



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICÓLAS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y  
MATERIALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y  
CIENCIA DE LOS MATERIALES.**

**EFFECTO MICROESTRUCTURAL DE LA ADICIÓN DE BORO Y ZIRCONIO  
A UNA SUPERALEACIÓN BASE NÍQUEL CON DIFERENTES  
CONTENIDOS DE TITANIO Y CARBONO Y SU COMPORTAMIENTO AL  
DESGASTE POR DESLIZAMIENTO.**

**Tesis que para obtener el Grado de  
Doctor en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:**

**Presenta:  
M.C. EDUARDO CORTES CARRILLO**

**Director de tesis:  
DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE**

Morelia Michoacán Agosto del 2019



## AGRADECIMIENTOS

Total y profundo agradecimiento al Centro Mexicano de Investigación en Energía Geotérmica CeMIE-Geo, ya que esta tesis fue desarrollada con el financiamiento del Proyecto Estratégico P19 de este centro.

Se agradece al CONACyT por la Beca otorgada durante mis estudios de Doctorado.

A la Universidad Michoacana y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por las facilidades ofrecidas durante el desarrollo de este proyecto.

Total agradecimiento al Dr Arnoldo Bedolla Jacuinde por el apoyo incondicional para desarrollar este proyecto doctoral, que me acompañó a lo largo de este camino, compartiéndome sus conocimientos para formarme como investigador y como mejor persona.

A todo el equipo de fundición que me apoyaron con las herramientas desasirías para el desarrollo de mis trabajos de investigación. A todos mis profesores que me apoyaron compartiéndome sus conocimientos y experiencias.

**AGRADECIMIENTOS A MI LINDA FAMILIA**

*A mi esposa:*

*A mis hijas:*

**CONTENIDO:**

AGRADECIMIENTOS.....	3
CONTENIDO:.....	5
CONTENIDO DE TABLAS .....	9
CONTENIDO DE FIGURAS .....	9
RESUMEN .....	18
ABSTRACT .....	20
CAPÍTULO 1 .....	22
INTRODUCCIÓN.....	22
1.1 Composición Química .....	24
1.2 Microestructura.....	26
1.3 Propiedades mecánicas.....	27
OBJETIVOS .....	29
Objetivos particulares.....	29
JUSTIFICACIÓN.....	31
HIPÓTESIS .....	32
CAPÍTULO 2. ....	33
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS SUPERALEACIONES. ....	34
2.1.1 Superaleaciones base níquel-hierro. ....	35
2.1.2 Superaleaciones base cobalto .....	35
2.1.3 Superaleaciones base níquel. ....	35
2.2 SUPERALEACIONES BASE NÍQUEL.....	36

2.2.1 Desarrollo de las superaleaciones base níquel.....	37
2.2.2 Microestructura de las superaleaciones base níquel. ....	39
2.2.3. Otras fases que precipitan en superaleaciones base níquel.....	44
2.3 Efecto de la composición química en superaleaciones.....	46
2.3.1 Formadores de solución sólida .....	47
2.3.2. Formadores de precipitados.....	49
2.3.3. Elementos que se encuentran en límites de grano. ....	50
2.4. Tratamientos térmicos aplicados a las superaleaciones base níquel.....	53
2.5 Propiedades mecánicas en las superaleaciones base Ni.....	56
2.5.1 Comportamiento al creep.....	57
2.5.2. Desgaste en superaleaciones.....	61
CAPÍTULO 3. ....	66
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	66
3.1. Fabricación del material. ....	66
3.2. Fusión y Colada.....	69
3.3. Análisis Químico. ....	70
3.4 Corte de lingotes.....	71
3.4 Caracterización microestructural en condición de colada .....	72
3.4.1. Microscopia óptica (MO) en condición de colada.....	72
3.4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) en condición de colada. ....	73
3.4.3. Microscopia electrónica de transmisión (MET) en condición de colada. ....	74
3.4.3. Difracción de rayos X (DRX) en condición de colada. ....	75
3.4.4. Evaluación de dureza Vickers en condición de colada.....	75
3.5 Tratamientos térmicos. ....	76

---

3.6. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico.....	78
3.6.1. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico por MEB.....	78
3.6.2 Caracterización microestructural después del tratamiento térmico por MET.....	79
3.6.3. Evaluación de dureza Vickers después del tratamiento térmico.....	79
3.7 Ensayo de desgaste por deslizamiento.....	79
3.7.1 Cálculo de volumen desgastado .....	81
3.7.2 Coeficiente de fricción.....	81
3.8 Caracterización después del ensayo de desgaste.....	82
3.8.1 Caracterización después del ensayo de desgaste por MEB.....	82
3.8.2. Caracterización de los residuos del desgaste .....	83
CAPÍTULO 4.....	85
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	85
4.1 Caracterización en condición de Colada.....	85
4. 1.1 Composición química.....	85
4.1.2 Microestructura de colada.....	87
4.1.3 Microestructura de la aleación A1.....	90
4.1.3. Microestructura de la aleación 2.....	98
4.2 Efecto de la composición química en la formación de porosidades.....	105
4.3 Dureza de las aleaciones en condición de colada.....	110
4.4 Efecto de Tratamientos térmicos en la aleación A2 .....	111
3.4.1.- Tratamiento térmico de solubilizado.....	112
4.4.2.- Tratamiento térmico de estabilizado (primera etapa del envejecido) .....	114
4.4.3.- Tratamiento térmico de envejecido (segunda etapa del envejecido).....	115
4.4.4 Dureza de la aleación después de tratamiento térmico.....	136

---

4.5 Comportamiento al desgaste por deslizamiento de la aleación A2 .....	138
4.5.1 Perfil de rugosidad previo al desgaste. ....	139
4.5.2 Desgaste a 25 N. ....	140
4.5.3 Desgaste a 78 N.....	156
CAPÍTULO 5. ....	170
CONCLUSIONES.....	170
REFERENCIAS .....	176

## CONTENIDO DE TABLAS

### Capítulo 2

<b>Tabla 2. 1</b> Fases que componen la microestructura de las superaleaciones [16].....	40
--	----

### Capítulo 3

<b>Tabla 3. 1.</b> Composición química de las aleaciones Waspaloy, Udimet 520 y aleaciones esperadas A1 y A2. ....	67
--	----

### Capítulo 4

<b>Tabla 4.1.</b> Composición química de las dos aleaciones experimentales producidas en condiciones de vacío.....	86
<b>Tabla 4. 2.</b> Análisis semicuantitativo que muestra las cantidades de elementos en la matriz y la región eutéctica de la aleación A1. ....	92
<b>Tabla 4. 3.</b> Análisis semicuantitativo que muestra las cantidades de composición de la matriz y la región eutéctica en la aleación A2.....	105

## CONTENIDO DE FIGURAS

### Capítulo 1

<b>Figura 1. 1.</b> Vista seccional de una turbina de gas modelo Rolls Royce RB 211. ....	23
<b>Figura 1. 2.</b> Tendencia de la composición de las superaleaciones con el tiempo.....	25
<b>Figura 1. 3.</b> Constitución de las fases en las Superaleaciones.....	25
<b>Figura 1. 4.</b> Evolución de la microestructura de las Superaleaciones base níquel. ....	26
<b>Figura 1. 5.</b> Comparación entre algunas aleaciones con respecto a su resistencia a la oxidación y su resistencia mecánica.....	28

### Capítulo 2

<b>Figura 2. 1.</b> Turbomaquinaria de motor de turbina de gas de Siemens Westinghouse W501F, utilizado para la generación de electricidad [21].	37
<b>Figura 2. 2</b> Alabes de turbina (a) estructura equiaxial; (b)estructura columnar; (c) monocristal [21].	38
<b>Figura 2. 3.</b> Diferentes tipos de superaleaciones.	39
<b>Figura 2. 4.</b> Diagrama de fases Ni-Al.	43
<b>Figura 2. 5.</b> Arreglos de átomos de Ni y Al de la fase Ni <sub>3</sub> Al a) ordenada y (b) desordenada.	43
<b>Figura 2. 6.</b> Diagrama de fase ternario Ni-Al-X [22], que ilustra el efecto de X en la extensión del campo de fase de $\gamma'$ .	44
<b>Figura 2. 7.</b> La celda unitaria de la $\gamma''$ precipitar que se encuentra en superaleaciones de hierro-níquel tales como IN718 y IN706.	45
<b>Figura 2. 8.</b> Elementos de aleación en las superaleaciones base níquel [16].	47
<b>Figura 2. 9.</b> Ensayo de creep a bajas y altas temperaturas [12].	58

### Capítulo 3

<b>Figura 3. 1</b> Horno de inducción VIF-CONSARC.	66
<b>Figura 3. 2.</b> Materiales de aleación antes de cargar el horno para la fusión.	68
<b>Figura 3. 3.</b> Crisol donde se cargaron los materiales y molde metálico donde se vaciaron las aleaciones.	69
<b>Figura 3. 4.</b> Espectrómetro Q4 Tasman de BRUKER.	71
<b>Figura 3. 5.</b> Cortadora metalográfica marca Buehler	71
<b>Figura 3. 6.</b> Corte de lingotes.	72
<b>Figura 3. 7</b> Pulidora metalográfica Buehler Ecomet 30.	73
<b>Figura 3. 8.</b> Microscopio electrónico de barrido MEB marca y modelo JEOL JSm-7600F	74
<b>Figura 3. 9.</b> Microscopio electrónico de transmisión PHILIPS y modelo EM420.	74
<b>Figura 3. 10.</b> TenuPol-5 STRUERS Electropolisher.	75

<b>Figura 3. 11.</b> Difractometro de rayos X Bruker D8.....	75
<b>Figura 3. 12</b> Durómetro Vickers.....	76
<b>Figura 3. 13.</b> Horno de tratamiento térmico tipo mufla marca Carbolite.....	76
<b>Figura 3. 14.</b> Esquema de ciclo térmico utilizado para tratamiento de solubilizado.....	77
<b>Figura 3. 15.</b> Esquema de ciclo térmico utilizado para tratamiento de estabilizado. ....	77
<b>Figura 3. 16.</b> Esquema de ciclo térmico utilizado para tratamiento de envejecido. ....	78
<b>Figura 3. 17</b> Lectropol-5 marca Struers.....	79
<b>Figura 3. 18.</b> Perfilometro óptico marca Nanovea modelo Ps50.....	80
<b>Figura 3. 19.</b> Máquina de desgaste por deslizamiento mediante la configuración bloque sobre anillo giratorio. ....	81
<b>Figura 3. 20.</b> Centro de carga tipo S.....	82
<b>Figura 3. 21.</b> Huella de desgaste donde si indica con la flecha la primer zona de caracterización por MEB. ....	83
<b>Figura 3. 22.</b> Corte trasversal de la huella desgastada.....	83

#### Capítulo 4

<b>Figura 4. 1.</b> Micrografía de MEB de la microestructura de colada de la aleación A2 en condiciones de colada, donde se muestra la solidificación dendrítica.....	87
<b>Figura 4. 2.</b> Micrografías ópticas de las aleaciones en condiciones de colada que muestran la estructura dendrítica general observada. Además se observa porosidades por microcontracción. a) Aleación A1, b) Aleación A2. ....	88
<b>Figura 4.3.</b> La distribución de tamaño de los microhuecos para las dos aleaciones experimentales. ....	88
<b>Figura 4. 4.</b> Micrografías de MEB de porosidades típicas que se encuentran en la aleación A1 (pulido). ....	89
<b>Figura 4. 5.</b> Micrografías de SEM de porosidades típicas que se encuentran en la aleación A2 (pulido). ....	89

<b>Figura 4. 6.</b> Micrografía de MEB que muestra la microestructura general representativa de la aleación A1. ....	91
<b>Figura 4. 7.</b> Espectros de energía dispersiva (EDS) tomados en la matriz $\gamma$ y el eutéctico $\gamma / \gamma'$ de la aleación A1. ....	92
<b>Figura 4. 8.</b> Imagen de electrones retrodispersados en MEB de la aleación A1 donde se observa el límite de grano entre la matriz y el eutéctico $\gamma/\gamma'$ .....	93
<b>Figura 4. 9.</b> Micrografía de campo claro de MET y el patrón de difracción que muestra una matriz libre de la fase $\gamma'$ .....	94
<b>Figura 4. 10.</b> Imágenes de electrones retrodispersados de MEB. Muestra el detalle del eutéctico $\gamma/\gamma'$ en la aleación A1. Las partículas de la fase $\gamma' \text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ están dentro del rango de 50 a 200 nm. ....	95
<b>Figura 4. 11.</b> Imagen de MET de campo claro (a) muestra detalle de las partículas precipitadas de $\gamma'$ ; (b) muestra la SADP a partir de (a) que muestra el patrón de difracción típico para este tipo de eutécticos, grandes puntos brillantes correspondientes a $\gamma$ y pequeñas puntos o manchas entre los más grandes correspondiente a la fase $\gamma' \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . ....	95
<b>Figura 4. 12.</b> Patrón de difracción de rayos X de la aleación 1, que muestra picos de las fases $\gamma$ y $\gamma'$ (solapados), y los picos correspondientes a los carburos $\text{TiC}$ y $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . ....	96
<b>Figura 4. 13.</b> Micrografía de MEB; a) muestra pequeños carburos de titanio facetados en la microestructura de la aleación A1. b) EDS del carburo que se muestra en la imagen a). ....	97
<b>Figura 4. 14.</b> Las imágenes de MEB. a) y b) muestras la presencia de carburos de cromo en límites de grano. c) muestra los EDS de los carburos observados en la imagen b). ....	98
<b>Figura 4. 15.</b> Imagen de MEB de la microestructura de la aleación A2.....	99
<b>Figura 4. 16.</b> Muestra una imagen de MEB hecha con electrones retrodispersados donde se observa la fase matriz $\gamma$ , el eutéctico de la aleación A2 y los carburos MC. ....	99
<b>Figura 4. 17.</b> a) Se muestra una imagen de campo oscuro de MET donde se observa la forma semiesférica de los precipitados de $\gamma'$ . b) muestra la SADP generada de la imagen de campo oscuro y de uno de los precipitados de $\gamma'$ .....	100

