros (Ti(C,N)). Dichas fases fueron precipitadas en las regiones interdendríticas tal como se muestra en la **Figura 4.23**.

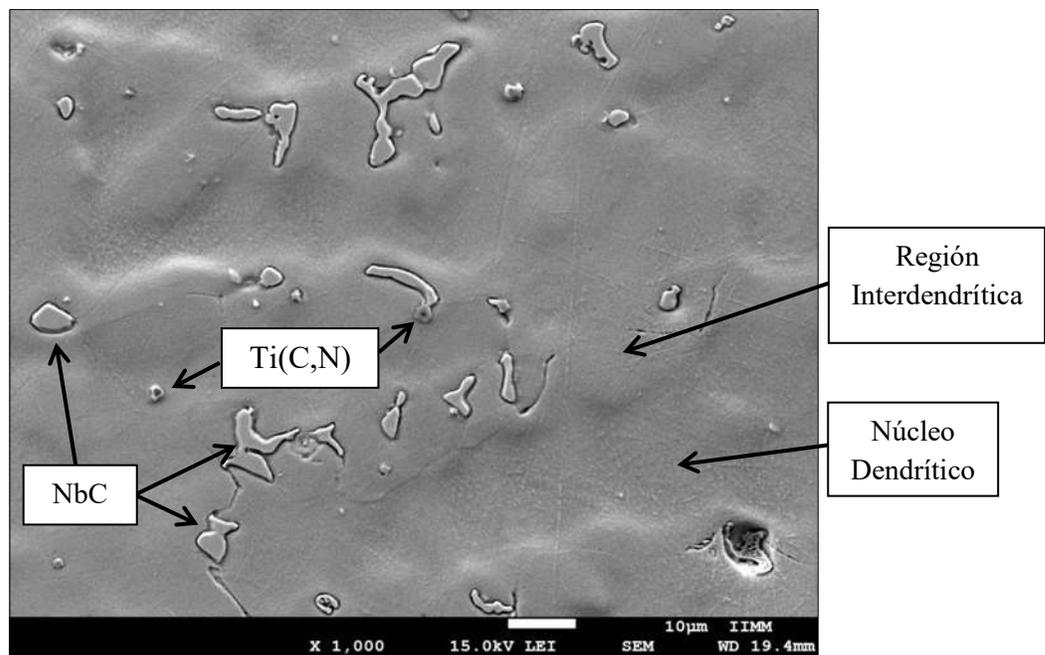


Figura 4.23 Micro-estructura de la aleación INCONEL 625 de composición experimental observada bajo el microscopio electrónico de barrido.

Los resultados indicaron que la presencia de rutenio (Ru) en la aleación experimental posee un efecto positivo en la inhibición de la formación de las fases de Laves. Esto ocurrió debido a que la adición de rutenio (Ru) afecta a la cinética de precipitación de las fases de laves. Como es bien sabido, el fenómeno de precipitación es un proceso difusivo, cuya cinética depende de las especies químicas involucradas.

Matuszewski y colaboradores [9], determinaron que el proceso de precipitación de fases de Laves así como de las fases TCP's en general, se ven obstaculizadas debido a la presencia del

rutenio (Ru) en la aleación, esto es; debido a que el rutenio (Ru) en sí posee un coeficiente de difusión bajo, lo que coacciona que las fases de Laves no logren precipitar.

4.10.3 Grado de segregación (k).

Para la realización de este análisis, se efectuaron varios análisis de composición química puntual EDS de las regiones interdendríticas y de los núcleos dendríticos de la aleación de composición base y modificada, tal como se ilustra en la **Figura 4.24**.

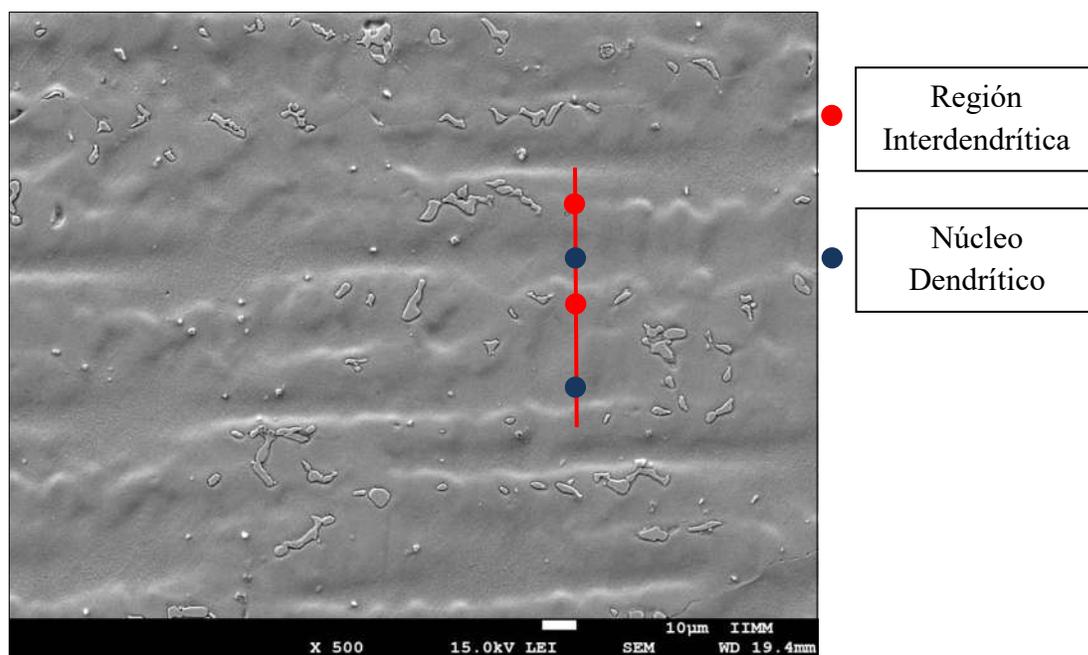


Figura 4.24 Análisis químico puntual EDS de las regiones interdendríticas y de los núcleos dendríticos.

Tabla 4.4 Coeficientes de segregación obtenidos para la aleación base.

Región	C	Cr	Ni	Nb	Ti	Mo	Fe
Dendrita (B)	3.20	21.45	55.71	2.84	0.44	8.19	3.85
Interdendrítico (B)	3.75	1.92	1.85	15.55	43.58	14.94	1.86
k (B)	0.86	11.2	30.16	0.18	0.01	0.55	2.1
Segregación	I*	D*	D*	I*	I*	I*	D*
Dendrita (M)	3.15	23.55	57.71	1.63	0.67	7.223	3.93
Interdendrítico (M)	4.42	1.14	1.77	15.55	35.23	17.64	2.53
k (M)	0.71	20.70	32.61	0.10	0.02	0.41	1.60
Segregación	I*	D*	D*	I*	I*	I*	D*

B* = Aleación base, M* = Aleación modificada

I = Segregación en zonas interdendríticas, D = Elementos en los núcleos dendríticos.

Una vez obtenidos los resultados de composición química, estos fueron promediados y ordenados por elemento presente en la aleación base y modificada, posteriormente se calcularon sus respectivos coeficientes de segregación, tal como se muestra en la **Tabla 4.4** mostrada anteriormente.

Como es notable, el carbono (C), niobio (Nb), titanio (Ti) y molibdeno (Mo); son los elementos que tienden a ser segregados hacia las regiones interdendríticas en ambas aleaciones, lo que da a lugar a la formación de fases tales como carburos de niobio (NbC), fases de Laves, así como carburos de titanio (TiC), los cuales; efectivamente precipitan en las regiones interdendríticas. Por otra parte, elementos tales como, el níquel (Ni), cromo (Cr) y hierro (Fe); se localizan en las dendritas, esto es; debido a que tales elementos entran en solución sólida con la matriz auténtica γ . Cabe destacar, que la aleación modificada presentó menor grado de segregación que la aleación base, esto debido a los elementos modificadores que ayudan a retrasar el proceso de precipitación

Los resultados obtenidos, coinciden con la información reportada por Petzak y colaboradores [56]; en donde de igual modo, realizaron un análisis de los elementos segregantes en la aleación INCONEL 625. Mediante dicho estudio, determinaron que las regiones interdendríticas son enriquecidas por niobio (Nb), molibdeno (Mo) y hierro (Fe); mientras en el núcleo de las dendritas encontraron elevados contenidos níquel (Ni) y cromo (Cr), **Figura 4.25**.

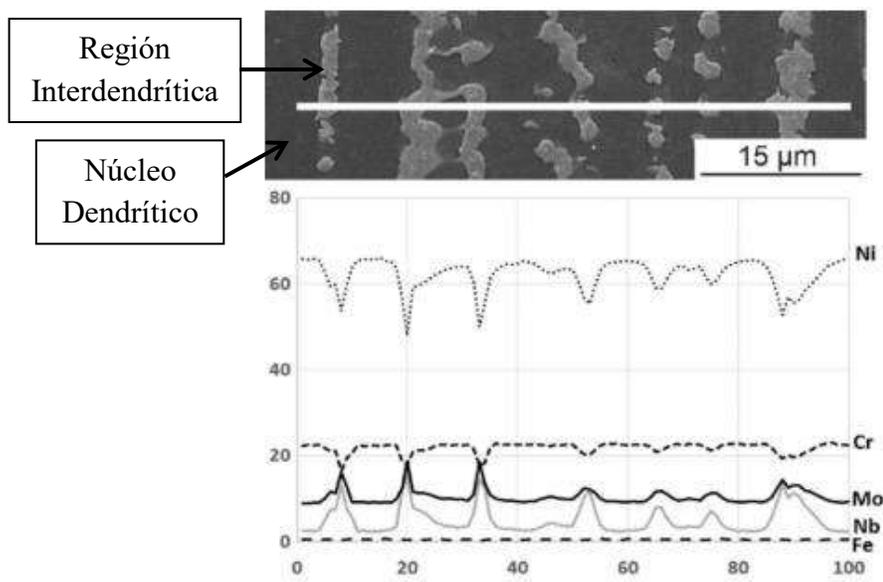


Figura 4.25 Segregación de los elementos químicos en la aleación INCONEL 625 [56].

4.10.4 Grado de micro-porosidad

Como se mencionó anteriormente, las súper-aleaciones base níquel son sistemas metálicos que se componen por más de 5 elementos de aleación, consecuentemente; las aleaciones con dicha cantidad de elementos aleantes son más propensas a sufrir segregación química durante el proceso de solidificación, tal como se demostró en la sección anterior mediante el coeficiente de segregación (k). La región interdendrítica, es la zona que solidifica al final, y es en dichas zonas donde se acumulan los gases disueltos, por lo tanto; las micro-porosidades frecuentemente se ubican en las regiones interdendríticas [57]. Entonces, si se tiene mayor grado de segregación química, se generarán consecuentemente; una mayor cantidad de micro-porosidades en la aleación.

A pesar de que la súper-aleación INCONEL 625 haya sido fabricada bajo condiciones de vacío, el nitrógeno gaseoso (N_2) es un elemento difícil de evitar y se presenta en unas 35 a 40 ppm, por lo que una vez disuelto en la aleación puede formar carbonitruros de titanio, o bien; permanecer en las regiones interdendríticas formando micro-porosidades, **Figura 4.26**.

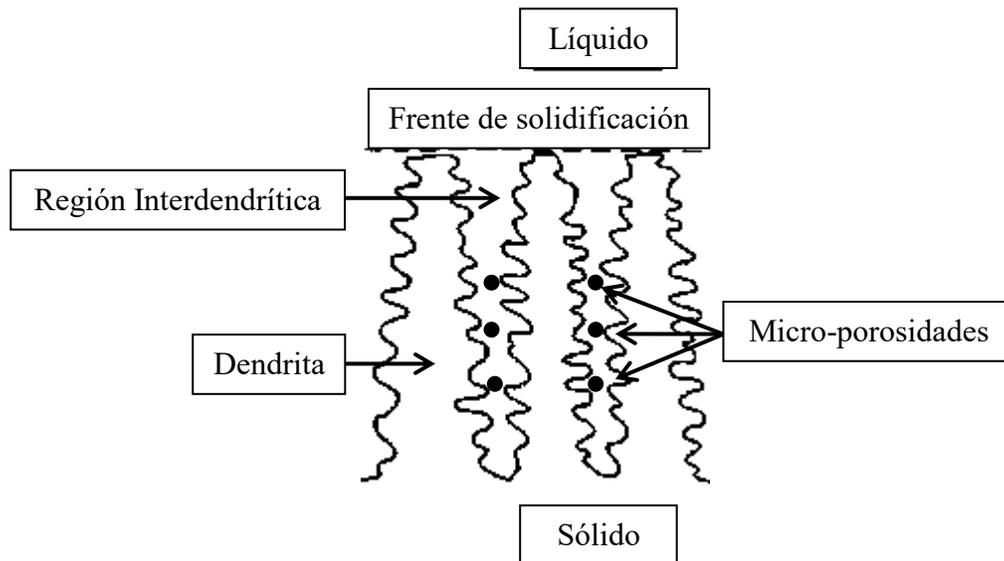


Figura 4.26 Formación de micro-porosidades en las regiones interdendríticas [58].

En la **Figura 4.27**, se muestran las microporosidades formadas en la aleación INCONEL 625 de composición base y modificada bajo condición de colada, las cuales, fueron observadas a través del microscopio electrónico de barrido. También se muestra en la misma figura, el análisis químico puntual EDS del interior de los microporos formados.