<b>Figura 4. 18.</b> Micrografías de MEB de la aleación A2. a) muestra el carburo de titanio con una partícula dentro del carburo. b) imagen de electrones retrodispersados donde se ve claramente la presencia de una partícula ajena al carburo de titanio.....	101
<b>Figura 4. 19.</b> Imágenes de MEB hechas con electrones retrodispersados. Las imágenes de la (a-b) se observa la forma y tamaño de los carburos de titanio encontrados en la aleación A1. En (e y f) se observan los EDS de la carburo y de la partícula oscura dentro del carburo hechos en la imagen a).....	102
<b>Figura 4. 20.</b> Imágenes de MEB. (a-c) carburos de MC en regiones interdendríticas. d) muestra el EDS del carburo y se puede observar la presencia de picos muy altos de Ti, Mo y C. ....	103
<b>Figura 4. 21.</b> Patrón de difracción de la aleación A2 que muestra los picos característicos de las fases $\gamma$ y $\gamma'$ (interlapados) y también TiC y (Ti,Mo)C (también interlapados). ....	104
<b>Figura 4. 22.</b> Imagen de campo claro de MET formada de la matriz $\gamma$ , donde se encuentran precipitados de $\gamma'$ que se han formado después de la solidificación. ....	105
<b>Figura 4. 23.a)</b> Micrografía de MEB muestran una colonia nodular arrojada por el eutéctico $\gamma/\gamma'$ dentro de la región interdendrítica. b) muestra el EDS de la colonia donde se muestra la presencia de circonio. ....	108
<b>Figura 4. 24.</b> Se muestra una serie de micrografías (a-e) que muestran las colonias asociadas con las zonas ricas en circonio, con los carburos y los microhuecos.....	109
<b>Figura 4. 25.</b> Imagen de SEM de un carburo rico en circonio encontrado en la aleación 2 con su respectivo EDS. ....	110
<b>Figura 4. 26.</b> Micrografía de MEB de la aleación después de tratamiento de solubilizado. ....	113
<b>Figura 4. 27.</b> Micrografía de MEB después de solubilizado en la región del eutéctico $\gamma/\gamma'$ . ....	113
<b>Figura 4. 28.</b> Micrografía de MEB de los carburos primarios MC (TiC y TiMoC). Se observa que no hay disolución de carburos por efecto del tratamiento de solubilizado.....	114
<b>Figura 4. 29.</b> Micrografía del tratamiento de estabilizado.....	115
<b>Figura 4. 30.</b> Micrografías de 4 y 16 horas de envejecido donde se muestra precipitación de $\gamma'$ secundaria. ....	117

<b>Figura 4. 31.</b> Micrografías de MEB donde se muestra los precipitados $\gamma'$ secundarios dentro de la matriz. a) 4; b) 8; c) 24; d) 48; e) 72 y f) 150 horas de envejecido. ....	118
<b>Figura 4. 32.</b> Gráfica del tamaño de gamma prima secundaria contra el tiempo de envejecido. ....	119
<b>Figura 4. 33.</b> Micrografías de MET. a) 4, b) 8, c) 16, d) 24, e) 72 y f) 150 horas de envejecido. Se observa los precipitados $\gamma'$ en cada una de las imágenes. Se puede observar a mayores horas de envejecido mayor número de precipitados en una área determinada. ....	121
<b>Figura 4. 34.</b> Alta resolución realizada a un precipitado $\gamma'$ de la aleación envejecida por 150 hr, con el programa Digital Micrograph. ....	122
<b>Figura 4. 35.</b> Crecimiento de precipitados gamma prima en el envejecido de 16 horas. ....	123
<b>Figura 4. 36.</b> Crecimiento en forma de colonias de los precipitados gamma prima $\gamma'$ . ....	124
<b>Figura 4. 37.</b> Micrografías de MEB del envejecido a 72 horas. ....	124
<b>Figura 4. 38.</b> Micrógrafas del envejecido a 150 horas. ....	125
<b>Figura 4. 39.</b> Micrógrafas del eutéctico con un tiempo de envejecido de 150 horas. ....	126
<b>Figura 4. 40.</b> Micrografías de MEB. Se observa la disolución de los carburos indicadas con la flechas. a) 16 y b) 24 horas de envejecido. ....	127
<b>Figura 4. 41.</b> Micrografías de MEB de la aleación envejecida por 72 horas. ....	128
<b>Figura 4. 42.</b> Micrografía de SEM y EDS del carburo primario MC (TiMoC) con un cambio en la tonalidad. ....	129
<b>Figura 4. 43.</b> Micrografía de MEB. Se observa formación de carburos ricos en Cr y Mo en límites de grano a) 8 y b) 72 hrs. ....	130
<b>Figura 4. 44.</b> Micrografía de MEB donde se observa el límite de grano y EDS realizado a la fase precipitada. ....	131
<b>Figura 4. 45.</b> Micrografías de MEB donde se muestra la formación de fases TCP en forma de barras alargada a) 4 y b) 24 hrs. ....	132
<b>Figura 4. 46.</b> Micrografía de MEB y EDS de fase TCP. ....	133
<b>Figura 4. 47.</b> Micrografías del envejecido de 150 hr donde se muestran fases TCP. ....	133

<b>Figura 4. 48.</b> Patrón de difracción del envejecido 150 hr.....	134
<b>Figura 4. 49.</b> Micrografías de campo oscuro de MET de la fase TCP encontrada en el envejecido de 150 hr. ....	135
<b>Figura 4. 50.</b> Alta resolución de precipitado TCP del envejecido a 150 hr.....	136
<b>Figura 4. 51.</b> Dureza Vicker de la aleación A2 después del tratamiento de envejecido. ....	137
<b>Figura 4. 52.</b> Perfil de rugosidad de la muestra en condiciones de colada (AC).....	140
<b>Figura 4. 53.</b> Gráfica de volumen desgastado ( $\text{mm}^3$ ) en función del tiempo de envejecido para el ensayo con 25 N de carga. ....	141
<b>Figura 4. 54.</b> Micrografías de la superficie desgastada de a) condición de colada, b) tratamiento de solubilizado y finalmente c) estabilizado. ....	143
<b>Figura 4. 55.</b> Superficie desgastada del envejecido de 4 y 24 hr.....	144
<b>Figura 4. 56.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada a 25 N. a) 4, b) 8, c) 24, d) 48, e) 72 y f) 150 horas de envejecido.....	146
<b>Figura 4. 57.</b> Micrógrafas de 16 y 24 hr donde se observa corrimiento de grietas. ....	147
<b>Figura 4. 58.</b> Imagen obtenida con el perfilometro óptico de la huella de desgaste realizado a 25 N y de la muestra envejecida por 16 hr. ....	148
<b>Figura 4. 59.</b> Partículas desprendidas del desgaste 16 hr a 25 N.....	149
<b>Figura 4. 60.</b> EDS de los residuos del desgaste del ensayo a 25 N. Donde se muestra los picos representativos de O, Cr y Fe ....	149
<b>Figura 4. 61</b> Patrón de difracción de rayos X, de los residuos de 16 hr a 25 N. ....	150
<b>Figura 4. 62.</b> Vista de un corte transversal a la superficie desgastada en dirección longitudinal de la muestra a por 4 hr y ensayada con 25 N de carga donde se indican las 2 diferentes zonas. ..	151
<b>Figura 4. 63.</b> Capa de óxido por debajo de la huella de desgaste a) 4 y b) 24 hr de envejecido con 25 N de carga.....	151
<b>Figura 4. 64.</b> Deformación plástica de la microestructura del envejecido de 4 hr a 25 N.....	153
<b>Figura 4. 65.</b> Carburos MoTiC y TiC expuestos a la deformación plástica de la matriz. ....	154

<b>Figura 4. 66.</b> Fase sigma deformada por la acción del desgaste.....	154
<b>Figura 4. 67.</b> Coeficiente de fricción ( $\mu$ ) del ensayo realizado a 25 N donde a) las 10 condiciones de tratamiento; b) 4 hr; c) 72 hr y d) 150 hr. ....	155
<b>Figura 4. 68.</b> Gráfica del volumen perdido en función del tiempo de envejecido para el ensayo con 78 N. ....	156
<b>Figura 4. 69.</b> Superficie desgastada de las condiciones AC, S, 48 y 72 hr. ....	158
<b>Figura 4. 70.</b> Fractura de la capa de óxido. a) S; b) E; c) 8 y d) 16 hr. ....	159
<b>Figura 4. 71.</b> Micrografía de MEB de la superficie desgastada y su caracterización con EDS. ....	160
<b>Figura 4. 72.</b> Partículas desprendidas (debris) del desgaste a 78 N envejecida por 150 hr.....	160
<b>Figura 4. 73.</b> Patrón de difracción de rayos X de las partículas deprendidas del desgaste con 78 N de carga.....	161
<b>Figura 4. 74.</b> Micrografías debajo de la superficie desgastada, donde se observa la formación de la capa de óxido correspondiente a la estructura solubilizada y después de 4 horas de envejecido respectivamente. ....	162
<b>Figura 4. 75.</b> Capa de óxido despegada de la matriz de la aleación. ....	162
<b>Figura 4. 76.</b> Deformación plástica en la matriz del envejecido de 4 hr. ....	164
<b>Figura 4. 77.</b> Deformación plástica en la matriz en el envejecido de 48 hr. ....	164
<b>Figura 4. 78.</b> Alineamiento de límites de grano en dirección del desgaste correspondientes a la aleación envejecida por 4 y 16 hr respectivamente. ....	165
<b>Figura 4. 79.</b> Fractura de carburos primarios MoTiC.....	166
<b>Figura 4. 80.</b> Deformación de la fase sigma en el ensayo a 78 N de carga. a) 16 y b) 72 hr. ....	166
<b>Figura 4. 81.</b> Crecimiento de grieta en la matriz de las muestras ensayadas con 78 N de carga. ....	167
<b>Figura 4. 82.</b> Coeficiente de fricción ( $\mu$ ) de los ensayos realizados con 78 N donde a) representa el conjunto de las probetas envejecidas. b) 4, c) 48 y d) 150 horas de envejecido. ....	168

**Figura 4. 83.** Imágenes obtenidas con el perfilometro óptico de la huella de desgaste realizado con 78 N en las muestras envejecidas por 48 hr..... 169

## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el análisis de dos aleaciones base Ni (A1 y A2) fundidas al vacío y solidificadas equiaxialmente utilizando moldes metálicos. Se analizó el efecto del titanio en la formación del eutéctico  $\gamma/\gamma'$  y de carburos de tipo MC. También se analiza el papel que juega la adición de carbono, boro y zirconio en la formación de porosidades durante el proceso de solidificación. Las dos aleaciones fueron caracterizadas por microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET), microanálisis por EDS y difracción de rayos X (DRX) en condición de colada. Posteriormente se aplicó un tratamiento de envejecido a la aleación A2. El tratamiento consistió en un solubilizado a 1080 °C con una permanencia de 4 horas y enfriamiento al aire, posteriormente se aplicó un tratamiento de estabilizado 850 °C por 24 horas y enfriamiento al aire y finalmente el envejecido a 760 °C con 7 diferentes permanencias (4, 8, 16, 24, 48, 72 y 150 horas), todas enfriadas al aire. Posteriormente se caracterizó de la misma manera que las aleaciones en condiciones de colada (MO, MEB, MET Y DRX), para poder observar la evolución microestructural por efecto del tratamiento. Se analizó la resistencia al desgaste deslizante de la aleación A2 en todas las condiciones de tratamiento térmico, mediante la configuración bloque sobre anillo giratorio bajo la norma ASTM G77. Las condiciones del ensayo de desgaste fueron una distancia de deslizamiento de 2000 metros, una velocidad de 0.70 metros por segundo (m/s) y dos diferentes cargas (25 N y 78 N). La aleación se caracterizó después de ensayo de desgaste mediante, microscopia electrónica de barrido (MEB) incluyendo EDS, también se realizó la caracterización por difracción de rayos X (DRX) a los residuos obtenidos en el desgaste. Para medir el volumen desgastado se utilizó un perfilómetro óptico y el análisis de imágenes se realizó mediante el software Profesional 3D. Los resultados muestran un alto volumen de carburos del tipo MC y del eutéctico  $\gamma/\gamma'$  para la aleación A2 con alto contenido de titanio. El nivel de porosidad en la aleación A2 con cantidades más altas de carbono, boro y circonio fue considerablemente menor en comparación con la aleación A1. El tratamiento de solubilizado en la aleación A2 produjo una disolución parcial de la fase  $\gamma'$  primaria formada durante el proceso de solidificación y no disolvió los carburos primarios. En el envejecido se observó la precipitación de gamma prima secundaria desde el tratamiento térmico de estabilizado y esta precipitación incrementó con el tiempo de envejecido. Se observó una matriz saturada de precipitados gamma prima secundaria a partir de 48 horas y después de 72 horas se presentó un engrosamiento considerable de gamma prima. Se observó precipitación de fase sigma  $\sigma$  después de 4 hr. Para 150

hr, el volumen de fase sigma  $\sigma$  precipitado, es perjudicial a las propiedades mecánicas de la aleación. Durante el desgaste a 25 N de carga los mecanismos de desgaste fueron, desgaste por oxidación y fatiga superficial, siendo el primero el mecanismo dominante. La resistencia al desgaste por deslizamiento a 25 N disminuyó con al incrementar el tiempo de envejecido. Mientras que en el desgaste realizado a 78 N el mecanismo de desgaste predominante fue el desgaste por fatiga superficial y en menor cantidad oxidativo. La resistencia al desgaste del ensayo a 8 N aumentó con el tiempo de envejecido, pero a 150 horas la aleación se encuentra sobre envejecida y su resistencia al desgaste bajó.

**Palabras clave:** Envejecido, gamma prima, precipitación, engrosamiento, deslizamiento

**ABSTRACT**

The present work analyses two nickel-based alloys (A1 and A2) melted under high vacuum atmosphere and equiaxed solidified into metallic moulds, in order to study the Ti effect on the MC carbide and on the  $\gamma/\gamma'$  eutectic formation. In addition, the role of boron, carbon and zirconium on the porosity level was analysed. The alloys were characterised by optical and electron microscopy (OM, SEM and TEM), X-ray diffraction (XRD) and EDS microanalysis, in as-cast state. Subsequently, an aging treatment was applied to the A2 alloy. The material was subject to solution heat treated at 1080 ° C for 4 hours and air cooled, followed by a two-stage aging process. In the first stage the alloy was stabilized treatment at 850 ° C for 24 hours. In the second stage the alloy was aged at 760 ° C for 7 different soaking times (4, 8, 16, 24, 48, 72 and 150 hours), and finally air cooled. These alloys were characterized in the same way as the alloys in as-cast state (OM, SEM, TEM and XRD). The sliding wear behavior of the A2 alloy was analyzed, by using a block-on-ring configuration under the ASTM G77 standard. The samples were tested for 2000 meters of sliding distance, with a speed of 0.70 (m / s) using two different loads (25 N and 78 N). The alloy was characterized after wear test by scanning electron microscopy (SEM) including EDS, X-ray diffraction (XRD) characterization of the debris obtained during wear was also performed. An optical 3D profilometer was used to measure the volume lost. Image analysis was also performed using the Professional 3D software. The results showed a higher volume fraction of MC carbides and  $\gamma/\gamma'$  eutectic for the alloy with higher titanium content. Likewise, the presence of  $Al_3Ti$  intermetallic particles within the MC carbides was identified. The porosity level in the A2 alloy with higher amounts of carbon, boron and zirconium was considerably lower compared with the other alloy. These results are discussed in terms of different phenomena caused by the segregating effects of boron, carbon, zirconium and titanium produced during solidification. During solution heat treatment  $\gamma/\gamma'$  eutectic were completely dissolved into  $\gamma$  matrix, however, the MC carbides were not affected by this process. During aging the precipitation of secondary  $\gamma'$  particles of spheroidal shape is produced and increases with the aging time. During exposure, the microstructure is degraded by  $\gamma'$  coarsening and the MC carbide (M mainly represents Ti, and Mo) degeneration, precipitation and evolution of grain interior (GI)  $M_{23}C_6$  carbide. Precipitation was observed in the sigma phase  $\sigma$  during the heat treatment and a considerably high precipitation is observed at 150 hours which can be consider as detrimental to the mechanical properties. During the sliding wear test with 25 N load the main wear mechanisms observed were, oxidation and

fatigue crack formation under surface hole, with the first being the dominant mechanism. The sliding wear resistance at 25 N were decreased with the increase in aging time. While in the wear at 78 N the predominant wear mechanisms were wear to fatigue crack formation and oxidative wear in a lesser extent. In the case of the tests performed with 78 N of load, an increase of the wear resistance is observed with increasing the aging time.

**Keywords:** Aged treatment, gamma prime, precipitation, coarsening, sliding wear.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

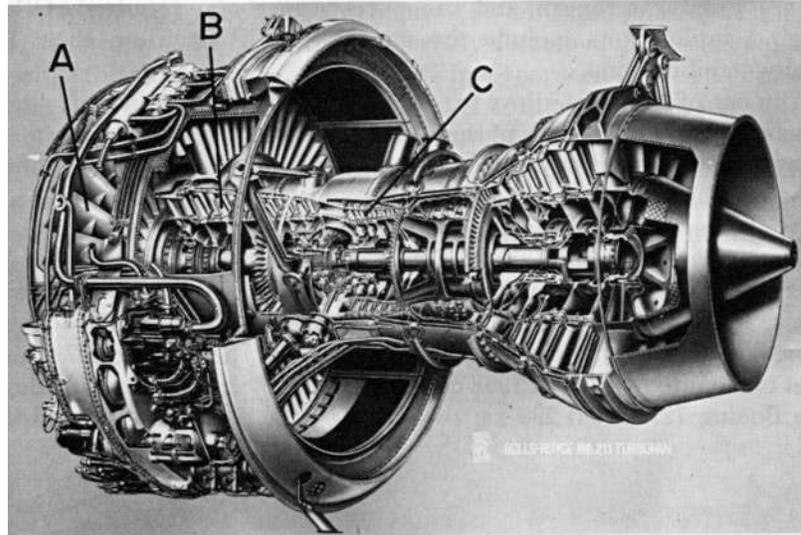
Las superaleaciones son materiales creados para ser utilizados a altas temperaturas y bajo esfuerzos relativamente altos, generalmente se basa en elementos del grupo VIIIA, son llamados así por el alto número de elementos que las conforman en su composición química.

Las superaleaciones se dividen en tres clases:

1. Superaleaciones base níquel.
2. Superaleaciones base cobalto.
3. Superaleaciones base hierro-níquel.

Las superaleaciones son utilizadas en condiciones extremas, específicamente altas temperaturas. La principal aplicación de estas aleaciones, es en el sector de aeronáutica en turbinas para impulsar los aviones y en generación de energía, principalmente en las turbinas de gas o vapor. Las superaleaciones son estables a altas temperaturas, debido a que están compuestas de una microestructura austenítica ( $\gamma$ ) de estructura cristalina cubica centrada en la cara (FCC), reforzada con precipitados coherentes a la matriz llamados gamma prima ( $\gamma'$ ). Los precipitados  $\gamma'$  son los principales responsables de las buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas. Un alto volumen de  $\gamma'$  en una aleación base níquel asegura una buena resistencia a la fluencia lenta y la fatiga [1, 2]. La fase  $\gamma'$  está compuesta principalmente por tres átomos de Ni, más un átomo de Al y/o Ti. Algunos otros elementos pueden sustituir algunos de estos elementos [3].

Las superaleaciones han hecho posible el desarrollo de nuevas tecnologías a altas temperaturas, han permitió que los motores de jets puedan alcanzar cada vez velocidades más altas (Figura 1.1). Además de la industria aeronáutica, las superaleaciones encuentran aplicaciones en vehículos espaciales, motores de cohetes, reactores nucleares, submarinos, industria petroquímica, etc. Entre el 15 y 20% de las superaleaciones se ha desarrollado para ser utilizado en aplicaciones de resistencia a la corrosión por sus altos contenidos de Cr y Al.



**Figura 1. 1.** Vista seccional de una turbina de gas modelo Rolls Royce RB 211.

Actualmente las superaleaciones son utilizadas en componentes de turbinas para producir energía por su buena resistencia al creep y a la corrosión. Por otro lado es deseable la producción de energías limpias, por métodos que reduzcan la producción de gases contaminantes al medio ambiente ( $\text{CO}_2$ ). Se realiza investigación de cómo mejorar y aprovechar al máximo los recursos naturales, como fuentes de energía y con ello reducir la contaminación al medio ambiente, ya que emite menor cantidad de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en comparación con los combustibles fósiles convencionales [4]. Muchos países, que tienen campos geotérmicos, actualmente están concentrados en la explotación de este tipo recurso, para producir energías limpias. Tal como lo menciona Nomoto y colaboradores [5], las plantas de energía con alta eficiencia térmica son esenciales e indispensables con el fin de disminuir el impacto ambiental y con el fin de lograr este objetivo, es fundamental mejorar las condiciones de producción de energía con vapor, Nomoto menciona que las últimas condiciones de temperatura logradas con vapor en Japón son en un rango de 593 a 610 °C, y las tendencias de muchos países es, poder incrementar las temperaturas de trabajo. Viswanathan y Bakker [6] mencionan que en pocos años, la industria podrá alcanzar temperaturas de vapor de 700 °C. Nomoto [5] y Viswanathan [6] coinciden que los materiales que actualmente operan tendrán que ser remplazados para poder trabajar con las exigencias que implica un desarrollo tecnológico. Además, Viswanathan y Bakker [6] destacan que la principal tecnología que puede permitir el desarrollo es utilizar materiales resistentes a más altas temperaturas, capaces de operar bajo altas tensiones a temperaturas cada vez mayores. Rösler y colaboradores [7] así como Yamamoto y colaboradores [8] afirman que el desarrollo de una nueva generación de turbina

de vapor para su uso en plantas avanzadas que utilizan carbón lograron el funcionamiento con temperaturas más allá de 700°C y una eficiencia termodinámica de aproximadamente 55%, entre otras innovaciones, se realizó la sustitución parcial de piezas de aceros por superaleaciones base níquel. Aunque la mayoría de las partes de turbinas de vapor utilizadas en generación de energías están hechas de diferentes tipos de aceros inoxidable debido a los aspectos económicos, la necesidad de mejores materiales está aumentando el uso de aleaciones base níquel para aumentar la eficiencia térmica y vida útil.

El desarrollo de la tecnología de las superaleaciones se basa en tres ejes principales:

- Composición química
- Microestructura
- Constitución de fases

### **1.1 Composición Química**

La composición química de las superaleaciones es la base fundamental de la constitución de dichas aleaciones y la responsable de las propiedades físicas y mecánicas de las aleaciones. Esta composición ha ido cambiando constantemente desde el descubrimiento de las primeras superaleaciones. Antes de los años 30's las aleaciones estaban basadas en níquel y hierro con cantidades pequeñas de cromo para su resistencia a la corrosión. Mediante la adición de pequeñas cantidades de Al, Ti y/o Nb produjeron la formación de un precipitado coherente que proporcionaba resistencia al creep. Las aleaciones típicas eran: *Rex 78*, *K41B*, *Nimonic 75 y 80*, y *la Inconel X*.

Para la década de los 50's, las aleaciones base hierro prácticamente desaparecieron para dar lugar a las aleaciones base níquel y cobalto ya que en ellas se estabilizaba más fuertemente la fase fcc. La presencia de cromo siempre para dar resistencia a la corrosión, sin embargo, se presentó una reducción para bajar contenidos en la formación de colonias de carburos  $M_{23}C_6$  que fragilizaban la aleación. La presencia de Al, Ti y Nb por supuesto siempre en uso para dar lugar a la formación de precipitados que ayudan a mejorar la resistencia al creep. Para los 40's, la adición de Mo mostró un significativo incremento en la resistencia por efectos de solución sólida y formación de carburos. Después otros elementos como W, Nb, Ta y Re fueron utilizados con el mismo propósito (Figura 1.2).

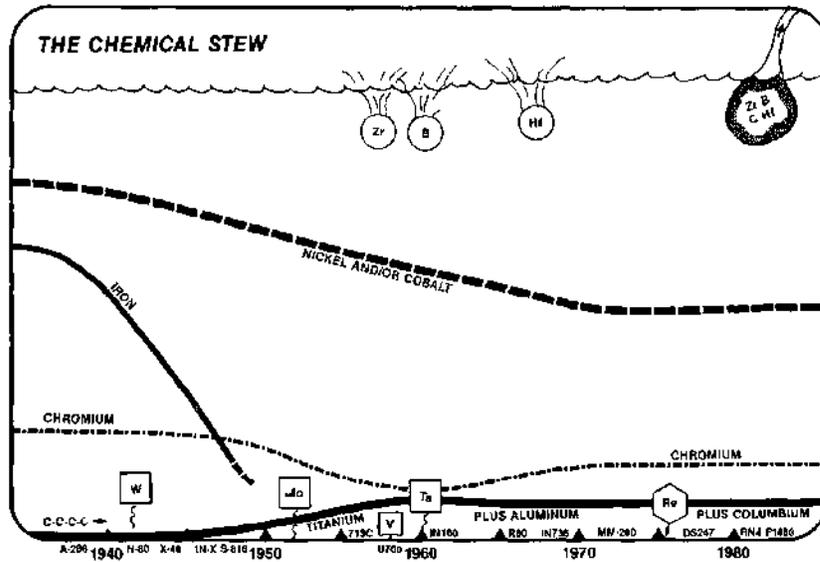


Figura 1. 2. Tendencia de la composición de las superaleaciones con el tiempo.