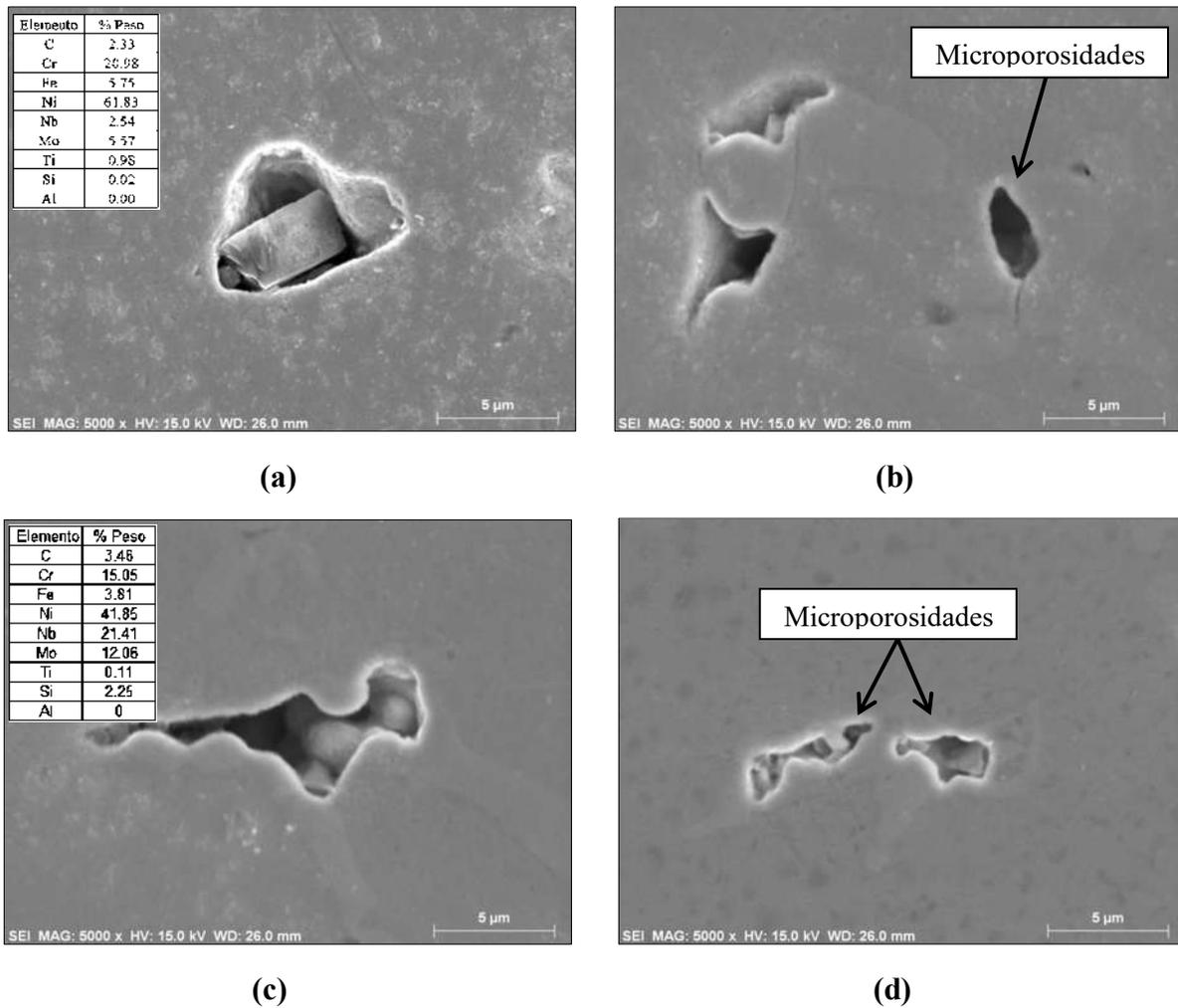


Figura 4.27 Formación de micro-porosidades. a) y b) aleación base, c) y d) aleación modificada.

Como se puede observar en la **Figura 4.27**, la aleación base presentó mayor segregación de cromo, hierro y titanio en el interior de sus poros en comparación con la aleación modificada, por otro lado, se observó una mayor cantidad de niobio, silicio, carbono y molibdeno en los poros de la aleación modificada. Esto debido a la presencia de los elementos modificadores (rutenio, boro y zirconio) que alteraron el proceso de formación de porosidades durante la etapa de solidificación.

Por otro lado, a través del software SigmaScan Pro 5[®]; fueron cuantificados los poros formados en ambas aleaciones, ver **Figura 4.28**. De la misma manera, también se obtuvo en tamaño promedio de los poros formados utilizado en criterio del diámetro de Feret, el cual; considera la forma de los poros como un círculo perfecto, **Figura 4.29**.

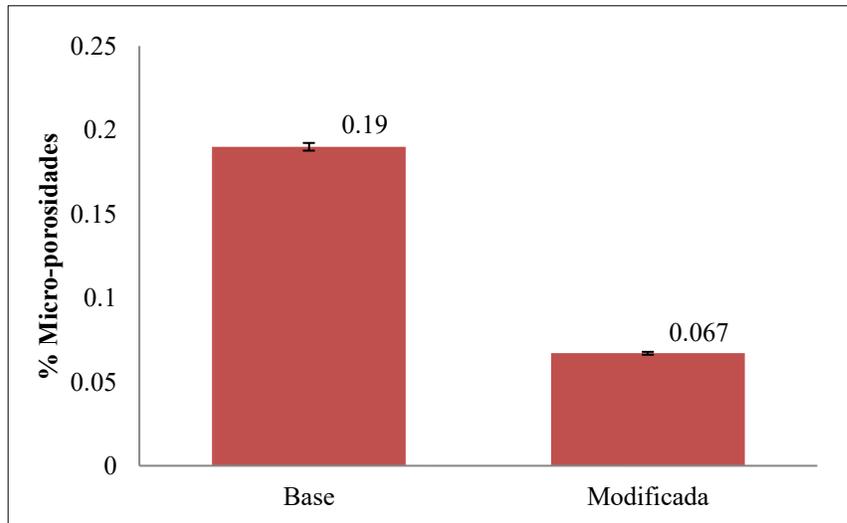


Figura 4.28 Cantidad de micro-porosidades formadas en la aleación base y modificada.

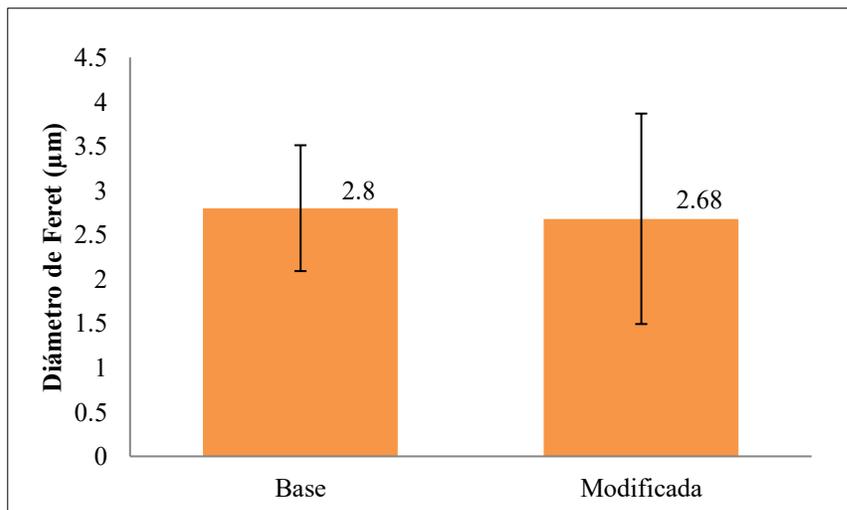


Figura 4.29 Tamaño de poros de acuerdo al diámetro de Feret.

Como se puede observar en la **Figura 4.28**, se encontró menor cantidad de micro-porosidades en la aleación modificada que en la aleación base. En la aleación base se determinó alrededor de 0.19% de micro-porosidad global en la aleación, mientras que en la aleación modificada se encontró 0.067% de micro-porosidad. Dicha disminución se debió a la presencia de rutenio (Ru) en la composición de la aleación base, que como se mencionó anteriormente, este tiene un efecto obstaculizante ante los procesos difusivos, por lo que dificulta la segregación química y consecuentemente la generación de micro-porosidades.

Por otro lado, la adición de rutenio (Ru) también tuvo impacto en la disminución del tamaño de los micro-poros, esto es; debido a que la aleación de composición base mostró un tamaño de poro promedio de 3.8 μm , mientras que en la aleación experimental se encontró un tamaño promedio de 2.6 μm , **Figura 4.29**.

4.10.5 Dureza de aleaciones bajo condición de colada.

Luego de los análisis desarrollados en las secciones anteriores, se tomaron 5 muestras bajo condición de colada de la aleación base y experimental, las cuales se sometieron a un ensayo de dureza. Esto se realizó con la finalidad de determinar el impacto del boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru) sobre las propiedades mecánicas en la aleación base. A continuación, en la **Figura 4.30** se muestran los resultados obtenidos en la escala de dureza Vickers.

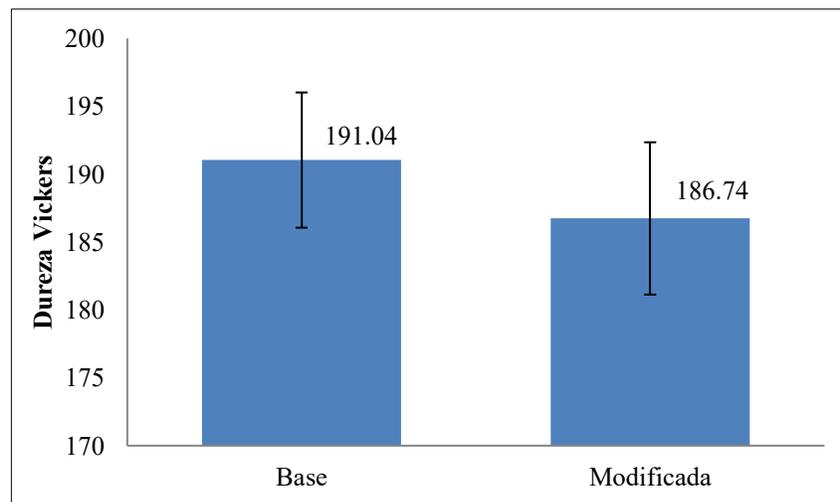


Figura 4.30 Dureza Vickers de la aleación base y experimental.

Como se observa en la **Figura 4.30**, la aleación base mostró ligeramente mayor dureza que la aleación modificada. De manera específica, la adición de boro (B), zirconio (Zr) y rutenio (Ru); redujo un 2.3% la dureza de la aleación INCONEL 625 con respecto a la dureza obtenida de la aleación de composición base. Esto es, debido a que la presencia de rutenio (Ru) en la aleación experimental produjo una menor cantidad de fases precipitadas γ' , γ'' , las cuales; actúan como fases endurecedoras de la aleación; este efecto como me ha mencionado, se debe a el rutenio (Ru) actúa como un obstáculo para los procesos de precipitación. Sin embargo, no es visible la presencia de las fases γ' , γ'' debido a su tamaño, las cuales son visibles únicamente mediante microscopía electrónica de transmisión.

4.11 Resultados de las aleaciones de homogeneizado/solubilizado.

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones luego de ser coladas se sometieron a un tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado con la finalidad de disminuir los gradientes de concentración de solutos producidos por el efecto segregante durante la solidificación, así como también; eliminar las fases precipitadas generadas durante el mismo proceso.

Para determinar si dicho tratamiento térmico fue efectivo en ambas aleaciones, se realizó únicamente análisis micro-estructural mediante microscopía óptica. A través de tal análisis, se determinó que el tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado a 1 hora de permanencia a la temperatura de 1150°C, no logró disolver la estructura dendrítica de solidificación completamente; tal como se muestra en la **Figura 4.31 a).**

Posteriormente, se realizó un segundo tratamiento térmico de homogeneizado /solubilizado a la misma temperatura, pero esta vez con un periodo de permanencia de 2 horas y templadas en agua. Se observó en este caso la solubilización total de la estructura dendrítica **Figura 4.31 b).**

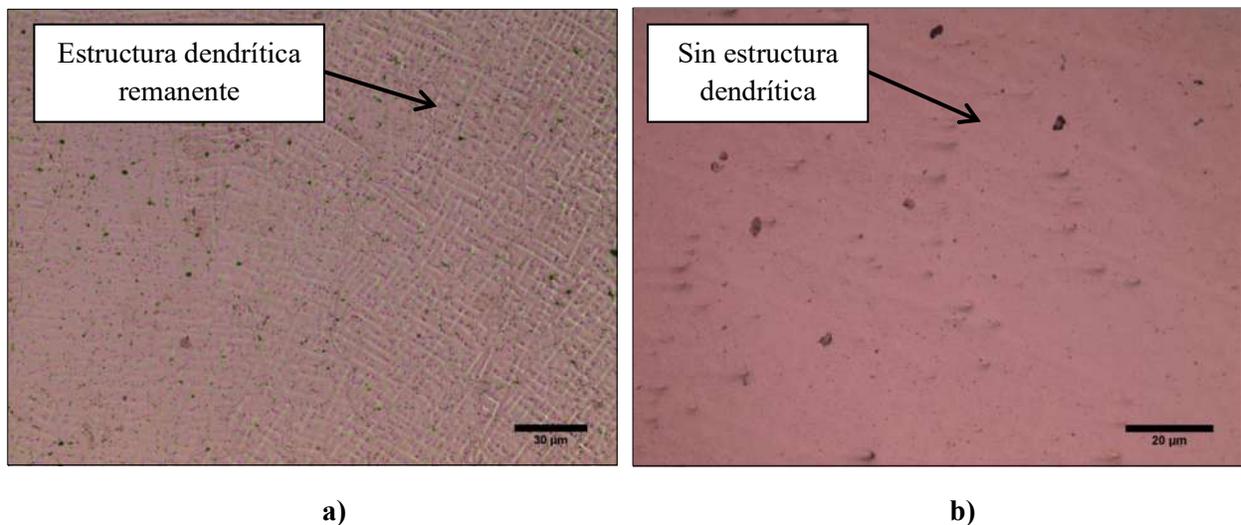


Figura 4.31 Micro-estructura de la aleación base sometida a homogeneizado/solubilizado. **a)** Tratada térmicamente por 1 hora, **b)** tratada térmicamente por 2 horas.

4.12 Resultados de las aleaciones sometidas a tratamiento termo-mecánico.

Luego de que las muestras fueron sometidas al tratamiento térmico de homogeneizado/solubilizado, estas fueron recalentadas a la temperatura de 1150°C por 45 minutos para posteriormente ser roladas en caliente. Con el objetivo de obtener un 60% de deformación en la aleación base, se partió de un espesor de 4 cm hasta obtener un espesor final de 2.5 cm; lo cual se logró mediante 30 pasadas en un tiempo de 75 segundos. Al término del proceso de laminación de la aleación base se tomó la temperatura de la muestra a través de un pirómetro láser, el cual; arrojó una temperatura de 850°C, finalmente la pieza fue templada en agua para evitar la formación de fases indeseables.

De manera análoga, se realizó en mismo proceso para la aleación experimental; el cual, se logró luego de 29 pasadas en un tiempo de 71 segundos. De igual manera, se midió la temperatura luego de la laminación, la cual fue de 867°C, después la pieza fue templada en agua. En la **Tabla 4.5** se resumen los valores obtenidos del proceso de laminación.

Tabla 4.5 Valores obtenidos del proceso de laminación en caliente.

Aleación	No. Pasadas	Temperatura (°C)	Tiempo (s)
Base	30	850	75
Modificada	29	867	71

Una vez templadas ambas aleaciones, estas fueron inspeccionadas visualmente. Ambas aleaciones mostraron un agrietamiento superficial al término del proceso de laminación, tal como se muestra en la **Figura 4.32**.



Figura 4.32 Aleación base laminada con agrietamiento.

El agrietamiento presentado en ambas aleaciones después del proceso de laminación, limitó el uso del material para la realización de diferentes pruebas mecánicas, sin embargo, fue

suficiente para la realización de la caracterización microestructural y pruebas de dureza y corrosión. Nowotnnik y colaboradores [59], sugieren que dicho agrietamiento ocurre en la aleación INCONEL 625 debido que durante el proceso de laminación en caliente ocurre de manera simultánea el proceso de precipitación dinámica, el cual; consiste en la aparición de fases precipitadas por efecto de la temperatura y la deformación. Consecuentemente, dichas fases precipitadas suelen ser más duras que la matriz austenítica, lo cual; dificulta el proceso de deformación y propicia el agrietamiento prematuro de la aleación. En la **Figura 4.33** se ilustra el fenómeno mencionado.

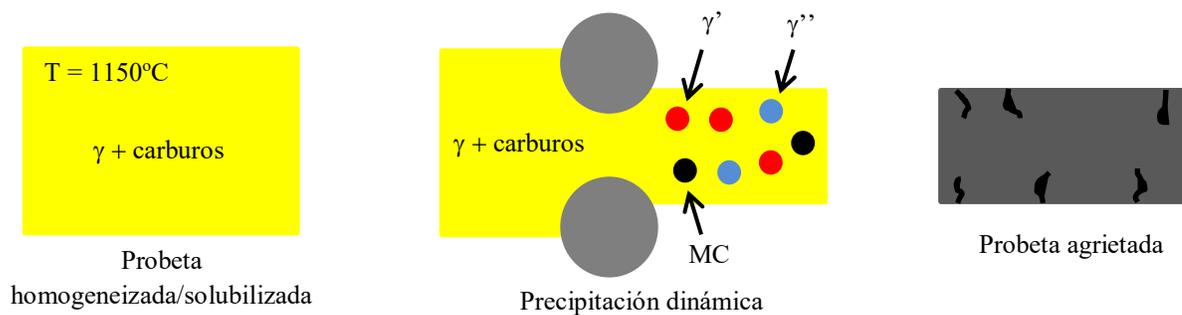


Figura 4.33 Fenómeno de precipitación dinámica y agrietamiento durante el proceso de laminación.

Por otro lado, Nowotnnik y colaboradores [59]; también establecen que el agrietamiento de la aleación INCONEL 625 ocurre debido a que las altas temperaturas en combinación con la velocidad de deformación plástica, ayudan a incrementar la cinética de precipitación, formándose así las fases γ' , γ'' así como algunos carburos, dichas fases; sufren descohesión con la matriz formando poros que actúan como iniciadores de grietas. Cabe destacar que ambos mecanismos mencionados pueden actuar de forma simultánea en el agrietamiento de la aleación. La aleación base, así como la aleación experimental del presente trabajo presentaron semejante grado de agrietamiento. Es entonces muy importante diseñar el procesamiento termomecánico adecuado para evitar al máximo el agrietamiento de estas aleaciones.

4.12.1 Análisis micro-estructural mediante microcopia óptica en las aleaciones laminadas.

A continuación, se muestran micrografías obtenidas para la aleación base y modificada sometidas al procesamiento termo-mecánico de laminación en caliente. Como se puede apreciar en la **Figura 4.34 a)**, se distingue la microestructura desarrollada por la aleación base posterior al

proceso de laminación, por otro lado; la **Figura 4.34 b)**; muestra con mayor claridad los granos recristalizados dinámicamente a partir de la técnica de campo oscuro del microscopio óptico.

Por otra parte, en la **Figura 4.34 c)**, se ilustra la microestructura de laminación para la aleación modificada, mientras que la **Figura 4.34 d)** esquematiza la misma micro-estructura, pero en campo oscuro. Al visualizar a detalle las micrografías de campo oscuro en ambas aleaciones, es notable la formación de nuevos granos que emergieron de los límites de grano, esto es debido al efecto de recristalización dinámica durante el proceso de laminación, dicho de otra manera; el efecto sinérgico de deformación y elevadas temperaturas dio lugar a la formación de granos nuevos. Sin embargo, al final del proceso de laminación se formaron micro-estructuras del tipo collarín en ambas aleaciones.

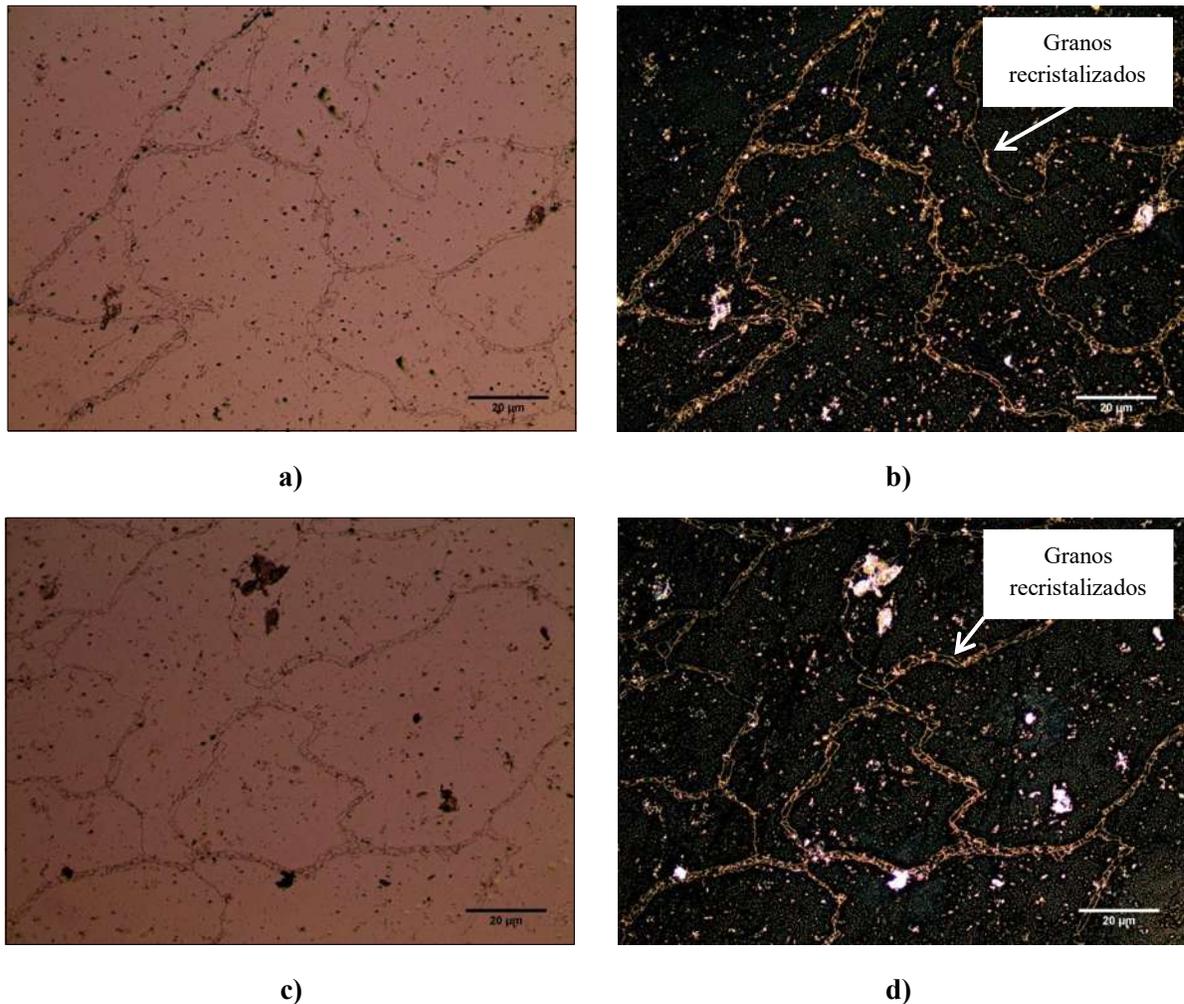


Figura 4.34 Micro-estructuras obtenidas de laminación en caliente. **a)** Aleación base, **b)** Aleación base campo oscuro, **c)** Aleación modificada, **b)** Aleación modificada campo oscuro.

Es importante resaltar, que comparativamente; la aleación base no presentó diferencia microestructural con respecto a la aleación modificada, ambas mostraron la formación de granos nuevos en los límites de grano al final de procesamiento termo-mecánico, sin embargo; las propiedades mecánicas en ambas aleaciones fueron diferentes como se muestra la sección siguiente.

4.12.2 Análisis micro-estructural mediante microscopía electrónica de barrido en las aleaciones laminadas.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se realizó un análisis más puntual de ambas aleaciones. En la **Figura 4.35**, se muestra la micro-estructura de la aleación base sometida a laminado.

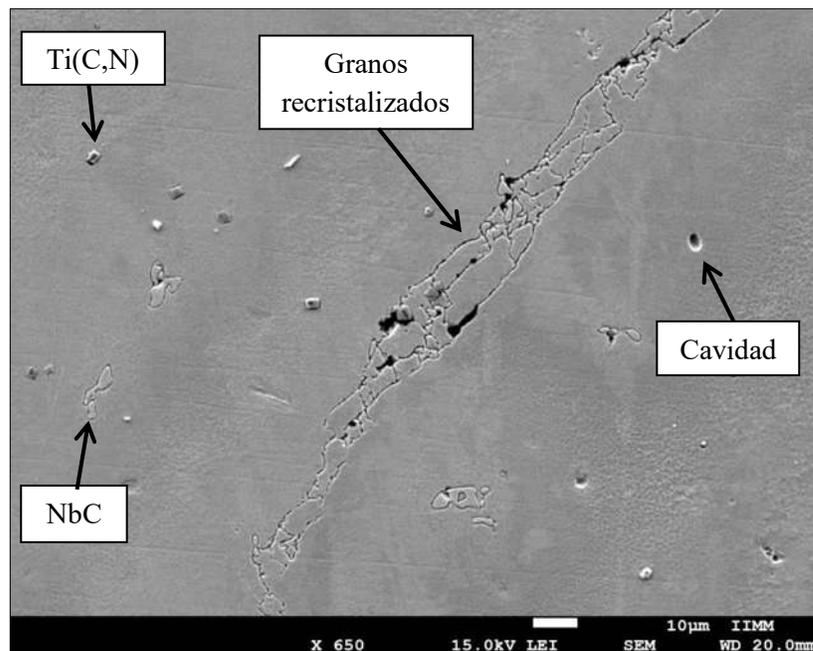


Figura 4.35 Aleación base sometida a laminación en caliente, observada a en MEB.

Como se puede observar en la **Figura 4.35**, la zona preferencial para la nucleación de nuevos granos son los límites de los mismos; por otro lado, es notable la presencia de carburos de niobio (NbC) así como carbonitruros Ti(C,N) en el núcleo del grano. Por otra parte, se observó la presencia de huecos en la aleación, cuyo origen no fueron micro-porosidades; los análisis EDS indicaron que son carburos de niobio (NbC) desprendidos de la matriz.

Dicho desprendimiento de carburos concuerda con el mecanismo de agrietamiento sugerido por Nowotnik y colaboradores [59], en el cual las aleaciones al ser sometidas a laminación en caliente algunas fases formadas pierden cohesión con la matriz formando cavidades que actúan como iniciadores de grietas. En la **Figura 4.36** se muestra la cavidad formada por el desprendimiento del carburo de niobio.

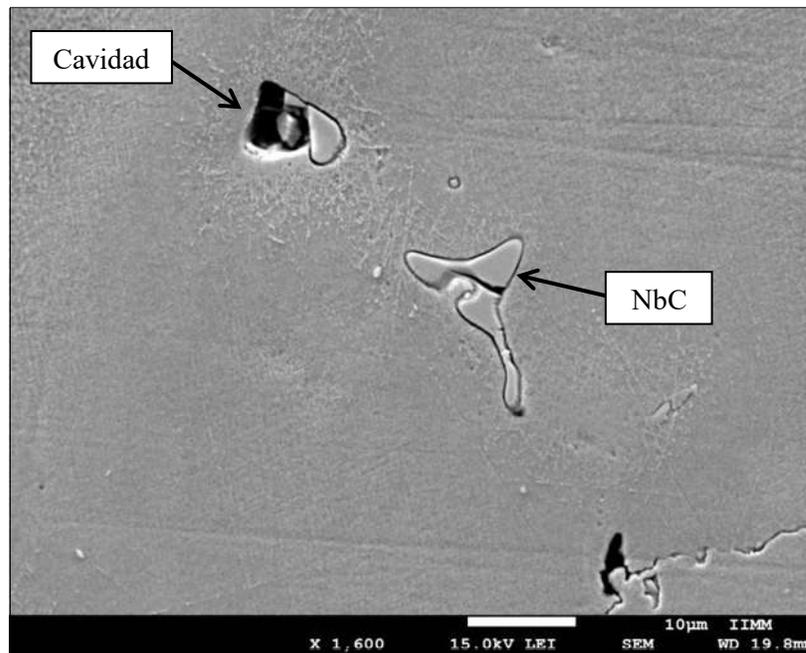


Figura 4.36 Desprendimiento de la fase NbC en aleación base.

Con el objetivo de determinar la naturaleza del precipitado desprendido mostrado en la **Figura 4.36**, se realizó un análisis EDS puntual en dicha zona. El análisis químico EDS mostró que la partícula desprendida pertenece a la fase carburo de niobio (NbC), en la **Figura 4.37** se muestra los resultados de dicho análisis.

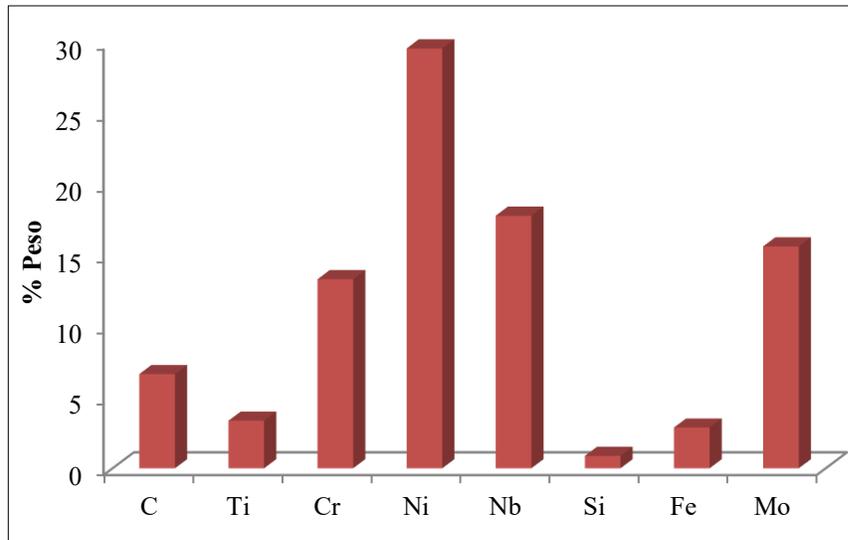


Figura 4.37 Composición química de la fase NbC desprendida de la matriz γ en aleación base.

Por otro lado, al analizar la micro-estructura de la aleación modificada; esta igualmente presentó porosidades ocasionadas por el desprendimiento de fases, tal como se muestra en la **Figura 4.38**. Sin embargo, mostró una pronunciada formación de granos recristalizados en los límites de grano.

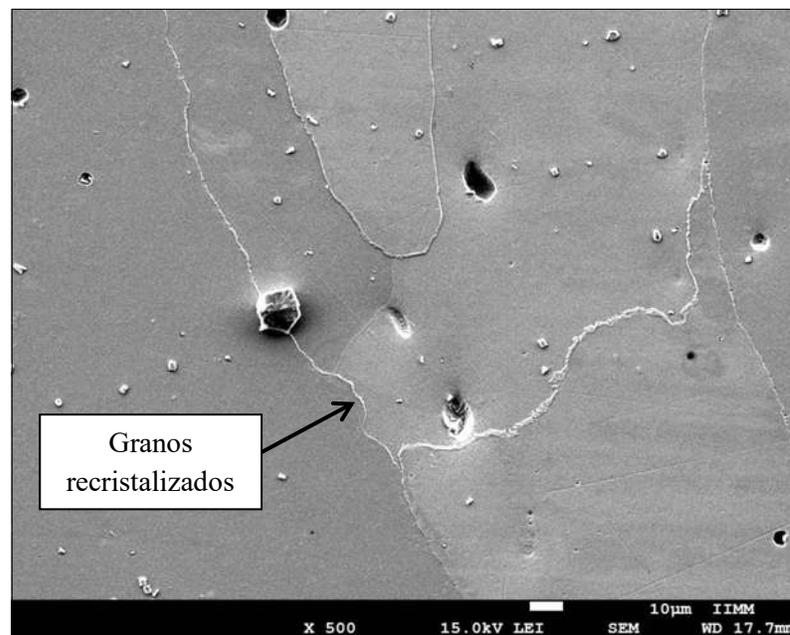


Figura 4.38 Aleación modificada sometida a laminación en caliente, observada a en MEB.