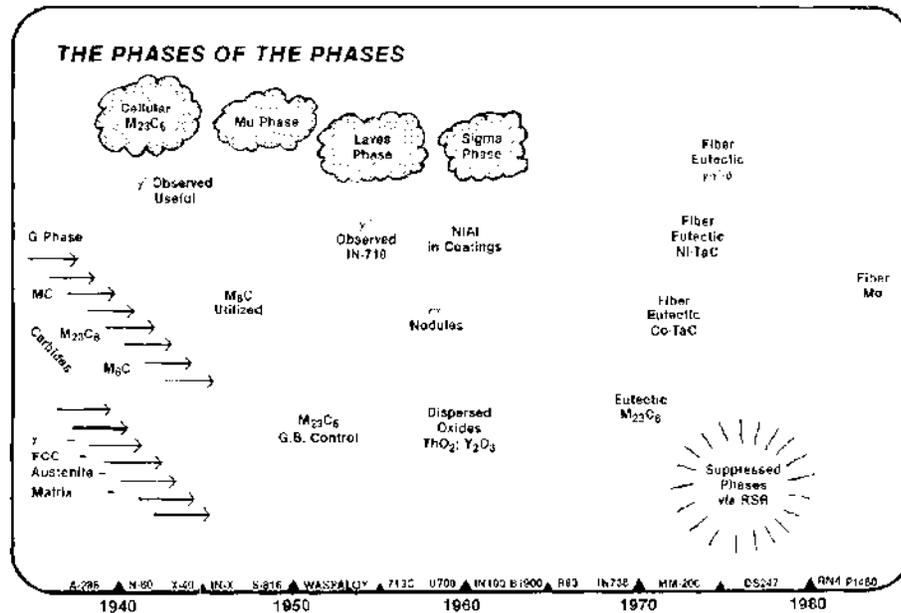


Figura 1. 3. Constitución de las fases en las Superaleaciones

La figura 1.3 muestra las fases físicas significantes que han creado un endurecimiento considerable. Algunas de esas fases son detrimentes. Todas esas fases son interactivas unas con otras y por supuesto con la matriz austenitica ( $\gamma$ ) FCC. La austenita evoluciona desde una pequeña región en el sistema Fe-Cr y se expande con níquel o cobalto; entonces podría decirse que las superaleaciones

proviene de los aceros inoxidables. El endurecimiento por solución sólida de la matriz es el que más contribuye a su buena resistencia mecánica. La fase que mayor endurecimiento generaba eran los carburos hasta 1930, pero dejó de serlo al precipitar la fase coherente gamma prima ( $\gamma'$  o  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Posteriormente apareció la fase gama bi-prima ( $\gamma''$ ) que se comporta de manera similar a la fase gama prima; mientras que  $\gamma'$  es caracterizada por una estructura FCC,  $\gamma''$  presenta una BCT. También se ha tenido la presencia de otras fases con características diferentes, incluso algunas son fases indeseables, por que restan resistencia mecánica a la aleación. Algunas de ellas son mu, sigma y Laves. El reto de los metalurgistas es evitar estas fases.

## 1.2 Microestructura

Como la composición química establece las fases; las fases en turno crean la microestructura. Los primeros metalurgistas de superaleaciones no detectaron las pequeñas partículas coherentes precipitadas de  $\gamma'$  que hacían a las superaleaciones muy resistentes. Fue hasta la época de los 50's con el uso del microscopio electrónico que se empezó a entender la complejidad de la estructura de manera visual en relación con las fases y su comportamiento. Sobre todo, la interacción entre dislocaciones y el sistema de aleación  $\gamma/\gamma'$ .

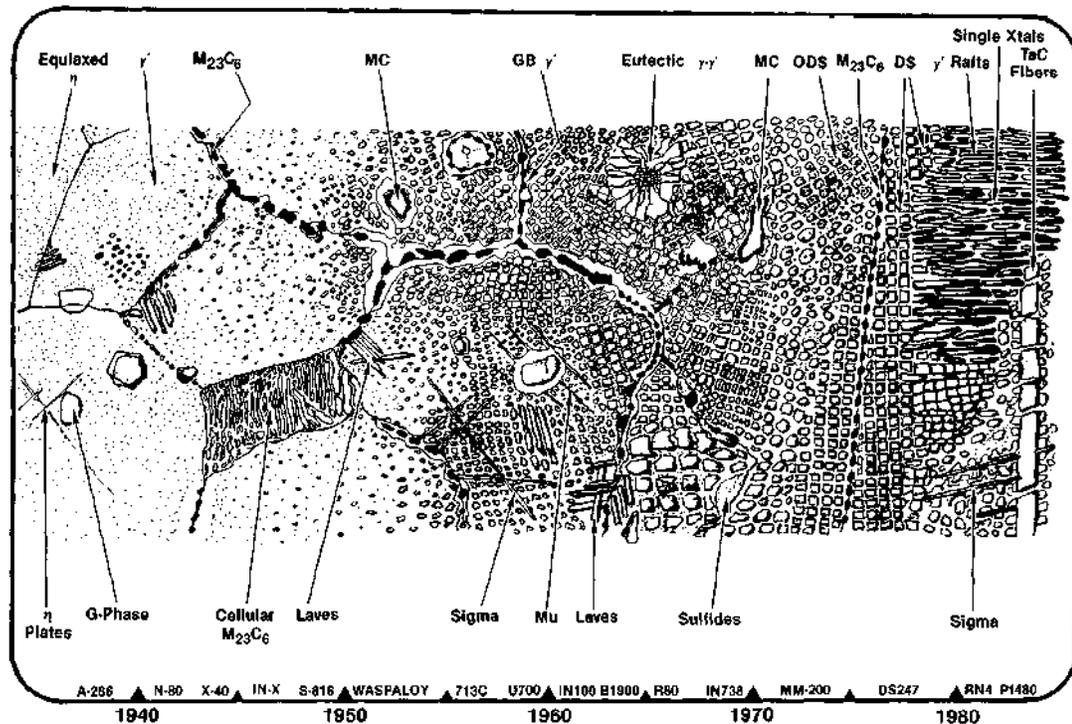


Figura 1. 4. Evolución de la microestructura de las Superaleaciones base níquel.

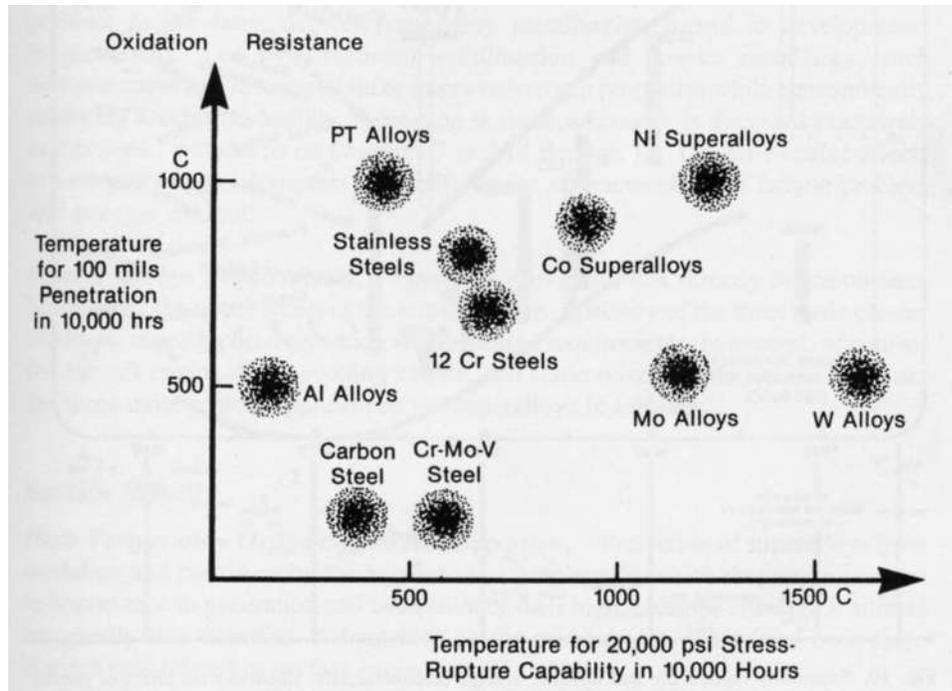
La figura 1.4 muestra la evolución de las superaleaciones base níquel desde los años 40's. Es claramente observado un constante refinamiento de la estructura en los últimos dos tercios de ese periodo de tiempo, generando así una mayor resistencia. La parte inferior de la imagen muestra las fases indeseables, que han causado fragilidad y creado problemas en las superaleaciones; mientras que la parte superior, en los últimos dos tercios, se muestran las fases que retienen la ductilidad útil.

Desde los 30's hasta los 50's se adicionaron nuevos elementos de aleación para que formaran estructuras más resistentes. En los 50's el empaquetamiento con elementos endurecedores aceleró el endurecimiento, pero también provocó problemas por la precipitación de fases frágiles como sigma y Laves. También en esa época se observaron límites de grano con carburos de gran tamaño, creando capas de enlace entre granos endurecidas por dispersión.

Los procesos de solidificación direccional en los 80's crearon estructuras de granos alineados incluso partículas como precipitados alineados en una sola dirección. Además se lograron producir superaleaciones con estructuras monocristalinas, siendo este un logro muy importante y que hasta la actualidad produce las superaleaciones más resistentes y más complejas.

### **1.3 Propiedades mecánicas**

La principal razón de la existencia de las superaleaciones es la necesaria resistencia en un rango de temperaturas que exigen los componentes de turbinas de gas. Su estructura compacta FCC tiene la capacidad de mantener una adecuada resistencia a la tensión, resistencia al creep, y a la fatiga térmica a temperaturas relativamente altas (superiores a 600 °C). La amplia solubilidad de elementos en esta estructura y sus características fisicoquímicas le permiten la precipitación de compuestos intermetálicos para generar endurecimiento.



**Figura 1. 5.** Comparación entre algunas aleaciones con respecto a su resistencia a la oxidación y su resistencia mecánica.

La figura 1.5 muestra que algunas aleaciones de metales refractarios como el W pueden presentar mayor resistencia mecánica a más altas temperaturas, pero su resistencia a la oxidación es pobre, mientras que aleaciones de platino son muy resistentes a la oxidación pero su resistencia mecánica es solo considerable a bajas temperaturas. Son las superaleaciones las que nos presentan las mejores combinaciones de estas dos propiedades que son fundamentales en el uso de las partes de turbinas.

## OBJETIVOS

Fabricación y caracterización microestructural de una superaleación base níquel con alto contenido de cromo. El análisis del efecto de elementos como C, B y Zr en la formación de microhuecos o microporosidades al final del proceso de solidificación y el efecto de Ti y C en la formación de carburos primarios.

### Objetivos particulares

- Fabricar dos aleaciones base níquel de composición nominal en porcentaje en peso (20 Cr, 13.5 Co, 5 Mo, 1.5 Al) como elementos base y con diferentes contenidos de Ti, C, Zr y B en un horno de inducción al vacío.
- Caracterizar las dos superaleaciones base níquel en condición de colada para determinar la ruta que siguió el proceso de solidificación.
- Determinar el efecto de los elementos C, Zr y B en la formación de precipitados en la última etapa de solidificación, que pueda reducir la formación de microhuecos, producto de la microcontracción que se produce en la solidificación.
- Realizar tratamientos térmicos de homogenizado y envejecido que logren encontrar la cantidad óptima de precipitados de la fase  $\gamma'$ .
- Caracterizar la superaleación después del tratamiento térmico de homogenizado que permita eliminar al máximo la presencia de fases indeseables, así como facilitar el posterior tratamiento de envejecido.
- Caracterizar la superaleación después del tratamiento térmico de envejecido para precipitar un adecuado porcentaje de precipitados  $\gamma'$  en los diferentes tiempos de envejecido.
- Determinar los cambios microestructurales que deterioran las propiedades mecánicas de la aleación por el tratamiento térmico, así como identificar el tiempo después del cual la aleación presenta sobrevejecido.
- Evaluar la resistencia al desgaste de la superaleación por deslizamiento bajo la configuración bloque sobre anillo giratorio en todas las condiciones de tratamiento térmico.
- Determinar que condición de tratamiento térmico es el que presenta mayor resistencia al desgaste por deslizamiento.

- Determinar los mecanismos de desgaste que se presentan al utilizar dos diferentes cargas (25 y 78 N).

## JUSTIFICACIÓN

La industria aeroespacial, automotriz e industria de generación de energía demandan cada vez materiales más resistentes y con mejores propiedades térmicas y mecánicas, debidos a que una falla en un material en funcionamiento esta relacionad con grandes pérdidas monetarias y pérdidas humanas. Los materiales utilizados en turbinas de disco, tienen que ser materiales con características bien específicas ya que una falla de una turbina de disco podría causar el colapso de la carcasa del motor por el desprendimiento de grandes fragmentos y pérdida total del equipo utilizado. Un evento de esta naturaleza representa un peligro mortal para el equipo de trabajo y las personas encargadas de manipularlo o incluso pasajeros en el sector de aeronáutica. Por lo tanto, es esencial realizar investigación para poder comprender la relación directa de composición química, microestructura y relacionarlas con las propiedades mecánicas y ejecución de tratamientos térmicos a las superaleaciones utilizadas en el empleo de discos en turbinas [9, 10].

En el presente trabajo de investigación, se han fabricado dos aleaciones base níquel, con composiciones diferentes de titanio, aluminio, hierro, carbono y boro, básicamente. El objetivo fundamental es realizar un estudio general de las dos aleaciones y discutir el efecto que estos diferentes elementos causan en el microestructura del material desde el proceso de solidificación. Es bien sabido, que estos elementos presentan comportamientos segregantes diferentes, por lo que de una manera u otra, definen la microestructura final o la presencia de ciertas fases en las regiones interdendríticas o de alta segregación.

El comportamiento segregante de dichos elementos implica el diseño de los posteriores tratamientos térmicos con el objetivo de optimizar la estructura que genere las mejores propiedades mecánicas. Así que un reto del presente trabajo será encontrar o diseñar el tratamiento de envejecido que nos proporcione las propiedades más altas de resistencia al desgaste por deslizamiento de la aleación.