De igual manera, se obtuvo la composición química de los carburos desprendidos en la aleación experimental. Se determinó que dichos carburos son de niobio (Nb) sin embargo, estos presentaron boro en su composición química, tal como se muestra en la **Figura 4.39**.

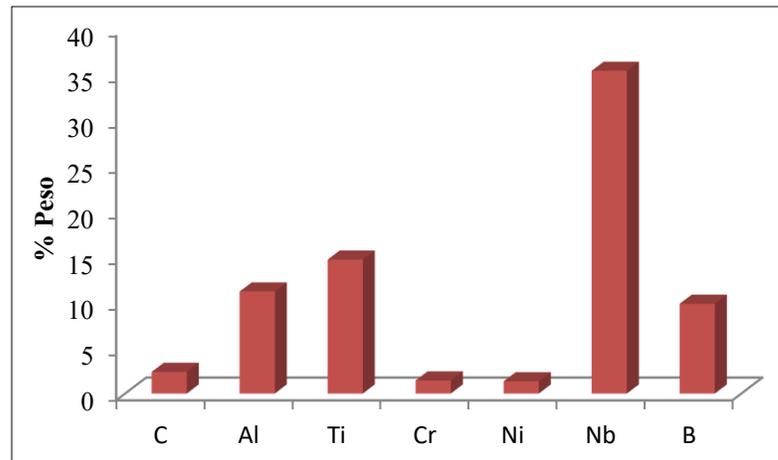


Figura 4.39 Composición química de la fase NbC desprendida en la aleación modificada.

4.12.3 Análisis de dureza de las aleaciones laminadas.

Se llevaron a cabo análisis de dureza en escala Vickers tanto para la aleación de composición base, así como para la aleación experimental, ambas; bajo condición de rolado en caliente. En la **Figura 4.40** se detallan los resultados promedio obtenidos a través de dicho análisis.

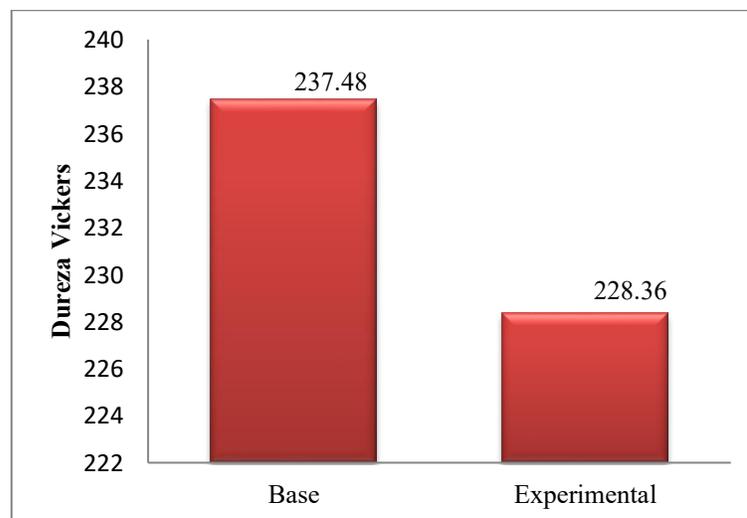


Figura 4.40 Análisis de dureza para la aleación base y experimental bajo condición de laminación.

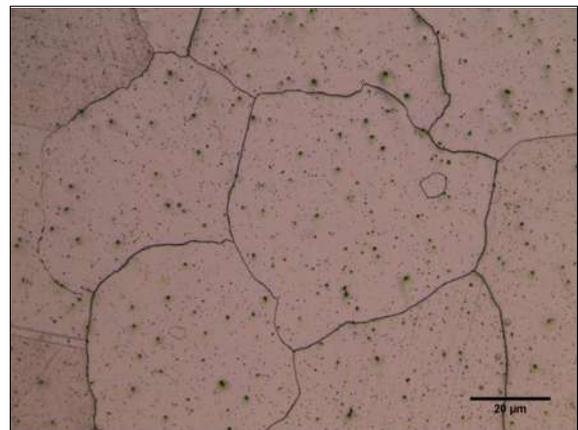
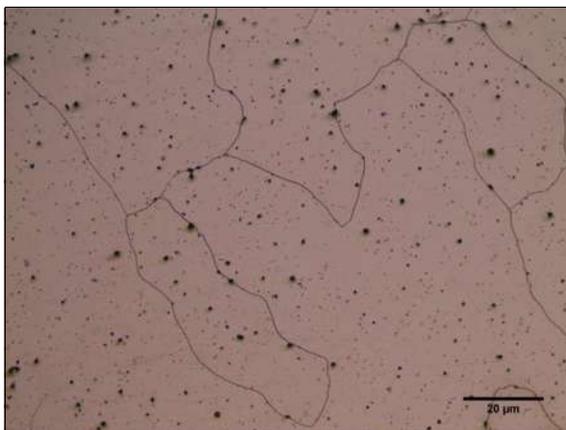
Como se puede observar en la **Figura 4.40**, la aleación de composición base mostró mayor dureza que la aleación experimental. Dichos resultados indicaron que la aleación experimental disminuyó su dureza hasta un 4% con respecto a la aleación base. Tal efecto se debió a la presencia del rutenio (Ru) en la composición de la aleación experimental, en el cual; el rutenio (Ru) posee un bajo coeficiente de difusión; lo que provoca la obstaculización de la precipitación de las fases endurecedoras γ' , γ'' entre otras fases, las cuales; suelen formarse durante el proceso de laminación.

4.13 Resultados de las aleaciones sometidas a tratamiento térmico de envejecido.

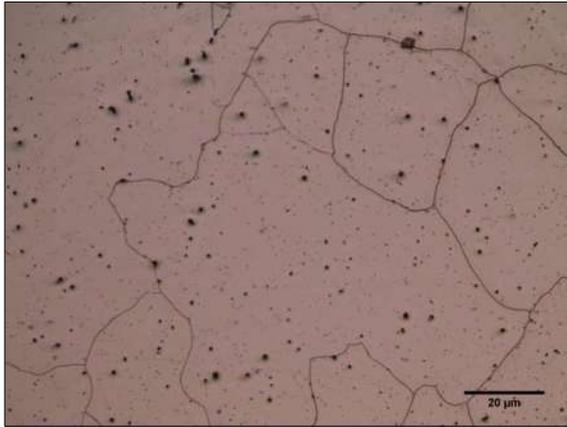
A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la aleación base y modificada sometidas a tratamiento térmico de envejecido a 650°C a diferentes tiempos de permanencia: 5 h, 12 h, 25 h, 120 h y 240 h. Para analizar el efecto del tratamiento térmico, se realizó microscopía óptica, de barrido, transmisión y análisis de dureza.

A través de dichos análisis, se realizó una comparación en los cambios microestructurales efectuados en la aleación base y modificada, dichas diferencias; repercuten directamente en las propiedades mecánicas y en la resistencia a la corrosión.

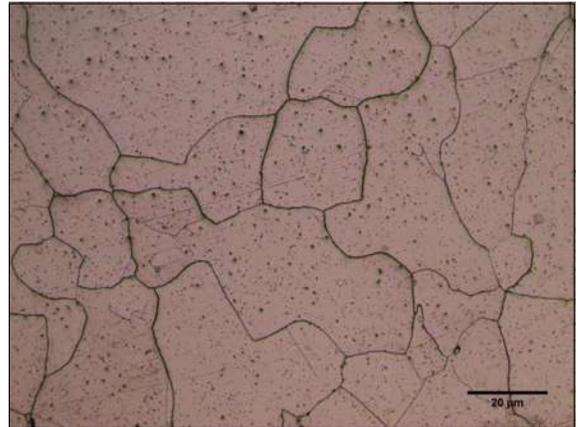
4.13.1 Análisis micro-estructural mediante microcopia óptica en las aleaciones tratadas por envejecido.



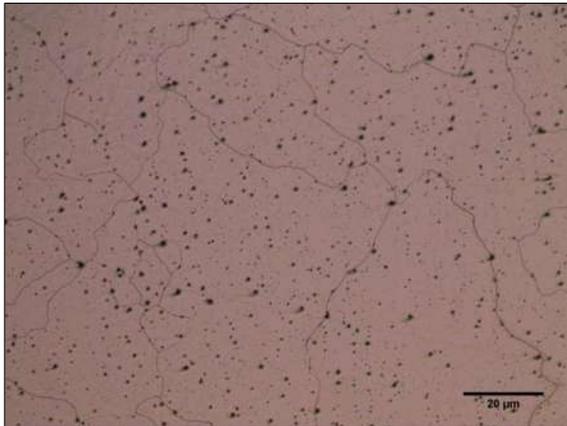
a)



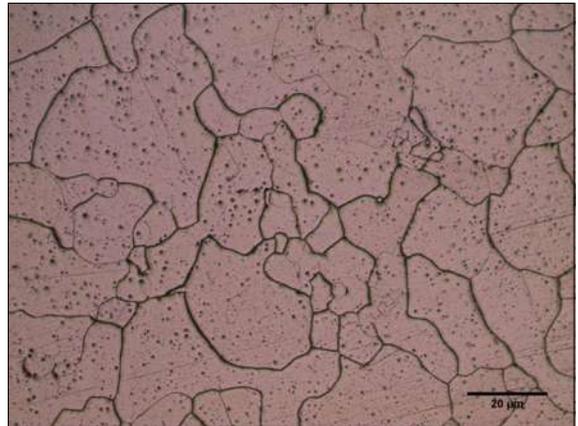
b)



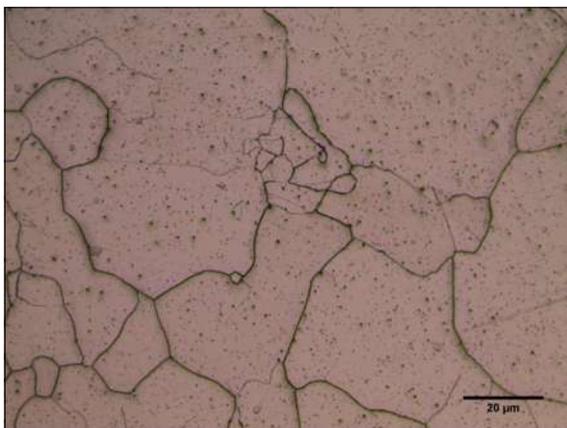
c)



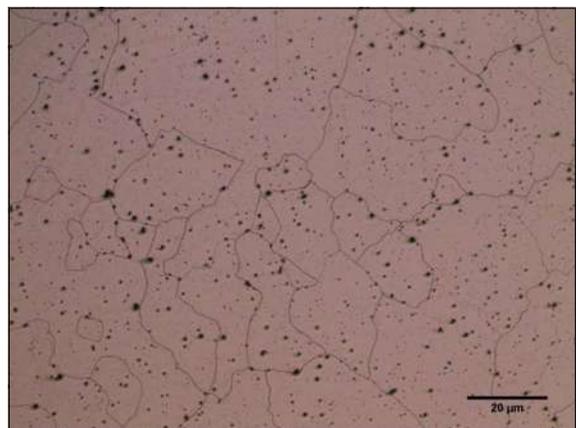
d)



e)



f)



g)

h)

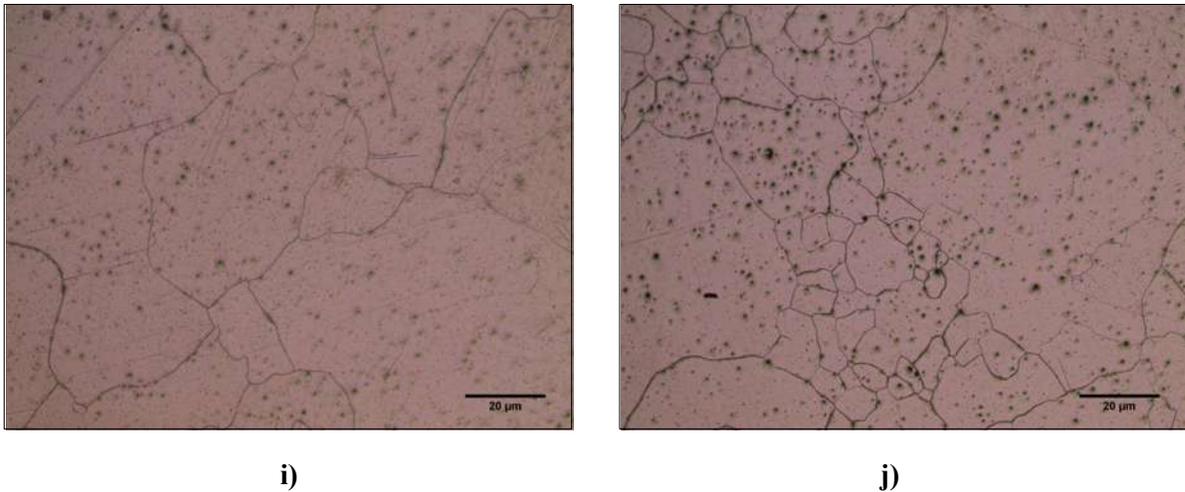


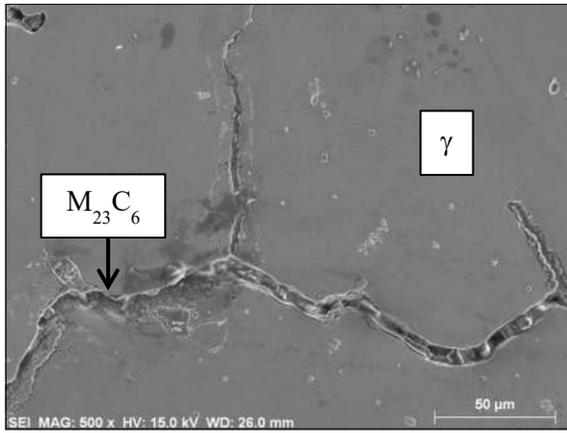
Figura 4.41 Microestructuras de envejecido: **a)** Base 5h, **b)** Modificada 5h, **c)** Base 12h, **d)** Modificada 12h, **e)** Base 25h, **f)** Modificada 25h, **g)** Base 120h, **h)** Modificada 120h, **i)** Base 240h, **j)** Modificada 240h.

Como se puede apreciar en la **Figura 4.41**, a través del análisis microestructural utilizando el microscopio óptico, se encontró en las aleaciones la formación de granos equiaxiales así como la desaparición de los granos recristalizados en los límites de grano como se presentaron bajo condición de laminación. Sin embargo, a pesar de tales cambios microestructurales; ambas aleaciones mostraron granos de tamaño irregular oscilando entre 80 μm y los 10 μm .

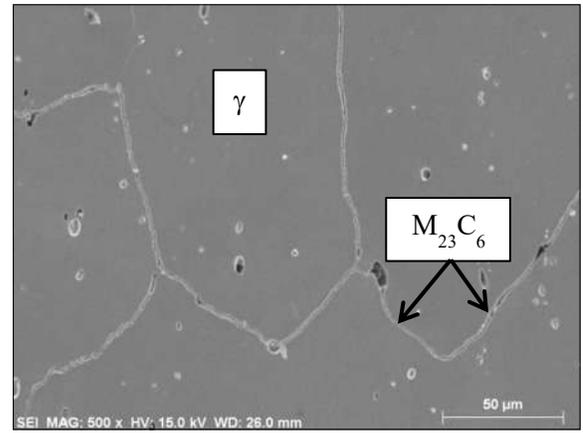
Dicha heterogeneidad microestructural, puede ser atribuida a la segregación de elementos, esto es debido a que regiones ricas en algunos elementos pueden promover el refinamiento de grano mientras que en otras zonas ausentes de tales elementos promueva el engrosamiento de la microestructura. Cabe destacar, que una microestructura con demasiada heterogeneidad no es deseable, ya que sus propiedades y comportamiento general no es regular en todo el volumen del material.

4.13.2 Análisis micro-estructural mediante microcopia electrónica de barrido en las aleaciones tratadas por envejecido.

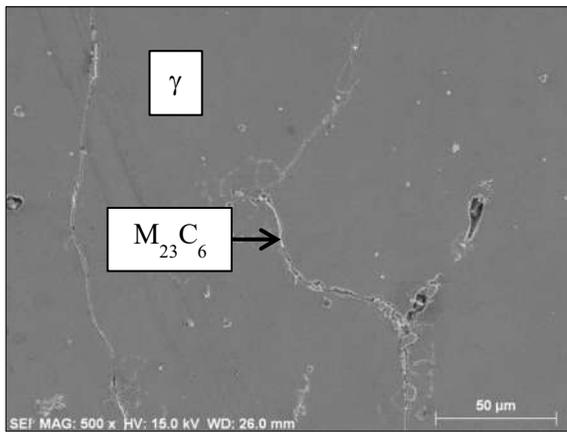
A continuación, se muestran las micrografías observadas mediante el microscopio electrónico de barrido. Las condiciones de envejecido analizadas fueron a 5h, 25h y 240 h de la aleación base y modificada, tal como se ilustra en la **Figura 4.42**.



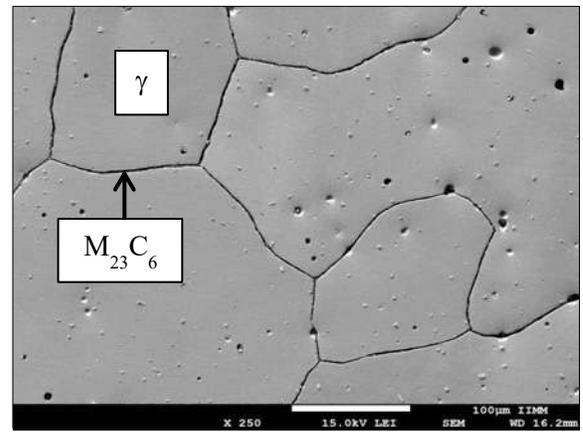
a)



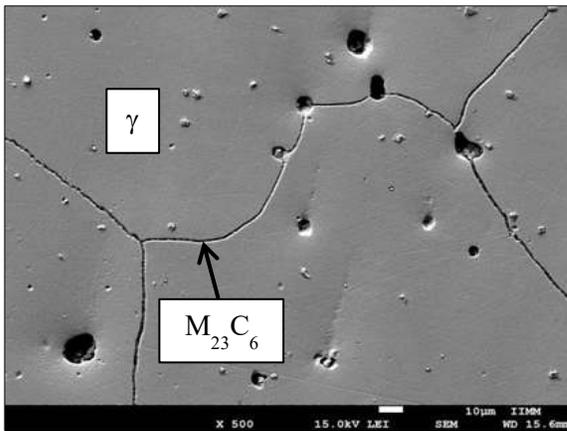
b)



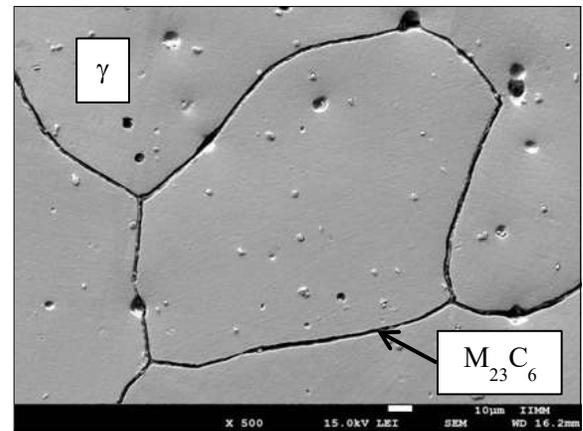
c)



d)



e)



f)

Figura 4.42 Microestructuras de envejecido MEB: a) Base 5h, b) Modificada 5h, c) Base 25h, d) Modificada 25h, e) Base 240h, f) Modificada 240h.

Como es notable en la **Figura 4.42**, las aleaciones tratadas térmicamente por envejecido mostraron un marcado ataque en los límites de grano, dicho fenómeno se le denomina sensibilización, la cual consiste en la corrosión en los límites de grano debido a que durante el proceso de tratamiento térmico de envejecido precipita la fase carburo de cromo $M_{23}C_6$, la cual; consume el cromo de dichas zonas y la hace susceptible a la corrosión intergranular.

Por otro lado, la **Figura 4.43** muestra evidencia de la precipitación de carburos de cromo ($M_{23}C_6$) en los límites grano de la aleación sin modificar tratada a 240h. La fotografía se tomo con electrones retrodispersados, donde el contraste mostrado representa diferencias en composición de las diferentes fases. El EDS muestra la composición obtenida en el carburo señalado por la flecha en la micrografía. La presencia de puntos oscuros en la matriz muy probablemente sea la presencia de la fase γ' que se presentó de manera mas pronunciada en las regiones cercanas a los limites de grano por efecto de la mayor segregación de elementos como Al y Ti (promotores de esta fase) a estas regiones a pesar del tratamiento previo de homogenización.

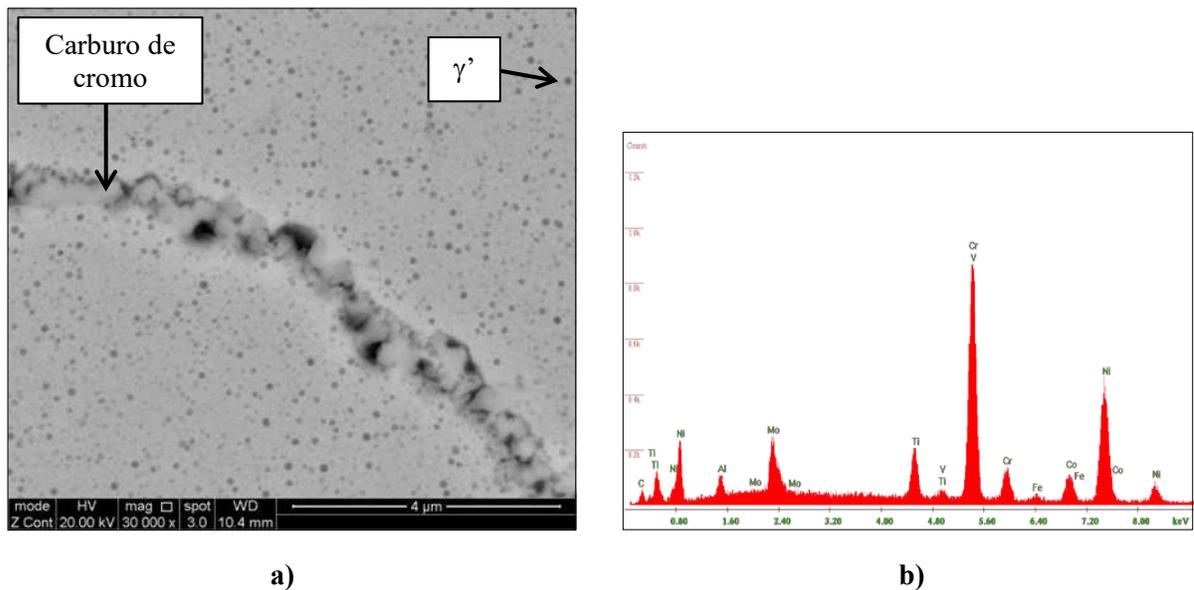


Figura 4.43 Microestructura de la aleación base envejecida por 240h utilizando electrones retrodispersados: **a)** carburo de cromo ($M_{23}C_6$) en los límites de grano, **b)** Análisis EDS de los carburos de cromo precipitados.

4.13.3 Análisis de dureza de las aleaciones tratadas térmicamente por envejecido.

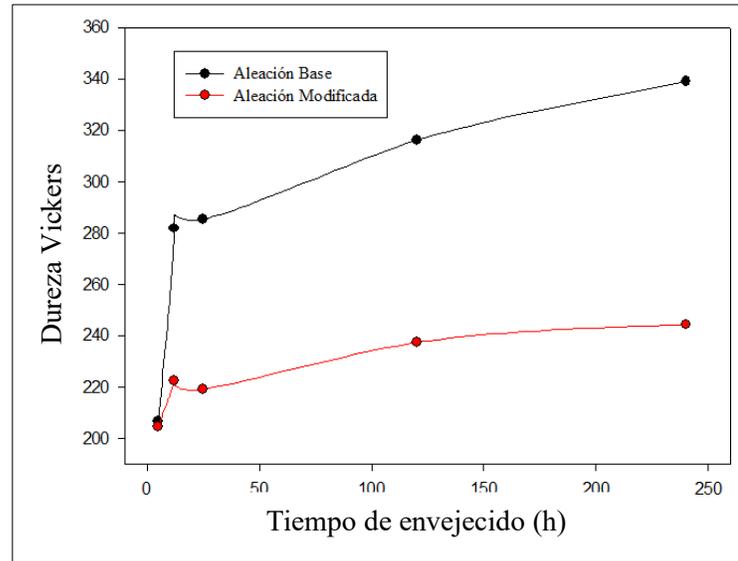


Figura 4.44 Resultados de dureza Vickers de la aleación base y modificada sometidas a envejecido.

En la **Figura 4.44** se muestran los resultados de dureza en escala Vickers de la aleación base y modificada sometidas a tratamiento térmico de envejecido [60]. Como se puede observar, en ambas aleaciones; a medida que incrementó el tiempo de envejecido también fue aumentando la dureza. Esto se debió a que al ser mayor el periodo de envejecido, fue mayor la precipitación de las fases endurecedoras γ' y γ'' .

Los resultados obtenidos fueron comparables con los de Male y colaboradores, quienes de igual manera realizaron un tratamiento térmico de envejecido a 650°C utilizando diferentes tiempos de permanencia en la aleación INCONEL 625. En sus resultados, reportaron un incremento en la dureza conforme aumentó en periodo de permanencia, ver **Figura 4.45**.

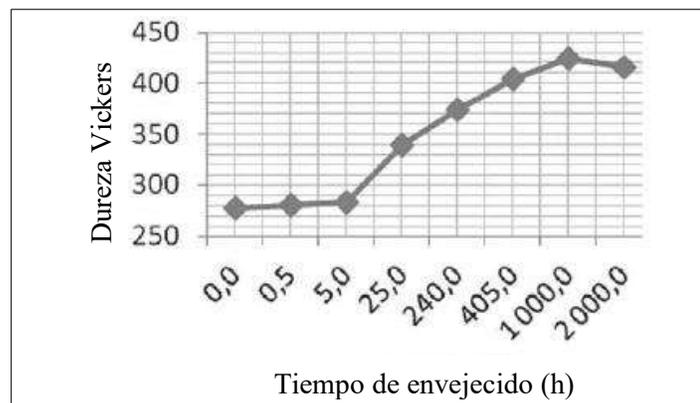


Figura 4.45 Incremento de la dureza en función del tiempo de envejecido en INCONEL 625 [60].

Por otro lado, al analizar las muestras sometidas a tratamiento térmico de envejecido, las aleaciones mostraron la precipitación de la fase carburo de cromo $M_{23}C_6$, **Figura 4.46**. Dicho precipitado se formó de manera más pronunciada a medida que se incrementó el tiempo de envejecido. Dichos resultados fueron muy semejantes a los mostrados en la **Figura 4.42**.

Esto indicó que a medida que el tiempo de envejecido aumenta, es mayor la precipitación de las fases γ' y γ'' ya que se propicia la difusión, consecuentemente la dureza también aumentó; sin embargo; al mismo tiempo incrementó la precipitación de carburo de cromo y con ello la sensibilización de la aleación.

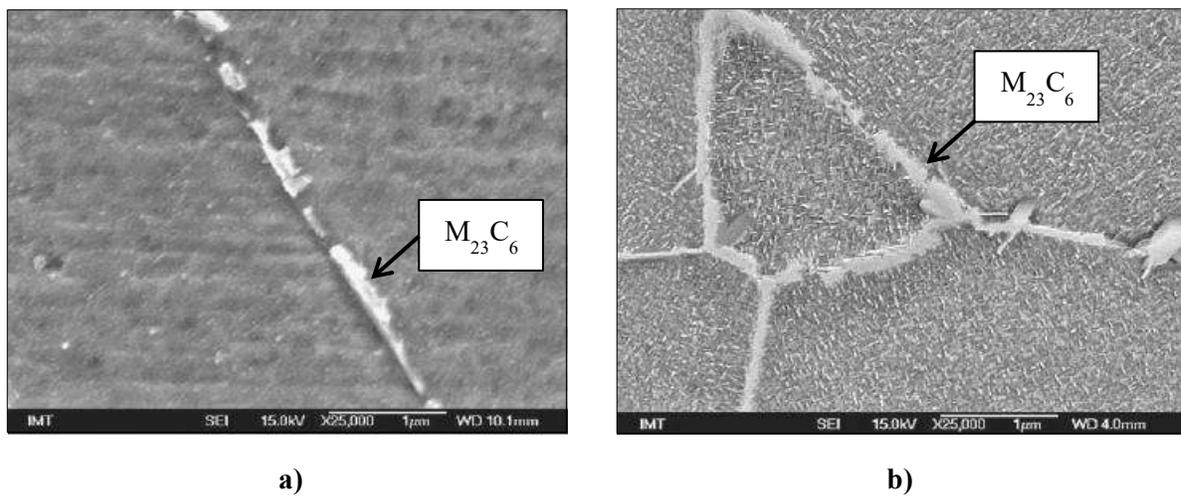


Figura 4.46 Precipitación de carburo de cromo en la aleación INCONEL 625: a) Envejecida a 650°C por 240h, b) Envejecida a 650°C por 504h [60].