## HIPÓTESIS

Es conocido que las superaleaciones se utilizan para aplicaciones de alta resistencia a alta temperatura debido su buena resistencia al creep y resistencia a la fractura. Las propiedades mecánicas dependen de las características microestructurales de la aleación, como el porcentaje de precipitados  $\gamma'$ , su tamaño y distribución. Por estas razones es de vital importancia reforzar la microestructura para poder mejorar la resistencia mecánica. La adición de titanio favorecerá la formación de la fase  $\gamma'$  durante el tratamiento de envejecido, así como la formación de carburos primarios que favorecerán la resistencia al desgaste. Por otro lado, se sabe que el boro y carbono, así como el zirconio son elementos que segregan en la última etapa de la solidificación y forman precipitados como boruros y carburos en límites de grano, la formación de estas partículas en la última etapa de solidificación compensará la microcontracción y reducirá el volumen de microporosidades en la aleación.

## CAPÍTULO 2.

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Las superaleaciones fueron creadas a partir de la aleación Ni-Cr debido a la necesidad de encontrar materiales que pudieran trabajar a temperaturas superiores a los 550 °C. Su primera aparición data en los años 1930's, en el comienzo de la segunda guerra mundial. En aquel entonces era necesario utilizar materiales capaces de soportar altas temperaturas, generadas en las turbinas de los aviones utilizados en aquella época. En diferentes trabajos de investigación, pero simultáneamente Bedford, Pilling y Merica [11], adicionaron pequeñas cantidades de Ti y Al a la aleación 80-20 de Ni-Cr, logrando una aleación con mejores propiedades para trabajar a altas temperaturas. Desde entonces y a la actualidad se ha trabajado para obtener aleaciones con mejores propiedades para satisfacer las necesidades del mundo actual. Las superaleaciones se pueden clasificar en superaleaciones base hierro, cobalto y níquel, siendo estas últimas las más utilizadas. Fueron designadas con el nombre de superaleaciones a causa del gran número de elementos de aleación en su composición y de sus excelentes propiedades. Las superaleaciones base níquel son materiales que pueden ser usados a temperaturas superiores a 540°C [12]. Estas aleaciones son capaces de operar de forma satisfactoria bajo carga a temperatura muy cerca de su punto de fusión (del orden del 85%).

Hoy en día, la energía geotérmica es considerada como una de las mejores alternativas para obtener energía limpias, como una de las fuentes de energía para la protección del medio ambiente ya que emite menor cantidad de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en comparación con los combustibles fósiles convencionales [4]. Muchos países que tienen campos geotérmicos, actualmente están poniendo especial atención en la explotación de este tipo de energía, con el objetivo de reducir al máximo la producción de agentes contaminantes. Nomoto y colaboradores [5], mencionan que las plantas de energía con alta eficiencia térmica, son esenciales e indispensables para disminuir el impacto ambiental y con el fin de lograr este objetivo, es fundamental mejorar las condiciones de producción de energía con vapor. Nomoto menciona que las temperaturas utilizadas en Japón, en la producción de energía mediante vapor se encuentran en un rango de 593 a 610 °C. Las tendencias de esta industria es elevar cada vez más las temperaturas, para hacer al proceso más eficiente. Viswanathan y Bakker [6] mencionan que en la mayoría de las plantas de energía con el uso de hidrocarburos alcanzaran temperaturas de vapor de 700°C. El uso de condiciones de

temperatura de vapor más altas implica un desarrollo tecnológico en todos los aspectos. Nomoto y colaboradores [5], enfatizan que una de las áreas de mayor interés es el desarrollo de nuevos materiales que cumplan con las exigencias de la dicho avance. De la misma forma, el diseño de sistemas de enfriamiento, innovación en redireccionar el vapor para lograr temperaturas más altas y el diseño de carcasas más resistentes juegan un papel importante para lograr este avance. También sugieren que, además de la investigación y desarrollo, la acumulación de los resultados de operación es de importancia para lograr un avance en el diseño de turbinas. Además, Viswanathan y Bakker [6] destacan que la principal tecnología que puede permite el desarrollo, es utilizar este tipo de materiales capaces de operar bajo altas tensiones a temperaturas cada vez mayores. Por otra parte, Rösler y colaboradores [7] así como Yamamoto y colaboradores [8] afirmar que es necesario el desarrollo de una nueva generación de turbina de vapor, capaces de trabajar satisfactoriamente en plantas avanzadas, que utilizan carbón como aporte calorífico y que operan por encima de los 700°C y con una eficiencia termodinámica de aproximadamente 55%. Mencionan, que es necesaria la sustitución de piezas de aceros por superaleaciones base níquel. Aunque la mayoría de las partes de turbinas de vapor utilizadas en generación de energías están hechas de diferentes tipos de aceros inoxidables debido razones económicas, la necesidad de mejores materiales está aumentando el uso de aleaciones base níquel para aumentar la eficiencia térmica y su vida útil.

## **2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS SUPERALEACIONES.**

Las superaleaciones se clasifican de acuerdo al elemento que se encuentra en mayor contenido en su composición de los tres principales metales base (níquel, cobalto y níquel-hierro). Todas las familias de superaleaciones tienen una microestructura en común, una estructura compuesta de una matriz, con una segunda fase que precipita en ella. Las superaleaciones base Ni tienen una matriz gama ( $\gamma$ ) de estructura cristalina cubica centrada en las caras (fcc) y además, presentan una estructura muy estable ya que la matriz no cambia de estructura cristalina al aumentar la temperatura. Las superaleaciones base cobalto tienen una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), pero transforma a fcc a 417°C. Por otro lados se encuentran las superaleaciones base hierro, las cuales presentan una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (bcc), pero al someterse a una aumento de temperatura transforman a fcc a 912 °C. Las superaleaciones base hierro y cobalto son estabilizadas con la adiciones de níquel para retener la estructura fcc y puedan ser utilizadas en turbinas de gas[16].

### **2.1.1 Superaleaciones base níquel-hierro.**

Las superaleaciones base níquel-hierro son caracterizadas por tener una alta dureza y ductilidad por lo que son usadas en muchas aplicaciones donde requiere de la combinación de estas dos propiedades, como es el caso de las turbinas de disco. Las aleaciones níquel-hierro son utilizadas únicamente en condiciones de forja, debido a su forma de manufactura con una amplia variedad de mecanismos para controlar el tamaño de grano y morfología. Se considera que las superaleaciones base níquel-hierro son de bajo costo por las cantidades de hierro adicionadas [16].

Las superaleaciones base níquel-hierro se clasifican en tres grupos. La primera de ellas se conocen como aleaciones endurecidas por precipitación, donde las fases  $\gamma'$ - Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) y/o  $\gamma''$  (Ni<sub>3</sub>Nb) precipitan en la matriz  $\gamma$  fcc. El segundo grupo es conocido como bajo coeficiente de expansión térmico (CTE) y el tercer grupo de superaleaciones base níquel-hierro son la modificación de aceros inoxidables, primeramente son fortalecidos por solución sólida, endurecidos por pequeñas cantidades de carburos precipitados.

### **2.1.2 Superaleaciones base cobalto**

Las superaleaciones base cobalto son endurecidas por solución sólida por elementos de aleación, además de que endurecen debido a la precipitación de carburos, los cuales inhiben el deslizamiento en límites de grano. A diferencia de las superaleaciones base níquel-hierro y base níquel, no se ha encontrado una fase intermetálica que fortalezca las superaleaciones base cobalto como las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  que mejoran las propiedades de otras superaleaciones. La fase gamma es inestable a altas temperaturas en las aleaciones base cobalto.

### **2.1.3 Superaleaciones base níquel.**

Las superaleaciones base níquel son aleaciones de alta temperatura y son básicamente de tres tipos: fortalecimiento por solución sólida, endurecible por precipitación y fortalecimiento por dispersión de óxidos (ODS). Las aleaciones que se endurecen por solución sólida contienen pequeñas cantidades de aluminio, titanio y niobio. Estos elementos forman precipitados coherente a la matriz que mejoran las propiedades mecánicas.[12].

## 2.2 SUPERALEACIONES BASE NÍQUEL.

Las principales aplicaciones de las superaleaciones base Ni es en secciones de turbinas de gas, reactores nucleares, componentes de cohetes, hornos industriales, equipos petroquímicos, equipos de transformación de petróleo, turbocargadores de automóviles y aplicaciones biomédicas [16-19]. A medida que avanza la primera década del siglo XXI, las superaleaciones parecen seguras y muy eficaces. Se sigue innovando aunque, los avances en la química de la aleación no son tan fáciles de conseguir. No obstante se han modificado los procesos de solidificación de las aleaciones persiguiendo una mejora en las propiedades mecánicas, logrando aleaciones con estructuras direccionales y monocristalinas. Incluso se ha optado por mejorar algunos aspectos como la modificación de la superficie, mediante la aplicación de recubrimientos con materiales cerámicos [20].

Las superaleaciones base de níquel normalmente constituyen el 40-50% en peso total de un motor de avión y los lugares preferentes donde se utilizan es en secciones de cámaras de combustión y turbina del motor. Los alabes de las turbinas, requieren una excelente resistencia a la fluencia o creep. Estos materiales son fabricados por diversos procedimientos de colada muy complejos, lo que implica un control muy estricto en la forma de solidificación, específicamente en el enfriamiento para controlar la estructura final de la aleación. Tales componentes pueden contener granos equiaxiales o granos columnares, o pueden ser aleaciones monocristalinas [19].

Cuando se requiere una significativa resistencia bajo carga, o también llamada resistencia a la fatiga y/o fluencia lenta, las superaleaciones base níquel se han convertido en los materiales más utilizados para aplicaciones de alta temperatura. Particularmente cuando las temperaturas de funcionamiento son aproximadamente 800 °C. Este es el caso de las turbinas de gas utilizadas para la propulsión a chorro, por ejemplo, los motores de 100 000 lb utilizados por Rolls-Royce. También se suelen emplear en motores más pequeños de 1000 lb como los utilizados por helicópteros. Las turbinas de gas se utilizan también para la generación de electricidad, por ejemplo, una planta industrial que funciona con gas de 250 MW que puede generar suficiente energía para satisfacer una ciudad de un millón de personas [21], figura 2.1.



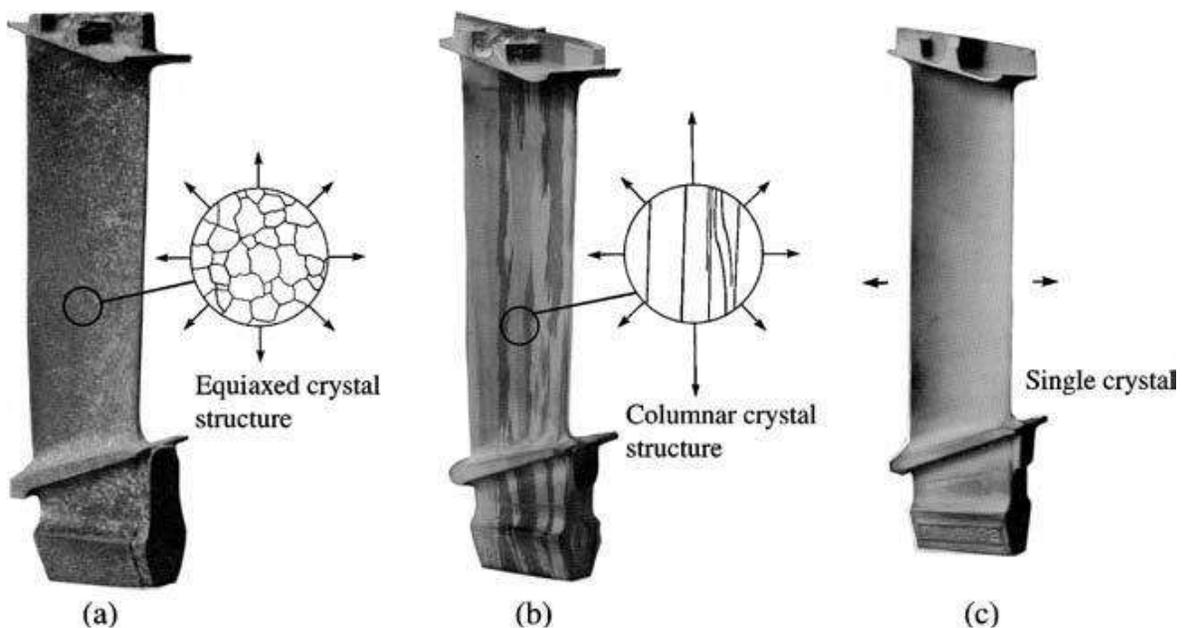
**Figura 2. 1.** Turbomaquinaria de motor de turbina de gas de Siemens Westinghouse W501F, utilizado para la generación de electricidad [21].

Incluso se podrían comparar las superaleaciones base níquel con algunos otros materiales resistentes a altas temperatura y se observa que las superaleaciones base níquel presentan una excelente resistencia al medio ambiente corrosivo y resistencia a la fluencia lenta [16]. Algunos cerámicos presentan una excelente resistencia a la oxidación, pero carecen de una resistencia a la fractura, por lo que no es viable que puedan sustituir a una superaleación base níquel. Algunas aleaciones metálicas son buenos refractarios debido a su alto punto de fusión, pero por otra parte, su resistencia a la oxidación es baja. Las superaleaciones base níquel tiene una excelente resistencia a la oxidación como buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, por lo que las pone por encima de algunas otras aleaciones.