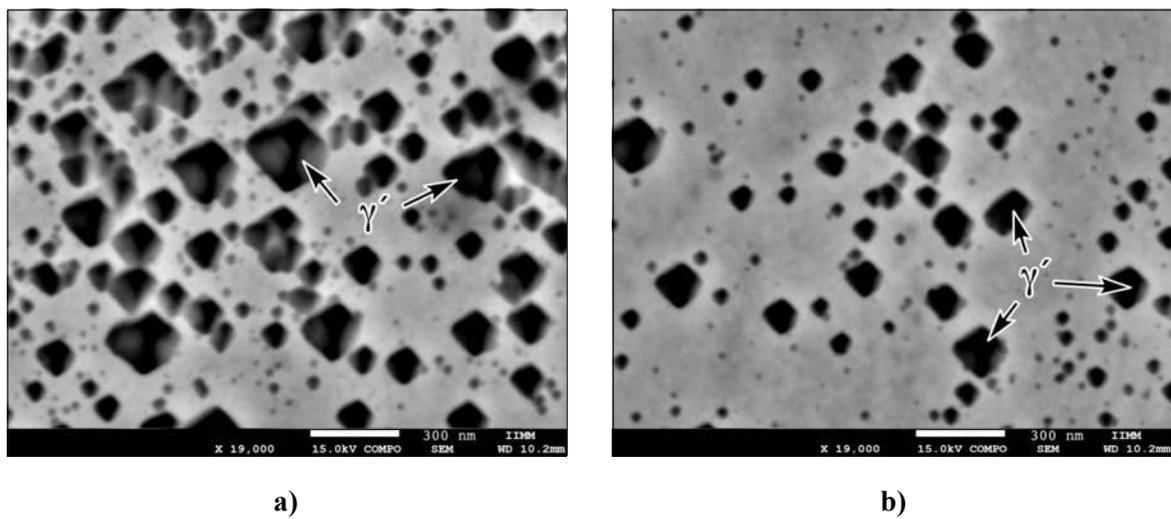


Figura 4.47 Presencia de la fase γ' en: aleaciones envejecidas a 240h: a) base, b) modificada.

Mediante microscopía electrónica de barrido de electrones retrodispersados, se observó la presencia de la fase γ' con morfología cúbica, **Figura 4.47**. Como es notable, se encontró mayor cantidad de precipitados γ' en la aleación base que, en la aleación modificada, lo que generó una mayor dureza en la aleación base.

4.14 Análisis micro-estructural mediante microscopía electrónica de transmisión de las aleaciones tratadas por envejecido.

Los resultados de microscopía electrónica de transmisión básicamente mostraron evidencia de la presencia de los precipitados γ' en la aleación sin modificar bajo condiciones de envejecido por 240 h. Es la única muestra que fue posible analizar, sin embargo; es representativa de la evidencia de la presencia y morfología de esta nanométrica fase endurecedora.

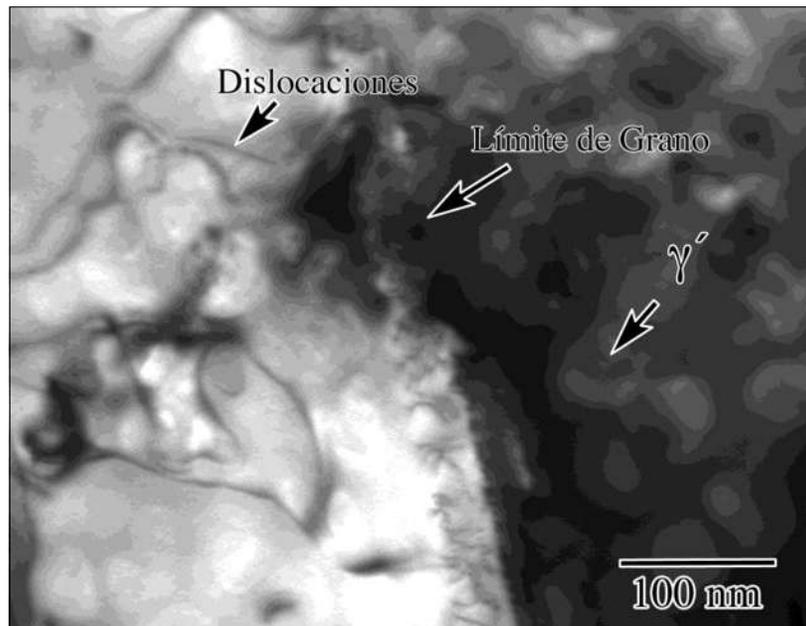


Figura 4.48 Micrografía TEM mostrando detalle de la presencia de la fase γ' en la aleación base envejecida por 240h.

La **Figura 4.48**, muestra detalle de un límite de grano, note la presencia de los precipitados de γ' en cada uno de los granos, así como la presencia de líneas de dislocaciones incluso rodeando algunos de los precipitados. Como se mencionó anteriormente, la presencia de precipitados de esta fase es más común en regiones cercanas a los límites de grano por la segregación a estas áreas de los elementos promotores de dicha fase.

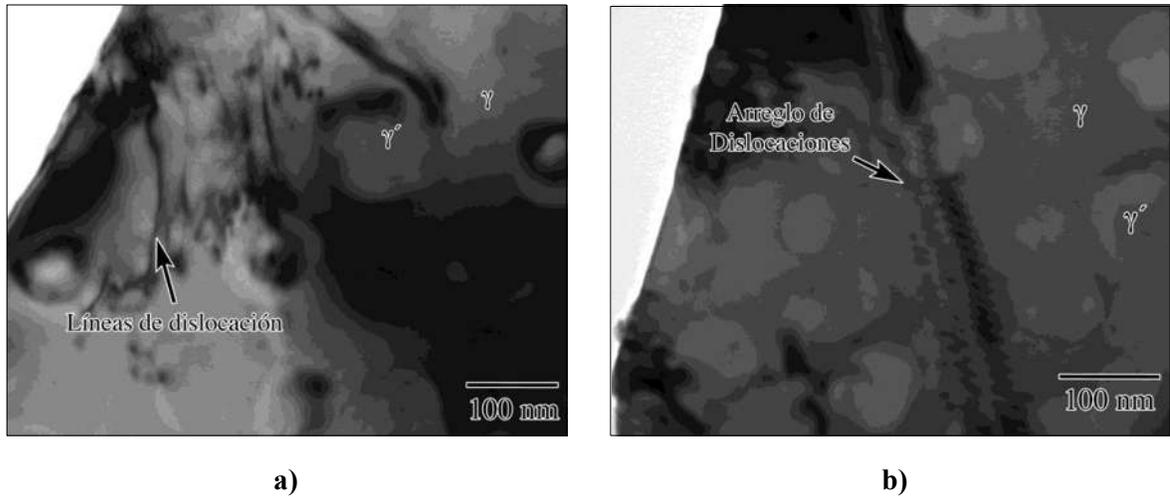


Figura 4.49 Micrografía TEM mostrando la presencia de arreglos y líneas de dislocaciones.

En la **Figura 4.49**, se muestra la presencia de arreglos y líneas de dislocaciones en otra area de la muestra, la coherencia de las partículas de γ' con la matriz γ es lo que hace a este tipo de aleaciones muy adecuadas para su rsistencia a altas temperaturas. Estas partículas precipitadas en la matriz representan un gran obstaculo para el deslizamiento de las dislocaciones. La **Figura 4.50**, muestra otras dos micrografías donde se observa la presencia masiva de este tipo de precipitados γ' en la misma muestra.

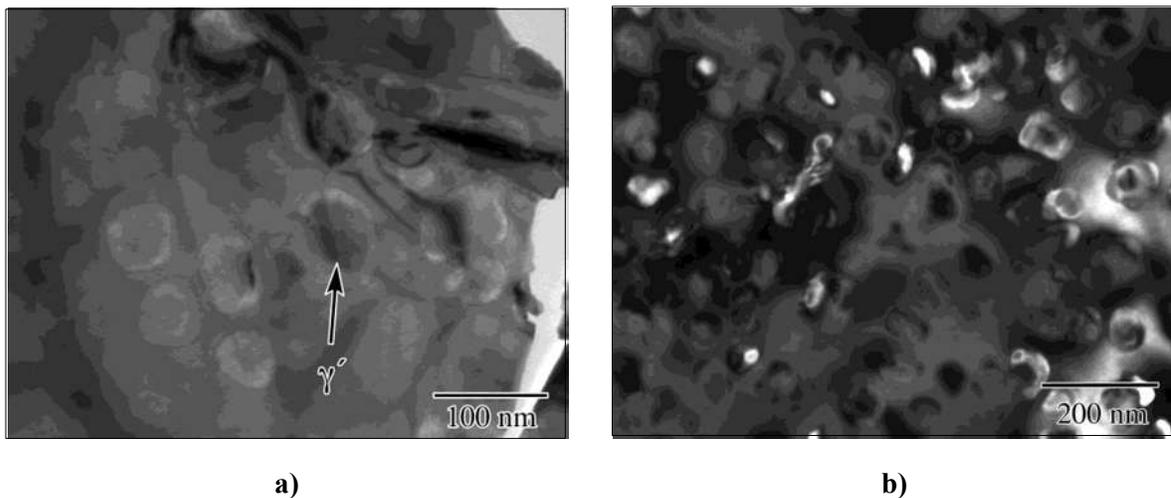


Figura 4.50 Micrografía TEM mostrando la presencia de precipitados γ' en una matriz γ , aleación envejecida por 240h.

La **Figura 4.51**, muestra imágenes de TEM donde se observa detalle de las partículas de γ' en la matriz γ . El porcentaje de saturación de la matriz γ con partículas γ' es determinante en el nivel de endurecimiento que el material desarrolla. Aunque no se midió el porcentaje de saturación o el volumen de γ' , para un envejecido de 240 h; con el presente caso, se observa un buen porcentaje de precipitación y un endurecimiento considerable (340 HV). Se supone que, durante su vida útil, si la aleación es sometida a altas temperaturas, el proceso de envejecimiento continuará con el uso.

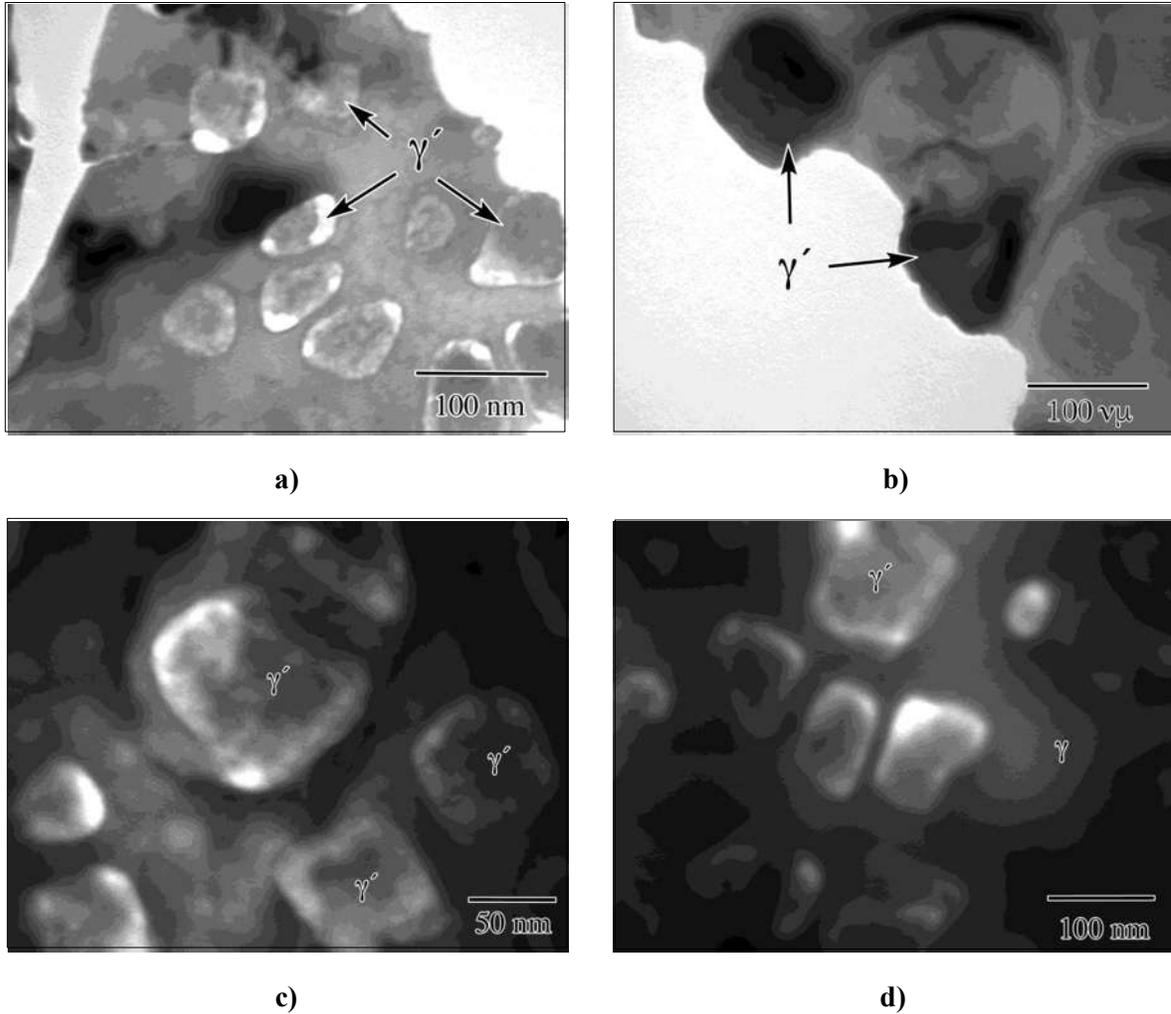


Figura 4.51 Formación de la fase γ' precipitadas en la matriz γ en la aleación base envejecida por 240h.

4.15 Resultados de corrosión.

En seguida, se detallan los resultados obtenidos de la prueba de corrosión potenciodinámica aplicada en la aleación base y experimental utilizando un fluido geotérmico simulado. Tales pruebas, se efectuaron en las aleaciones bajo condición de colada, así como en condición de tratamiento térmico de envejecido. Mediante la técnica de las pendientes de Tafel, se determinó la velocidad a la cual se corroen las aleaciones, sin embargo, este criterio sólo aplica asumiendo que el mecanismo de corrosión fue uniforme. También, de manera cualitativa; se determinó el grado de sensibilización o corrosión intergranular que sufrieron los materiales, esto mediante el criterio ejemplificado en la **Figura 4.52**.

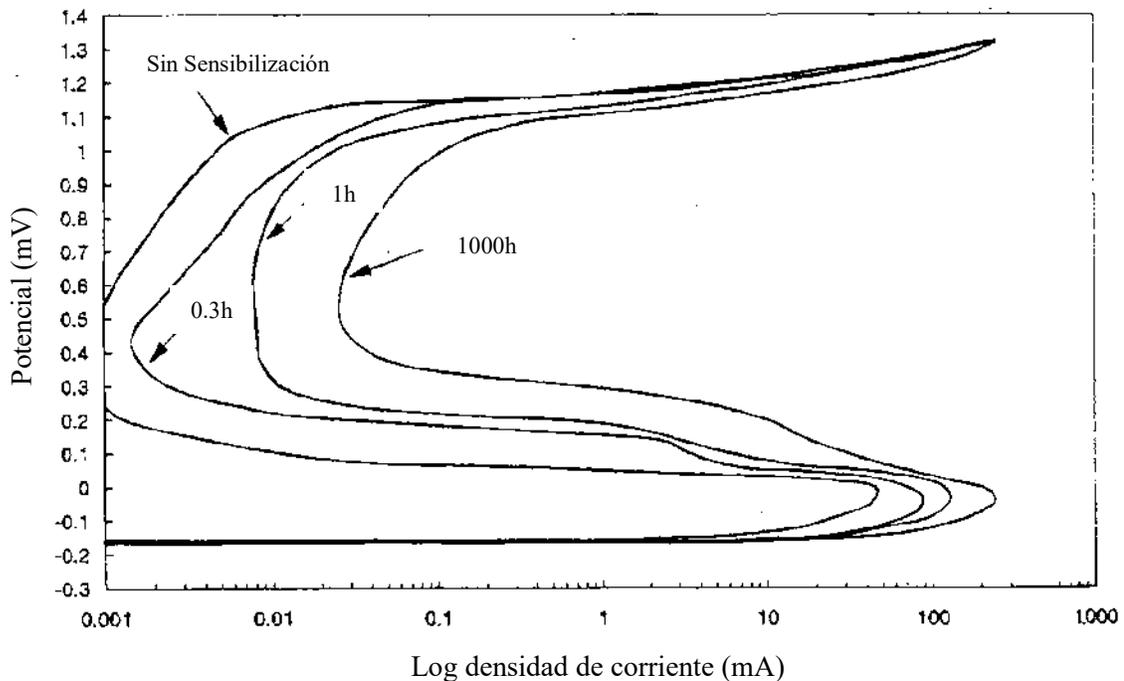


Figura 4.52 Grado de sensibilización cualitativa a partir de las curvas de polarización [61].

En la **Figura 4.52** se muestran los resultados de la prueba corrosión potenciodinámica aplicada a un acero inoxidable AISI 304 sometida a tratamiento térmico isotérmico a 650 °C a diferentes tiempos de permanencia. Por lo tanto, el criterio cualitativo para determinar el grado de sensibilización, consistió en que a medida que aumenta el tiempo de envejecido, las curvas de polarización se desplazan hacia la izquierda incrementando la densidad de corriente.

4.15.1 Resultados de corrosión de aleaciones bajo condición de colada.

Aplicando en criterio mostrado en la **Figura 4.53** en las aleaciones de colada sometidas a corrosión, se observó una notoria diferencia entre la aleación base y modificada; ya que la aleación modificada presentó menor grado de sensibilización que la aleación base.

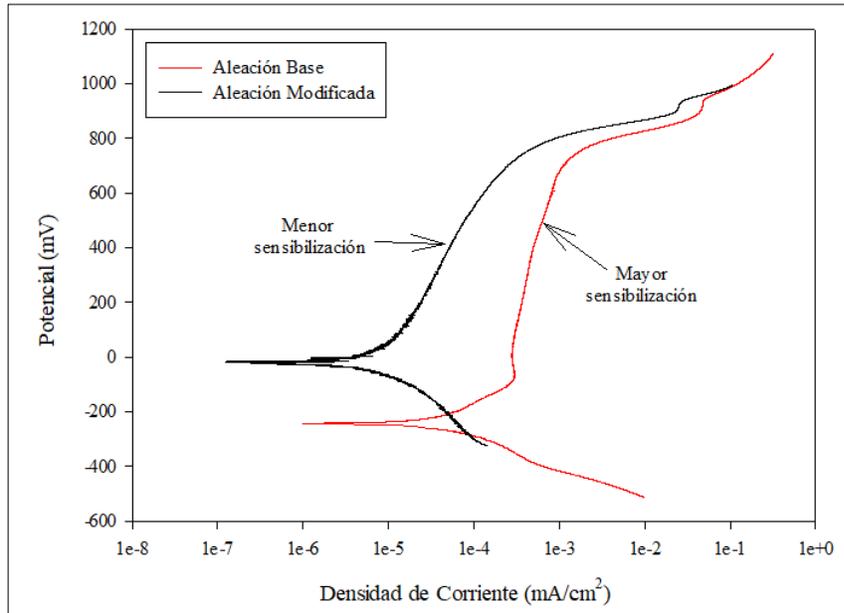


Figura 4.53 Curvas de polarización de la aleación base y modificada en condición de colada.

Por otra parte, al determinar la velocidad de corrosión en ambas aleaciones utilizando las pendientes de Tafel, se determinó que la aleación modificada tiende a corroerse más rápido que la aleación base, **Figura 4.54**; sin embargo, esto es verdad asumiendo que la aleación INCONEL 625 corroe uniformemente, por otro lado; se ha demostrado en investigaciones previas que las súper-aleaciones base níquel tienden a corroerse de manera localizada en los límites de grano y no de manera generalizada o uniforme; por lo tanto, la información obtenida a través de las pendientes de Tafel no describe el comportamiento a la corrosión de las aleaciones analizadas.

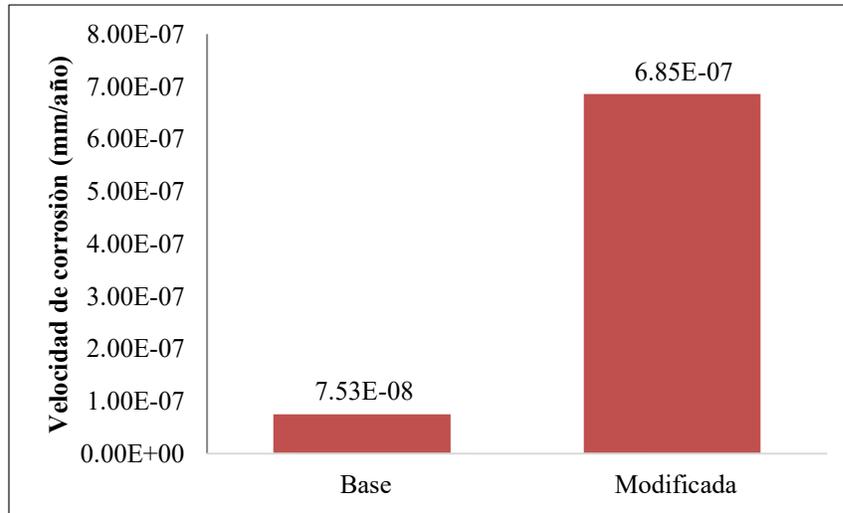


Figura 4.54 Velocidad de corrosión de las aleaciones en condición de colada.

Al analizar la aleación base y modificada mediante microscopía electrónica de barrido, se encontró que la aleación base se atacó con mayor magnitud, mostrando así su microestructura de forma más definida además de la formación de algunas picaduras, **Figura 4.55 a)**; por otro lado; la aleación modificada mostró mayor resistencia a la corrosión al no revelarse claramente la microestructura, sin embargo; se encontraron también picaduras, **Figura 4.55 b)**.

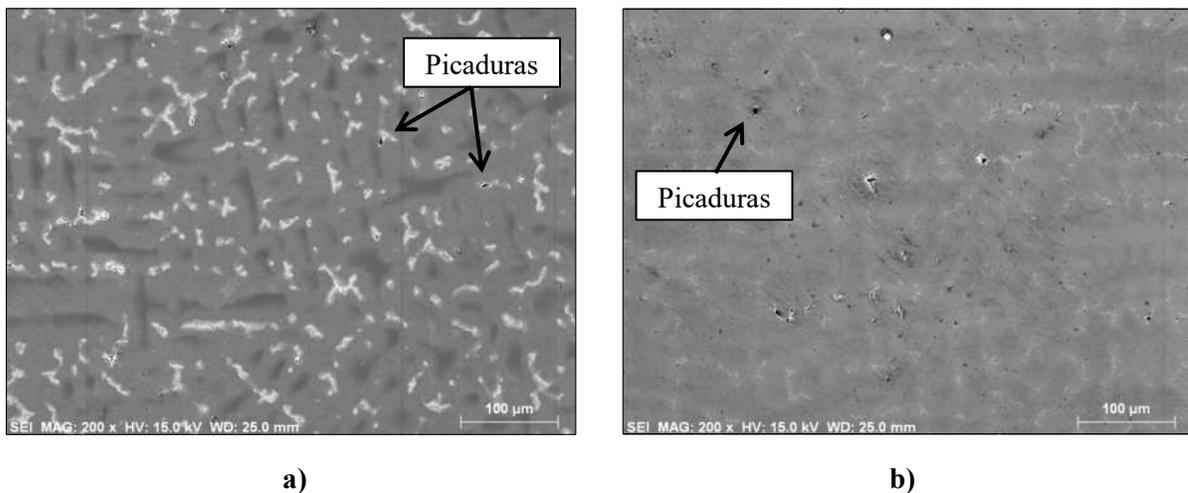


Figura 4.55 Aleaciones de colada sometidas a prueba de corrosión: **a)** Base, **b)** Modificada.

4.15.2 Resultados de corrosión de aleaciones bajo condición de tratamiento térmico de envejecido.

A continuación, se detallan los resultados recabados de las aleaciones tratadas térmicamente por envejecido sometidas a la prueba de corrosión potenciostática utilizando un fluido de origen geotérmico simulado en laboratorio. En la **Figura 4.56**, se muestran las curvas de polarización obtenidas para la aleación base sometida a tratamiento térmico de envejecido por distintos periodos de permanencia. Como se puede notar en dicha figura, a medida que incrementó el tiempo de tratamiento térmico; las curvas se desplazaron hacia la derecha, lo cual; indicó que incrementó el grado de corrosión intergranular o sensibilización, esto de acuerdo al criterio mostrado en la **Figura 4.52**.

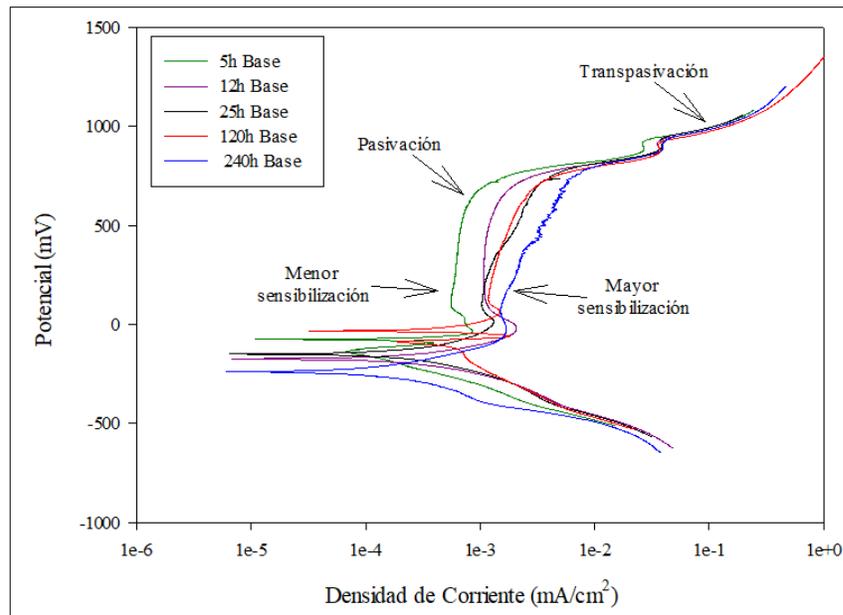


Figura 4.56 Curvas de polarización de la aleación base sometida a tratamiento térmico de envejecido.

Por otra parte, también se encontró que la aleación base tiende a pasivarse, es decir; forma una capa de óxido que la protege contra la corrosión, sin embargo; dicha capa se tornó inestable y fue susceptible a romperse a medida que el tiempo de envejecido aumentó. Dicho efecto es notable en la **Figura 4.56** al notar que la muestra envejecida a 5 horas (gráfica verde) muestra una densidad de corriente constante a valores cercanos de $6.5E-04$ mA/cm², mientras que la muestra envejecida 240h (gráfica azul) muestra una variabilidad en los valores de densidad de corriente.

Al realizar la prueba de corrosión en la aleación modificada, se encontró el mismo comportamiento que en la aleación base; es decir; al aumentar el tiempo de envejecido incrementó el grado de corrosión en los límites de grano, tal como se ilustra en la **Figura 4.57**.

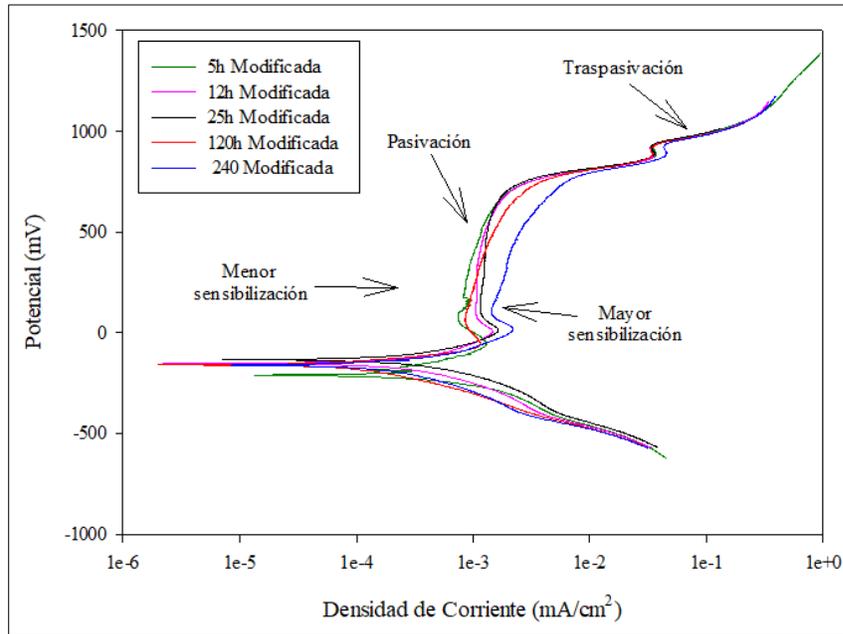


Figura 4.57 Curvas de polarización de la aleación modificada sometida a tratamiento térmico de envejecido.

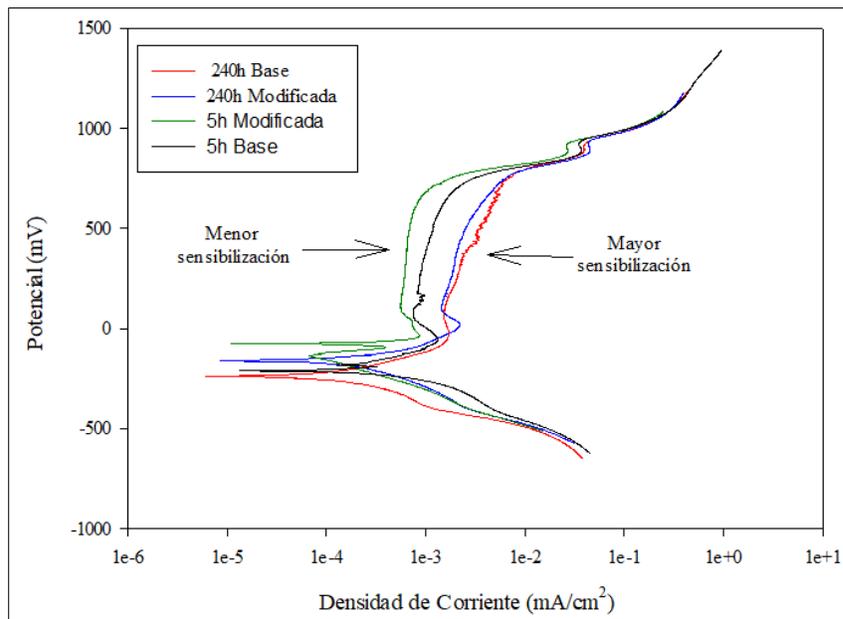


Figura 4.58 Comparación entre la aleación base y modificada tratadas por envejecido a 5 y 240 horas.