### **2.2.1 Desarrollo de las superaleaciones base níquel.**

Históricamente las superaleaciones se encuentran presentes desde hace 6 décadas aproximadamente, las cuales se han estado innovando y actualizando hasta la fecha. Durante este tiempo, se ha trabajado fuertemente en el desarrollo desde la primera superaleación (Nimonic en 1941), de la cual se logró un alto desempeño en los álabes de turbinas, mejorando considerablemente. La implementación de hornos de inducción al vacío en la fusión de las

aleaciones se introdujo en la década de 1950, con lo que se logró obtener aleaciones muy limpias y de alta calidad mejorado dramáticamente. En segundo lugar, se utilizaron mejores métodos de fundición, y más tarde la introducción de procesamiento por solidificación direccional, permitieron mejoras significativas en el procesamiento de aleaciones; gracias a las microestructuras columnares que se produjeron, en las que los límites de grano transversales estaban ausentes (figura 2.2). Al observar que las aleaciones solidificadas direccionalmente tenían mejores propiedades mecánicas, se optó por eliminar los límites de grano por completo, de tal manera que se produjeron superaleaciones monocristalinas. Esto permitió la eliminación de límites de grano y de elementos que fortalecen los límites de grano como boro y carbono que tradicionalmente habían sido añadidos; esto permitió mejorar los tratamientos térmicos, para reducir microsegregación y contenido eutéctico inducido por colada, evitando fusión incipiente durante el tratamiento térmico[21].



**Figura 2. 2**Alabes de turbina (a) estructura equiaxial; (b)estructura columnar; (c) monocristal [21].

Estos avances han permitido una gran variedad de superaleaciones producidas por los diferentes métodos anteriormente mencionados. La clase más importante de superaleaciones son las base níquel. Estas superaleaciones son reforzadas por precipitados en la fase matriz FCC, aleaciones como Waspaloy o Undimet 700, Hasteloy X, MA754, Ma6000, etc., por mencionar algunas. Cada

una de estas aleaciones tiene propiedades distintas. En la figura 2.3 se muestran algunas superaleaciones base níquel y se muestra como algunas pueden operar a mayores temperaturas.

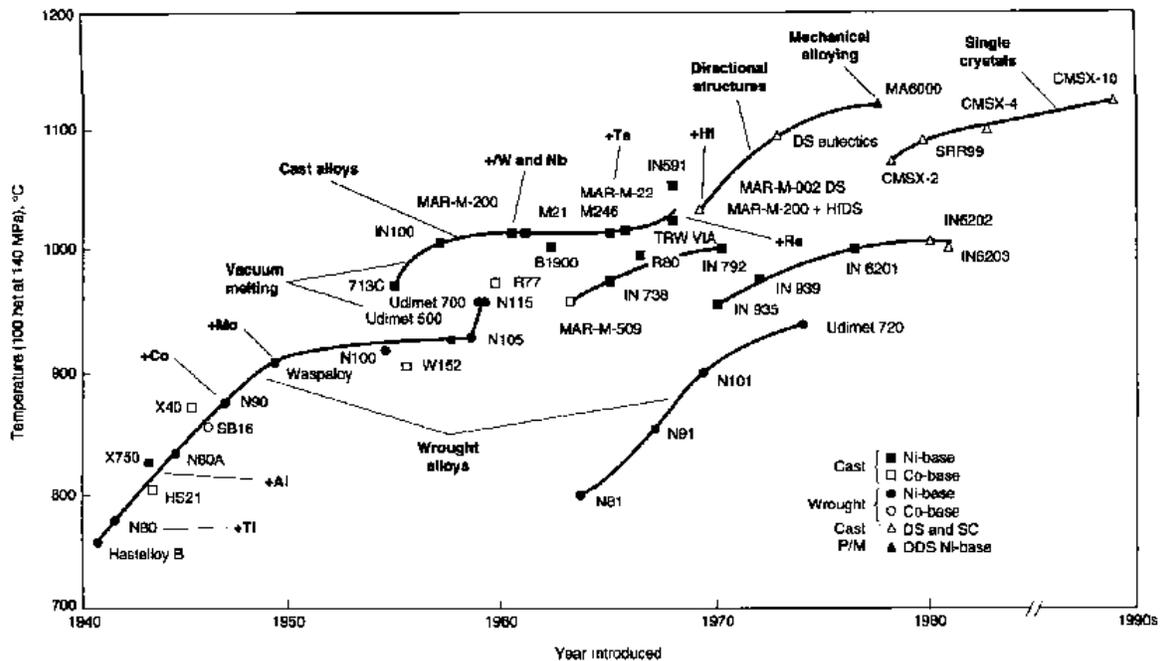


Figura 2. 3. Diferentes tipos de superaleaciones.

### 2.2.2 Microestructura de las superaleaciones base níquel.

La microestructura en las superaleaciones base níquel están constituidas principalmente por una matriz cubica centrada en las caras  $\gamma$  además de precipitados coherentes y ordenados, que ejercen el principal efecto endurecedor. Los precipitados que actúan como refuerzo de la matriz y endurecen la superaleación son llamados precipitados de gama prima ( $\gamma'$ ) y posee una red cúbica centrada en las caras en la cual los átomos de níquel ocupan los centros de las caras, mientras que los átomos de aluminio se sitúan en los vértices de la red. Por tanto, su relación estequiométrica es  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , observándose tan sólo ligeras variaciones respecto a la misma. En las aleaciones comerciales, el titanio puede sustituir parcialmente al aluminio en los vértices de la red, de la misma forma, algunos otros elementos de aleación pueden reemplazar a algunos átomos de níquel en los centros de las caras. Esto supone que la naturaleza de las partículas es más compleja en estos casos. Además de la fase  $\gamma'$  se pueden precipitar fases como  $\gamma''$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ ,  $\delta$ ,  $\eta$  y algunos carburos de diferentes estequiometrias (Tabla 2.1). El estudio de estas fases es fundamental para la determinación de las características requeridas en la aplicación de las superaleaciones base níquel. La precipitación de estas fases dependerá de la composición química de las aleaciones.

**Tabla 2. 1** Fases que componen la microestructura de las superaleaciones [16].

FASE	ESTRUCTURA CRISTALINA	PARAMETRO DE RED (nm)	FORMULA
$\gamma$	fcc	Depende del metal base	.....
$\gamma'$	fcc (L1 <sub>2</sub> )	0.3561 para Ni <sub>3</sub> Al 0.3568 para Ni <sub>3</sub> (Al <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )	Ni <sub>3</sub> Al Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)
$\eta$	hcp (D0 <sub>24</sub> )	a <sub>0</sub> = 0.5093 c <sub>0</sub> =0.8276	Ni <sub>3</sub> Ti (sin solubilidad para otro elemento)
$\gamma''$	bcc (D0 <sub>22</sub> )	a <sub>0</sub> = 0.3624 c <sub>0</sub> =0.7406	Ni <sub>3</sub> Nb
$\delta$	Ortorr3mbica (Cu <sub>3</sub> Ti)	a <sub>0</sub> = 0.3624-0.511 b <sub>0</sub> =0.421-0.4251 c <sub>0</sub> =0.452-0.4556	Ni <sub>3</sub> Nb
MC	c3bica	a <sub>0</sub> = 0.430-0.470	TiC, NbC, HfC.
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	fcc	a <sub>0</sub> = 1.050-1.070 (varia con la composici3n)	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (Cr, Fe, W, Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Hexagonal	a <sub>0</sub> = 1.398 c <sub>0</sub> =0.4523	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Tetragonal	a <sub>0</sub> = 0.560-0.620 c <sub>0</sub> =0.300-0.330	Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub> V <sub>2</sub> B <sub>2</sub>

			Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> (Mo, Ti, Cr, Ni, Fe <sub>3</sub> B <sub>2</sub> ) Mo <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub>
MN	cúbica	a <sub>0</sub> =0.4240	TiN (Ti, Ni, Zr)N (Ti, Ni, Zr)(C,N) ZrN NbN
μ	Romboédrica	a <sub>0</sub> =0.475 c <sub>0</sub> = 2.577	Co <sub>2</sub> W <sub>6</sub> (Fe, Co) <sub>2</sub> (Mo, W) <sub>6</sub>
Laves	Hexagonal	a <sub>0</sub> =0.475-0.495 c <sub>0</sub> =0.770-0.815	Fe <sub>2</sub> Nb, Fe <sub>2</sub> Ti, Fe <sub>2</sub> Mo, Fe <sub>2</sub> Ta.

La composición química de cada superaleación va a definir los precipitados que se formen en la aleación. Es de vital importancia controlar los precipitados que se forman dependiendo de las necesidades de cada aplicación ya que algunos precipitados son perjudiciales a las propiedades mecánicas de la aleación.

#### 2.2.2.1. Fase matriz

La fase  $\gamma$  (fcc) es la estructura ideal para las aleaciones que trabajan a altas temperaturas. Se debe a que la estructura fcc provee de excelentes propiedades mecánicas (resistencia a la tensión, resistencia a la fluencia, fatiga y térmica) debido a que tiene múltiples sistemas de deslizamiento, presenta una baja difusividad a altas temperaturas. También la estructura  $\gamma$  (fcc) tiene una amplia solubilidad de elementos secundarios que le permiten precipitar compuestos intermetálicos, como las fases  $\gamma'$  y  $\gamma''$  para su fortalecimiento y permite la disolución de elementos refractarios con alto punto de fusión [16].

### 2.2.2.2 La fase gamma prima $\gamma'$

La fase gamma prima es un precipitado coherente a la matriz, esta fase se caracteriza por endurecer a la fase matriz, gracias a los precipitados intermetálicos que contiene. La fase precipitada coherente es cúbica centrada en las caras  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). La composición química de esta fase puede ser:  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  o  $\text{Ni}_3(\text{Al Ti})$  debido a sus contenidos de titanio y aluminio.

Aunque los elementos Ni y Al poseen la misma estructura cristalina y podría presentarse la solubilidad sólida mutua o completa, el sistema binario de Ni-Al exhibe un número de fases sólidas distintas de la estructura cristalina fcc como el diagrama de fases confirma, figura 2.4. La aleación binaria Ni-Al posee las siguientes características: 1) Un grado significativo de direccionalidad, unión covalente de tal manera que existen relaciones estequiométricas precisas entre el número de átomos del Ni y Al en cada celda unitaria; 2) Estructuras cristalina en la que se pueden encontrar presencia como Ni-Ni o Al-Al en lugar de encontrar Ni-Al.

La fase precipitada es del tipo  $\text{A}_3\text{B}$ , donde "A" está compuesto por elementos, tales como Ni, Co y Fe y la "B" de elementos, tales como Al, Ti o Nb. En las superaleaciones Base-níquel, típicamente la fase  $\gamma'$  es  $\text{Ni}_3(\text{Al Ti})$ . Pero si el Cobalto es agregado, puede sustituir al níquel de la siguiente forma:  $(\text{Ni Co})_3(\text{Al Ti})$ . Sin embargo, es de gran importancia la fase gamma prima ( $\gamma'$ ),  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , sobre todo en vista de la función que desempeña en conferir resistencia a las superaleaciones. Se muestra la estructura cristalina  $\text{L}_{12}$  (Figura 2.5), con átomos de Al en las esquinas de cubo y los átomos de Ni en los centros de las caras.

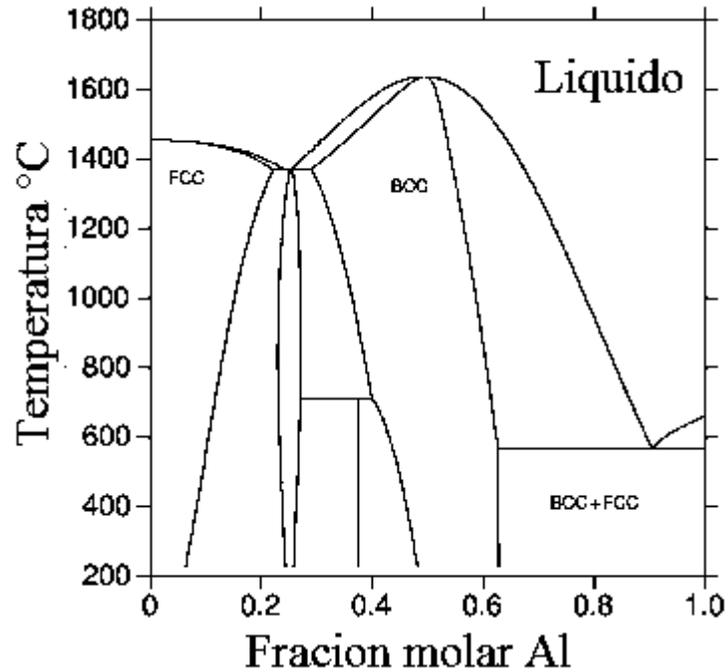


Figura 2. 4. Diagrama de fases Ni-Al.