La **Figura 4.58** muestra una comparación entre la aleación base y modificada tratadas por envejecido a 5 y 240 horas, es decir, los tiempos de tratamiento críticos en donde las aleaciones sufrieron mayor y menor ataque corrosivo, respectivamente; se encontró que la aleación base en ambas condiciones mostró mayor susceptibilidad a la sensibilización que la aleación modificada. Esto se debió principalmente a la presencia del rutenio como elemento de aleación, el cual; debido a su bajo coeficiente de difusión dificulta la precipitación de la fase carburo de cromo $M_{23}C_6$, responsable del consumo de cromo en límites de grano; mecanismo mediante el cual dichas regiones empobrecidas de cromo son más factibles a ser corridas.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

A partir de la serie de resultados obtenidos mediante simulación, así como los diferentes procedimientos experimentales, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las herramientas computacionales utilizadas para la simulación del proceso de fundición y simulación de fases, resultaron ser confiables al presentar coherencia con la información experimental posterior.
- Los elementos modificadores: boro, zirconio y rutenio; resultaron ser elementos útiles para inhibir la formación de fases de Laves en la súper-aleación base níquel INCONEL 625.
- La aleación modificada bajo condición de colada presentó menor grado de segregación de elementos tales como carbono, niobio, titanio y molibdeno; con ello, la concentración de fases en las regiones interdendríticas fue menor.
- La presencia de boro y zirconio en la aleación INCONEL 625, contribuyó en disminuir las microporosidades formadas durante el proceso de solidificación.
- Es necesario establecer un perfecto control de los parámetros de laminación en caliente, tales como: temperatura, velocidad de deformación y porcentaje de deformación, debido a que la aleación tiende a agrietarse durante dicho proceso.
- La aleación base y modificada mejora su dureza conforme el tiempo de permanencia aumenta debido a la precipitación de las fases endurecedoras γ' y γ'' aunque esta última no fue detectada por las técnicas de caracterización utilizadas.
- La aleación modificada mostró menor dureza que la aleación base, esto es atribuido al efecto inhibitorio del rutenio que obstaculiza la precipitación y crecimiento de las fases endurecedoras γ' y γ'' .
- La técnica electroquímica utilizada para trazar las curvas de polarización resultó ser útil para determinar la resistencia a la corrosión de la aleación INCONEL 625.
- El método de las pendientes de Tafel resultó ser una técnica no apropiada para medir la velocidad a la corrosión, debido a que ésta solo aplica en aleaciones que corroen de manera uniforme siendo la sensibilización o corrosión intergranular el mecanismo principal de corrosión en la aleación INCONEL 625.

- Se determinó cualitativamente mediante las curvas de polarización, que la aleación modificada presentó mayor resistencia a la sensibilización que la aleación base.
- De igual manera, se determinó cualitativamente a través de las curvas de polarización; que a medida que incrementó el tiempo de envejecido en la aleación base y modificada estas presentaron mayor grado de corrosión en los límites de grano por la precipitación de $M_{23}C_6$.
- La aleación modificada en todas las condiciones de envejecido, presentaron menor grado de sensibilización que la aleación base. Esto se debió a que el rutenio dificulta el proceso de precipitación de carburo de cromo como $M_{23}C_6$ en los límites de grano, el cual; al formarse empobrece de cromo las regiones aledañas haciendo susceptible a la aleación a sensibilizarse
- La aleación INCONEL 625 con mejores propiedades mecánicas fue la de composición base tratada térmicamente por 240 horas, sin embargo; la aleación con mayor resistencia a la corrosión, fue la de composición modificada tratada térmicamente por 5 horas.

CAPÍTULO VII. REFERENCIAS

- [1] S. K. Sakai Y, Yamashita M, “SCC growth behavior of materials for geothermal steam turbine,” pp. 143–148, 2004.
- [2] T. Materials and I. Company, *ASM HANDBOOK, VOLUMEN 2*. 1990.
- [3] ASTM, “Physical Metallurgy and Effects of Process Variables on Microstructure of Wrought Superalloys.” pp. 626–546, 1979.
- [4] A. Sukumaran, R. K. Gupta, and V. Anil Kumar, “Effect of Heat Treatment Parameters on the Microstructure and Properties of Inconel-625 Superalloy,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, no. 7, pp. 3048–3057, 2017.
- [5] H. C. Basoalto, J. W. Brooks, and I. Di Martino, “Multiscale microstructure modelling for nickel based superalloys,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, pp. 221–227, 2009.
- [6] B. S. Bokstein, A. I. Epishin, T. Link, V. A. Esin, A. O. Rodin, and I. L. Svetlov, “Model for the porosity growth in single-crystal nickel-base superalloys during homogenization,” *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 9, pp. 801–804, 2007.
- [7] S. A. Hosseini, S. M. Abbasi, and K. Z. Madar, “THE EFFECT OF BORON AND ZIRCONIUM ON MICROSTRUCTURE AND STRESS-RUPTURE LIFE OF NICKEL-BASED SUPERALLOY ATI 718PLUS,” 2015.
- [8] S. Ban, Y. Shin, S. R. Lee, and H. Lee, “Corrosion Resistance of Inconel 625 Overlay Welded Inside Pipes as a Function of Heat Treatment Temperature,” vol. 11, pp. 7764–7774, 2016.
- [9] K. Matuszewski *et al.*, “Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-based superalloys of 3rd and 4th generation,” *Acta Mater.*, vol. 95, pp. 274–283, 2015.
- [10] M. J. Donachie and D. S. J., *SUPERALLOYS, A Technical Guide*, Second Edi. 2002.
- [11] E. Liu and X. Guan, “Effect of Ru on corrosion resistance of high Cr content superalloy,” no. Xxx, pp. 1–5, 2016.
- [12] P. And and Whitney Aircraft, “Technical Report on a New Cast Nickel.” 1965.
- [13] R. Bowman, “Superalloys: A Primer and History.” .
- [14] *ASM Handbook Vol 1: Properties and selection of irons, steels and high performance alloys*. 1991.
- [15] W. M. Das Suman, “Producing Metal Parts with Selective Laser Sintering/Hot Isostatic Pressing,” pp. 17–20, 1998.
- [16] R. C. Reed, “The Superalloys fundamentals and applications,” *The Superalloys:*

Fundamentals and Applications, vol. 9780521859. pp. 1–372, 2006.

- [17] S. M. Corporation, “INCONEL Alloy 625,” vol. 625, no. 2. pp. 1–18, 2013.
- [18] F. C. Campell, “Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials.” .
- [19] B. university of Cambridge, “Nickel Based Superalloys.” 2009.
- [20] G. P. Sabol and R. Stickler, “Microstructure of Nickel-Based Superalloys,” vol. 11, 1969.
- [21] K. C. S. E., Collins H., “Superalloys Microstructure.” p. 62, 1069.
- [22] S. R. W. Pearcey B. J., “Trans. AIME.” p. 451, 1967.
- [23] C. L. J. DuPont N. John, *WELDING METALLURGY AND WELDABILITY OF NICKEL-BASE ALLOYS*, Wiley. 2009.
- [24] B. W. Arnold, E., “The Nimonic Alloys.” London, 1959.
- [25] S. L. Cockcroft, T. Degawa, a Mitchell, D. W. Tripp, and a Schmalz, “Inclusion Precipitation in Superalloys,” *Superalloys 1992*, pp. 577–586, 1992.
- [26] R. J. P. Decker R. F., “Boron and Zirconium from Crucible Refractories in a Complex Heat-Resistant Alloy.” 1958.
- [27] L. C. H., “Physical Metallurgy of Superalloys.” 1961.
- [28] X. B. Hu *et al.*, “Interfacial precipitation of the M 5 B 3 -type boride in Ni-based superalloys,” vol. 839, no. June, 2016.
- [29] S. H. Mousavi Anijdan and A. Bahrami, “A new method in prediction of TCP phases formation in superalloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 396, no. 1–2, pp. 138–142, 2005.
- [30] N. Rene, “The Effect of Alloying on Topologically Packed Phase Instability in Advanced Superalloy,” no. May, 1998.
- [31] Z. R. Luis, “RELACIÓN TRATAMIENTO TÉRMICO - PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNA SÚPERALEACIÓN BASE NÍQUEL,” 1997.
- [32] S. Floreen, G. E. Fuchs, and W. J. Yang, “The Metallurgy of Alloy 625,” *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.*, pp. 13–37, 1994.
- [33] K. Zhang, F. Xie, R. Hu, and X. Wu, “Relationship between microstructure and mechanical properties of undercooled K4169 superalloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, no. 7, pp. 1885–1891, 2016.
- [34] P. J. P. Kañetas, “Estudio de la evolución microestructural y transformación de fase de una aleación Inconel 718 sometida a un proceso de formación de la fase delta δ (delta-procesado) y deformado en caliente a diferentes condiciones,” pp. 5–11, 2015.
- [35] Y. Mu, C. Wang, W. Zhou, and L. Zhou, “Effect of Nb on δ phase precipitation and the tensile properties in cast alloy IN625,” *Metals*, vol. 8, no. 2. 2018.

- [36] K. Matuszewski, R. Rettig, and R. F. Singer, “The effect of Ru on precipitation of topologically close packed phases in Re – containing Ni base superalloys: Quantitative FIB-SEM investigation and 3D image modeling,” *MATEC Web Conf.*, vol. 14, p. 9001, 2014.
- [37] J. H. Potgieter, W. Skinner, and A. M. Heyns, “Influence of Ru Content on the Corrosion in H₂SO₄ of a Duplex Stainless Steel,” *Proc. First Int. Conf. Chromium Steels Alloy. Vol. 2.*, vol. 2, p. 235, 1992.
- [38] S. Neumeier, F. Pyczak, and M. Göken, “the Influence of Ruthenium and Rhenium on the Local Properties of the γ - and γ' -Phase in Nickel-Base Superalloys and Their Consequences for Alloy Behavior,” *Superalloys 2008 11th Int. Symp. Superalloys*, pp. 109–119, 2008.
- [39] S. Zhao, X. Xie, G. D. Smith, and S. J. Patel, “Research and Improvement on structure stability and corrosion resistance of nickel-base superalloy INCONEL alloy 740,” *Mater. Des.*, vol. 27, no. 10, pp. 1120–1127, 2006.
- [40] F. Weng, H. Yu, K. Wan, and C. Chen, “The influence of Nb on hot corrosion behavior of Ni-based superalloy at 800 °C in a mixture of Na₂SO₄-NaCl,” *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 21, pp. 2596–2603, 2014.
- [41] L. E. Shoemaker, “ALLOYS 625 AND 725 : TRENDS IN PROPERTIES AND APPLICATIONS,” pp. 409–418, 2005.
- [42] L. Xiao, D. L. Chen, and M. C. Chaturvedi, “Effect of boron on fatigue crack growth behavior in superalloy IN 718 at RT and 650 °C,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 428, no. 1–2, pp. 1–11, 2006.
- [43] H. Matysiak *et al.*, “Microstructure of haynes® 282® superalloy after vacuum induction melting and investment casting of thin-walled components,” *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 11, pp. 5016–5037, 2013.
- [44] F. Tehovnik, J. Burja, B. Podgornik, M. Godec, and F. Vode, “Microstructural evolution of Inconel 625 during hot rolling,” *Mater. Tehnol.*, vol. 49, no. 5, pp. 801–806, 2015.
- [45] D. Szeliga, K. Kubiak, W. Ziaja, and R. Cygan, “Influence of silicon carbide chills on solidification process and shrinkage porosity of castings made of nickel based superalloys,” *Int. J. Cast Met. Res.*, vol. 27, no. 3, pp. 146–160, 2014.
- [46] M. AZO, “Nickel Alloy 625 – Properties, Composition, Corrosion Data and Specifications from Super Alloys,” 2008. [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4189>.
- [47] Z. Zhu, Y. Sui, A. Dai, Y. Cai, L. Xu, and Z. Wang, “Long term aging treatment impact on ultralow iron Alloy 625 intergranular corrosion property 0 Introduction 1 Experiment material and method,” no. September, 2017.
- [48] S. A. Hosseini, S. M. Abbasi, and K. Z. Madar, “The effect of boron and zirconium on microstructure and tensile properties of the wrought nickel-based superalloy ATI 718Plus,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 712, pp. 780–789, 2018.

- [49] L. M. Suave *et al.*, “Impact of Thermomechanical Aging on Alloy 625 High Temperature Mechanical Properties,” *8th Int. Symp. Superalloy 718 Deriv.*, no. SEPTEMBER, pp. 317–331, 2014.
- [50] L. M. Suave *et al.*, “Microstructural evolutions during thermal aging of alloy 625: Impact of temperature and forming process,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 7, pp. 2963–2982, 2014.
- [51] W. J. W. S. Floreen, G.E. Fuchs, “The Metallurgy of Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives,” *TMS*, 1994.
- [52] R. K. and P. M. M. Sundararaman, “Some Aspects of the Heterogeneous Precipitation of the Metastable γ ” phase in Alloy 625,” *Superalloys 718, 625, 706 Var. Deriv.*, pp. 405–418, 1994.
- [53] G. F. Vander Voort and E. P. Manilova, “Metallographic techniques for superalloys,” *Microsc. Microanal.*, vol. 10, no. SUPPL. 2, pp. 690–691, 2004.
- [54] Z. X. Shi, J. X. Dong, M. C. Zhang, and L. Zheng, “Solidification characteristics and hot tearing susceptibility of Ni-based superalloys for turbocharger turbine wheel,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 9, pp. 2737–2751, 2014.
- [55] J. D. Herlach Dieter, “Numerical simulation of rapid solidification in 2D.” [Online]. Available: www.lnsm.eu/Numerical/2D/numerical-2D.html.
- [56] P. Petrzak, K. Kowalski, and M. Blicharski, “Analysis of phase transformations in Inconel 625 alloy during annealing,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 130, no. 4, pp. 1041–1044, 2016.
- [57] R. L. C. W. Heine Richard, *Principles of metalcasting*. 1955.
- [58] J. Lecomte-Beckers, “Study of microporosity formation in nickel-base superalloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 9, pp. 2341–2348, 1988.
- [59] N. Andrzej, “High temperature deformation of superalloy Inconel 718,” *Trans Tech Publications*, vol. 186, pp. 147-150, 2012.
- [60] S. Malej,, “Microstructural evolution of inconel 625 during thermal aging,” *METALURGIJA*, vol. 56, pp. 319-322, 2017.
- [61] N. G. Thompson Malej,, “DC Electrochemical Test Methods,” *METALURGIJA*, vol. 6, pp. 115, 1998.