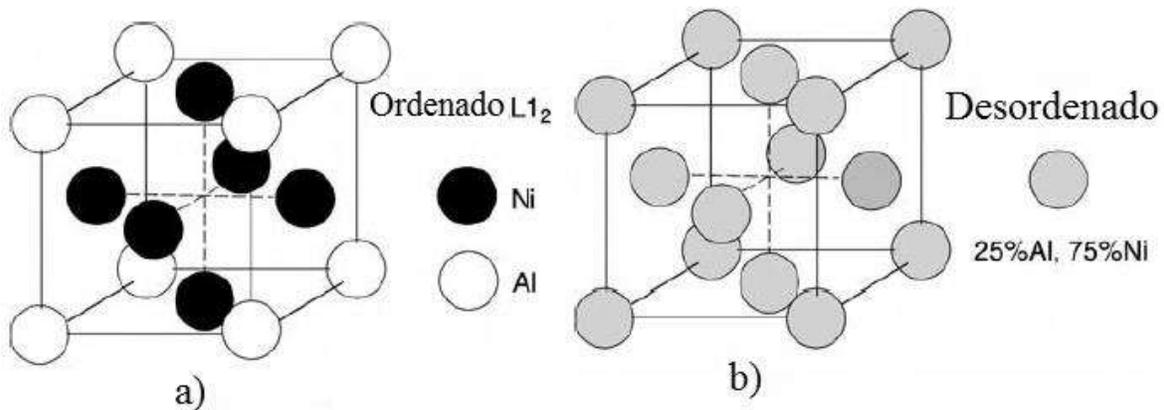
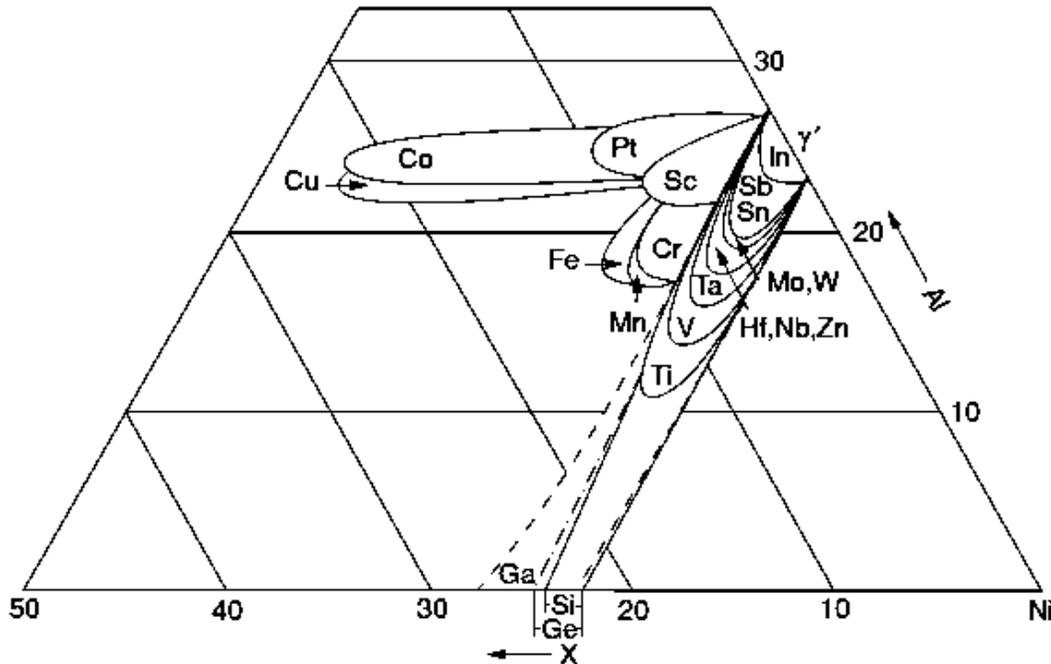


Figura 2. 5. Arreglos de átomos de Ni y Al de la fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  a) ordenada y (b) desordenada.

Es interesante examinar los diversos elementos que pueden formar una estructura cristalina ordenada de la fase  $\gamma'$ . Es necesario primero considerar los diagramas de fase ternarios de Ni-Al-X, donde X puede ser Co, Cr, Mo, W, etc. En cada caso, el campo de la fase  $\gamma'$  se extiende en una dirección que depende de la solubilidad de X en la fase  $\gamma'$  [22] ( Figura 2.6). Elementos como Co y Pt promueven el campos de fase  $\gamma'$  que son paralelas al eje Ni-X en la sección del diagrama, lo que implica una fracción constante de Al y la sustitución de Ni en la primera de las dos subredes

es preferible. Elementos tales como Ti y Ta promueven campos paralelos al eje de Al-X, y por lo tanto que sustituyen Al en la segunda subred. Sólo en raras ocasiones, se ha observado que para Cr, Fe y Mn, es un comportamiento mixto. El comportamiento del elemento X a este respecto depende fuertemente de su tamaño relativo a Ni y Al.



**Figura 2. 6.** Diagrama de fase ternario Ni-Al-X [22], que ilustra el efecto de X en la extensión del campo de fase de  $\gamma'$ .

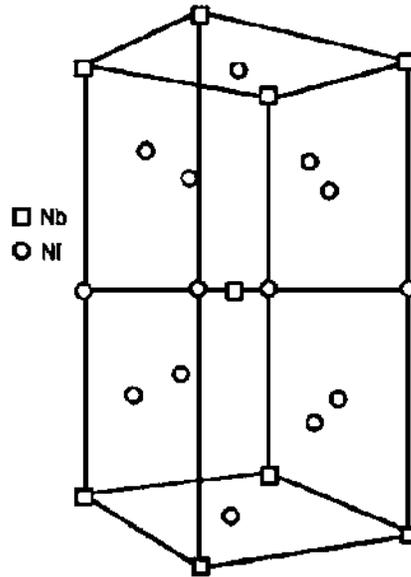
### 2.2.3. Otras fases que precipitan en superaleaciones base níquel.

En las aleaciones binarias Ni-Al, la microestructura se compone principalmente de dos fases  $\gamma$ , y  $\gamma'$ . Con la adición de elementos de aleación se precipitan fases diferentes y dependerán directamente de la composición química de cada superaleación.

#### 2.2.3.1. Fase gamma doble prima $\gamma''$ .

En superaleaciones de níquel-hierro tales como IN718 y IN706, que contienen cantidades de niobio, el fortalecimiento principal no se debe al precipitado de  $\gamma'$ , sino a un precipitado de una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT), llamada fase gamma doble prima, o por otros autores gama biprima. Este compuesto muestra la estructura cristalina  $D0_{22}$  y una composición base Ni-Nb de estequiometría  $Ni_3Nb$ . Se puede observar una similitud de acomodo de los átomos en la celda cristalina con la estructura cristalina  $\gamma'$  ( $L1_2$ ), de hecho, el parámetro (c) es más o menos

el doble de la celda cristalina de la fase  $\gamma'$  (figura 1.12). Debido a esta similitud con  $\gamma'$ , se le da el nombre de  $\gamma''$ . La fase  $\gamma''$  muestra una morfología en forma de disco, con un espesor muy pequeño del orden de 10 nm y el diámetro de aproximadamente 50 nm. Las partículas por lo general se encuentran de forma coherente con la matriz.



**Figura 2. 7.** La celda unitaria de la  $\gamma''$  precipitada que se encuentra en superaleaciones de hierro-níquel tales como IN718 y IN706.

### 2.2.3.2. Fase TCP

Superaleaciones con cantidades excesivas de Cr, Mo y Re promueven la precipitación de fases intermetálicas que son ricas en estos elementos [23]. Las fases que forman estos elementos tienen una alta y uniforme densidad de empaquetamiento de átomos, un grado no-metálico, una unión direccional y presentan estructuras cristalinas complejas. Estas fases son conocidas como TCP por sus siglas en inglés (*topologically close-packed*). En términos generales, las fases TCP tienen la fórmula química  $A_xB_y$ , donde A y B son metales de transición, para A se ubica a un lado de la columna de grupo VIIB definido por Mn, Tc y Re y B [24]. La fase  $\mu$  está basada en la estequiometría  $A_6B_7$  y tiene una celda romboédrica que contiene 13 átomos; ejemplos incluyen  $W_6Co_7$  y  $Mo_6Co_7$ . La fase  $\sigma$  se basa en la estequiometría  $A_2B$  y tiene una celda tetragonal que contiene 30 átomos; ejemplos incluyen  $Cr_2Ru$ ,  $B_{61}Co_{39}$  y  $Re_{67}Mo_{33}$ . La fase P, por ejemplo,  $Cr_{18}Mo_{42}Ni_{40}$  su estructura es ortorrómbica, y contiene 56 átomos por celda. Por último, la fase R, por ejemplo,  $Fe_{52}Mn_{16}Mo_{32}$ , tiene una célula que contiene 53 átomos en su estructura romboédrica.

### 2.2.3.3. Carburos y boruros.

En la superaleaciones base níquel se pueden precipitar carburo y boruros, el tipo de precipitado dependerá de la composición de la aleación y las condiciones por las cuales es procesada. Algunos de los carburos y boruros más representativos son MC,  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  y  $M_3B_2$ , donde M representa un átomo de metal, tal como Cr, Mo, Ti, Ta o Hf. En muchas superaleaciones el carburo de MC, que es generalmente rica en Ti, Ta y / o Hf ya que estos son fuertes formadores de carburos que precipitan a altas temperaturas en el estado líquido. Por consiguiente, el carburo se encuentra a menudo en las regiones interdendríticas y ninguna relación de orientación con la matriz. Se pueden encontrar diferentes morfologías en los precipitados de carburos y boruros, por ejemplo, globular, bloques y guión [25].

Los carburos y boruros pueden comportarse de manera benéfica como dañina, lo que ha causado gran controversia, pero ahora se acepta que las propiedades de fluencia a alta temperatura de las superaleaciones se mejoran en muchas circunstancias, con la presencia de estas partículas. Esto es principalmente debido a la ubicación preferida de carbono, boro, al formarse los carburos y boruros en la límites de grano de la fase  $\gamma'$ , lo cual produce un aumento en la resistencia a la fractura a través de la inhibición de deslizamiento en límite de grano. Por lo tanto, carbono y boro se adicionan a las superaleaciones como reforzadores de límite de grano. Esto explica por qué los niveles de carbono y boro son generalmente más altos en aleaciones policristalinas y columnares que en las superaleaciones de un solo cristal.

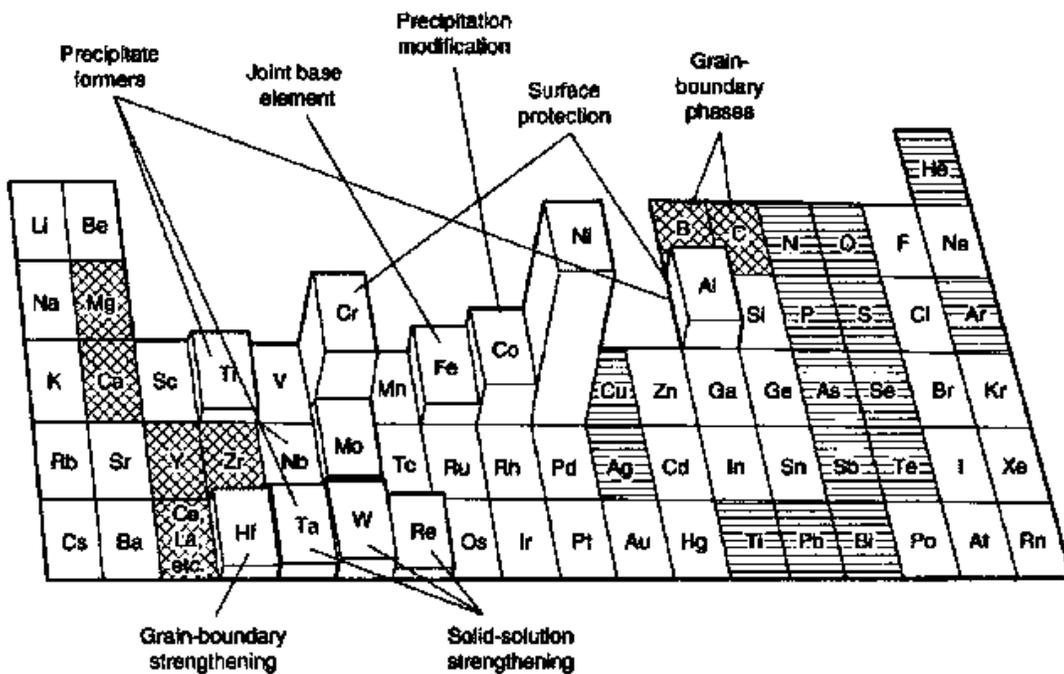
## 2.3 Efecto de la composición química en superaleaciones

Como se mencionó anteriormente las superaleaciones tienen una gran cantidad de elementos de aleación y cada uno de ellos contribuye de maneras diferentes a las propiedades mecánicas. Los elementos de aleación se pueden clasificar como formadores de solución sólida, de precipitados, de carburos y estabilizadores de superficie [15]. Los elementos que se consideran formadores de la fase gama  $\gamma$  son los del Grupo V, VI, VII y elementos tales como Co, Cr, Mo, W, Fe. Los diámetros atómicos en estas aleaciones son sólo 13.3% diferentes que las de Ni (el elemento de la matriz). Los elementos formadores de la fase gamma prima  $\gamma'$ , son de los grupos III, IV, V y los elementos principales son Al, Ti, Nb, Ta, Hf y la diferencia en diámetros atómicos con el Ni es de 6.18%.

Los elementos que son fuertes formadores de carburos son: Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ti.

Los elementos que conforman los límites de grano son B, C, y Zr. Sus diámetros atómicos son 21-27% diferentes que las de Ni [20].

En la figura 2.8 se muestra una parte de la tabla periódica, la cual nos indica el comportamiento de los elementos al adicionarse a una superaleación. Las principales propiedades mecánicas que se modifican son estabilidad de superficie, límite elástico, dureza, ductilidad, resistencia a la fatiga y al creep. Por lo tanto, es posible lograr una mejora en las propiedades mecánicas realizando modificaciones en la composición química de la aleación y variando su microestructura, logrando diferentes relaciones de  $\gamma/\gamma'$ , volumen de  $\gamma'$ , tasas de difusión, energía en límites de grano [16].



**Figura 2. 8.** Elementos de aleación en las superaleaciones base níquel [16].

### 2.3.1 Formadores de solución sólida

La principal función de los elementos formadores de solución sólida es fortalecer la matriz, estos elementos se integran a la matriz gama  $\gamma$ , fortaleciéndola por sustitución de átomos en la estructura, lo cual resulta muy importante en el endurecimiento por solubilidad sólida y mejora sus propiedades mecánicas como límite elástico y comportamiento al creep de la matriz.

Varios elementos tienen solubilidad en el níquel, ésta es función de factor de tamaño del diámetro del elemento y está definido por:

$$dNi \left[ 100 \frac{(di - dNi)}{dNi} \right] \quad \text{Ec 2.1}$$

De un elemento  $i$ , con diámetro  $di$ , contra su número atómico. En el tamaño es función de la expresión del factor  $dNi$  el cual es el diámetro atómico del níquel Ec 2.1. Por lo tanto, los elementos como berilio y titanio de los grupos IIA y IVA, todos los elementos de los grupos VA a VIIIA y los elementos como cobre, oro, zinc, aluminio, galio, silicio, germanio, estaño, arsénico y antimonio de los grupos IB a VB pueden tener solubilidad en níquel. El indio parece ser la única excepción. Su solubilidad en níquel es cercas del 15%, aunque la función del factor de tamaño.

Los elementos que forman la solución sólida aumentan la resistencia de la aleación mediante el aumento de principalmente la resistencia al movimiento de dislocaciones. Esta resistencia surge de distorsiones y cambios en la red debido a átomos de soluto, lo cual dificulta el deslizamiento de las dislocaciones en soluciones sólidas donde la energía media se ha reducido como resultado de la aleación. La distorsión media de la red se debe a la diferencia de tamaño atómico entre el níquel y el soluto.

Los tres parámetros importantes que mejoran resistencia al creep de los metales son baja difusividad, baja energía por falla de apilamiento y alto módulo de elasticidad [26]. El aumento de la temperatura de fusión del soluto, produce menor difusividad en la aleación. Los solutos de alto punto de fusión son preferibles para una mejor resistencia a la fluencia (creep). Como se ha señalado anteriormente, la disminución de la energía por falla de apilamiento se relaciona con la posición del soluto. Los solutos, sin embargo, pueden aumentar o disminuir el módulo elástico [15]. Los elementos de tungsteno, molibdeno y titanio tienen altos puntos de fusión y altos coeficientes de endurecimiento. Son, por lo tanto, formadores de solución sólida más adecuadas, aunque su solubilidad en níquel no es muy alta. Otros elementos tales como tántalo, niobio, vanadio, renio y tecnecio tienen alto punto de fusión, tienen grandes diámetros atómicos y son de grupos muy separados de la de níquel. También deben ser buenos formadores de solución sólida. Sin embargo, los coeficientes de endurecimiento por solución solida de estos elementos no están disponibles. El coeficiente de endurecimiento del elemento cromo es pequeño. Pero debido a la alta solubilidad de cromo (función del factor de tamaño 0,2) en níquel y el alto contenido de cromo en las superaleaciones, produce que la contribución de cromo al endurecimiento de solución sólida sea muy significativa. El cromo preferentemente fortalece la matriz mientras que proporciona resistencia a la oxidación [21, 27, 28]. Por ejemplo se ha estimado que en una aleación que contiene

20%Co, 10%Fe, 20%Cr, 4%Mo, 4%W, 1,5%V, 6%Al, y 1%Ti, la contribución de cromo a el endurecimiento por solución sólida es del 19%. Las contribuciones al endurecimiento por solución sólida de aluminio y titanio se pierden cuando estos elementos se eliminan de la matriz por precipitación [27].

### 2.3.2. Formadores de precipitados

Muchas de las aleaciones modernas dependen de los elementos que forman precipitados. Algunos elementos de aleación, además de fortalecerse por solución sólida, pueden fortalecerse aún más por endurecimiento por precipitación. Las precipitaciones aumentan la resistencia al movimiento de la dislocación. Se puede dar el caso de que una dislocación corte un precipitado, pero se requiere de mucha energía inducida principalmente por deformación plástica [15].

Una serie de elementos forman compuestos de tipo  $Ni_3X$ , elementos como aluminio, titanio, vanadio, niobio, tántalo, molibdeno, galio, indio, silicio, germanio y estaño forma compuestos de tipo  $Ni_3X$  que son estables hasta temperaturas relativamente altas [29]. Los compuestos se forman por reacciones peritéticas o peritectoides con excepción del compuesto  $Ni_3V$  el cual se forma de manera ordenada. Las solubilidades de estos compuestos en níquel disminuyen rápidamente con el descenso de la temperatura.

En superaleaciones policristalinas modernas base níquel, los elementos de aleación refractarios tales como W, Mo, Cr y Co proporcionan una buena resistencia en la fase matriz  $\gamma$  a través de fortalecimiento por solución sólida. Adicionalmente concentraciones de Al, Ti, Nb y Ta se utilizan para producir una fracción de volumen optimizado de la fase gamma prima  $\gamma'$  [29].

Elementos como el Ti estimulan la formación de la fase gamma prima  $\gamma'$ , actúa junto con él Al para la formación de la fase. El Ti reduce drásticamente la solubilidad del cromo y molibdeno en esta fase, pero el titanio tiene un efecto perjudicial, debido que enriquece la fase sigma  $\sigma$ , la cual es dañina para las propiedades mecánicas de la aleación.

Algunos elementos precipitan como carburos o boruros los cuales fortalecen los límites de grano, debido a que inhiben la formación de grietas a altas temperaturas.

### 2.3.3. Elementos que se encuentran en límites de grano.

Los elementos como boro, carbono, zirconio y hafnio se adicionan a las superaleaciones base níquel para fortalecer el límite de grano, retardando relativamente el movimiento entre granos. Es muy característico el uso de elementos que segregan en límites de grano. Al fortalecer los límites de grano se mejora la resistencia al creep, además de que las adiciones de estos elementos evita la aglomeración de carburos  $M_{23}C_6$  en límites de grano, y previenen microagretamiento intergranular [30].

La presencia de elementos que fortalecen límites de granos no es necesaria en aleaciones monocristalinas debido a la ausencia de límites de grano. Incluso en algunos casos la presencia de carburos o boruros son perjudiciales a las propiedades de las superaleaciones monocristalinas.

Los carburos y boruros que precipitan en las superaleaciones tienen propiedades físicas similares entre sí, pero es diferente la forma de difusión del boro y carbono. Thuvander y colaboradores [31] estudiaron una superaleación base níquel 690 (Ni-Cr-Fe) y observaron enriquecimiento de boro en los límites de grano después de un recocido, en conjunto con una distribución homogénea de carbono en la microestructura del material. Después de ser tratado térmicamente a 700 °C, observaron la formación de boruros y carburos en límites de grano.

El fenómeno “*hot cracking*” es un problema que se presenta en aleaciones solidificadas direccionalmente y el lugar característico donde se presenta es en límites de grano, por eso elementos como boro, carbono, circonio son elementos que fortalecen los límites de grano y con ello se reduce este fenómeno[32]. El hot cracking o también llamado hot tearing, es un defecto que se presenta en la última etapa de solidificación. Es la formación de una grieta por falta de metal líquido por efecto del alto arrastre de soluto en las zonas interdendríticas. Algunas veces los elementos Zr, B, C y Hf se pueden adicionar independientemente para reducir el hot tearing y se adiciona en un rango de 560 a 480 ppm. El hot tearing depende de los cambios en la fracción del líquido interdendrítico, resultado de los altos esfuerzos que se producen en el proceso de solidificación. El Zr y el B son elementos que segregan en el líquidos interdendrítico durante la solidificación [33, 34].

Además de reducir el hot tearing el Zr y B son elementos que mejoran el trabajado en caliente de algunas superaleaciones base Ni, Ni-Fe y Co. Adiciones de 15 ppm de boro mejoran la resistencia a la fractura y fragilidad de la aleación Waspaloy. Adiciones de Zr y B mejoran los niveles de

impurezas en el material, reducen los contenidos de elementos como oxígeno y azufre, ya que estos elementos se concentran en límites de grano formando películas muy frágiles.

#### *2.3.4.1. Efecto del Boro, Circonio y Carbono.*

Desde hace ya algunas décadas se ha investigado sobre el uso de pequeñas adiciones de B y Zr y se ha reportado que son benéficas en algunas propiedades mecánicas de la superaleaciones base níquel. Se ha observado que mejoran la resistencia al creep, además de que previenen la formación de cavidades y microgrietas en el límite de grano y también aumenta la resistencia a la tensión y ductilidad [35, 36].

El efecto principal del Boro y Circonio se piensa que reside en el límite de grano, debido a que los átomos de B y Zr emigran a los límites de grano, cubriendo huecos en los mismos. También se ha encontrado que eliminan la aglomeración de carburo del tipo  $M_{23}C_6$  y con ello evitan la formación de grietas en límites de grano.

El hot tearing es un agrietamiento intergranular debido a la falta de alimentación de líquido durante las etapas finales de la solidificación como consecuencia de la mala coalescencia grano dendríticas. Los factores más importantes que influyen en el hot tearing son la temperatura de vaciado, velocidad de enfriamiento, la rigidez del molde y la composición química de la aleación. Muchos estudios se han establecido para caracterizar la tendencia al hot tearing utilizando criterios independientes.

El efecto de la composición química en el hot tearing puede ser muy complicado, incluso más que la influencia de los parámetros de colada. Zhang y colaboradores [37] han demostrado que las variaciones de los contenidos de Ti y Ta afectan la tendencia al hot tearing en la superaleación IN792 a través de una variación cerca del intervalo de solidificación y el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ . Por otra parte, Zhang y Singer [38], han investigado el efecto del contenido de Zr y B en la formación de la fase eutéctica y su influencia sobre el hot tearing en la aleación IN792. J. Zhang, y Singer [39] en otra investigación modificaron la composición química de las aleaciones IN792 y CM247LC adicionando Ti y Hf en diferentes concentraciones y variaron las velocidades de enfriamiento. Ellos concluyeron que el Hf y Ti son elementos que segregan fuertemente en la interface sólido líquido. Por lo tanto la segregación de estos elementos tiene un efecto sobre el fenómeno de hot tearing durante la solidificación de estas aleaciones.

Con el fin de mejorar la superaleaciones base níquel se adiciona una alta cantidad de elementos refractarios como W, Mo, Re, etc. pero la alta adición de estos elementos causa una alta orientaciones de cristales y más defectos cristalinos [40]. Con el fin de reducir la formación de defectos del tipo “*freckles*” en superaleaciones base níquel con alto contenido de elementos refractarios, se adiciona carbono. Pollock y colaboradores [41, 42] encontraron que la formación de defectos de grano puede ser inhibida por adiciones de C. Por ejemplo, se encontró que la aleación CMSX-4 presenta menor cantidad de defectos de tipo freckles cuando se adiciona 0,1-0,15 por ciento en peso de carbono [42]

Yizhou Zhou y Andreas Volekb [43] observaron el efecto del carbono sobre la susceptibilidad al hot tearing en una superaleación base níquel con una alta cantidad de elementos refractarios (CMSX-4). Observaron que con las pequeñas adiciones de C reducen la tendencia al hot tearing en la aleación de níquel de segunda generación. Las adiciones de C varían la fracción de volumen y la distribución de los eutécticos  $\gamma/\gamma'$  debido a la formación de carburos.

Zhou y colaboradores [44] investigaron las características del límite de grano y demostraron que la presencia de una fase eutéctica interdendrítica suprime el hot tearing. Zhou y Volek [45] exploraron el efecto del límite de grano y mostraron que el incremento de límites de granos tiene un efecto positivo reduciendo la tendencia al hot tearing. Zhou y Volek [46] encontraron que una reducción en el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios tiene un efecto similar debido a una mejora de la cohesión de límite de grano. En otra investigación, Zhou y Volek [43] han estudiado la influencia de la formación de carburos antes de la formación de una fase eutéctica final en el límite de grano durante la solidificación de coalescencia de la aleación CMSX-4.

La solución más común para el problema de hot tearing en superaleaciones base Ni es la modificación de la composición mediante la adición de Hf [39] Sin embargo, se han encontrado una serie de efectos perjudiciales cuando se añade este elemento. i) Hf es un elemento reactivo que pueden causar reacciones con el molde y la formación de inclusiones frágiles que contienen Hf y ii) Hf reduce el punto de fusión y por lo tanto la temperatura de solubilizado, lo que limita la posibilidad de homogeneizar la aleación y de disolver precipitados gruesos. En consecuencia, las aleaciones que contienen Hf solidificadas direccionalmente muestran pocas ventajas comparadas con las aleaciones equiaxiales con adiciones de Hf.

Las superaleaciones monocristalinas, que poseen muy buenas propiedades a alta temperatura debido a la ausencia de límites de grano, han reducido el contenido de los elementos que refuerzan el límite de grano, tales como B, Zr, y Hf; esto conduce al aumento de la temperatura de la línea solidus [47, 48].

#### **2.4. Tratamientos térmicos aplicados a las superaleaciones base níquel.**

A las superaleaciones se les aplican diferentes tratamientos térmicos, los cuales consisten en exponer las aleaciones a altas temperaturas por periodos largos de tiempo. Los objetivos que se persiguen al exponer una aleación a un ciclo térmico son aliviar tensiones, producir algún movimiento atómico o redistribución de algún elemento, promover el crecimiento de grano, recrystalizar granos previamente deformados, disolver fases o promover la precipitación de fases y modificar su composición química en la superficie para lograr capas protectoras a la oxidación. Los tratamientos térmicos aplicados a las superaleaciones son los siguientes [20]:

- Relevados de esfuerzos
- Recocido
- Recocido total
- Temple
- Difusión de capa protectora
- Endurecimiento por precipitación o envejecido.

Los tiempos y temperaturas aplicadas en un tratamiento térmico son determinados por la composición de aleación y los usos específicos de la misma. La aleación inconel 718 es una superaleación Ni-Fe-Cr ampliamente utilizado en turbinas. Esta aleación adquiere su resistencia por la precipitación la fase gama doble prima  $\gamma''$  tetragonal centrada en el cuerpo (BCT)  $Ni_3Nb$  y precipitados de gama prima  $\gamma'$   $Ni_3(Al, Ti)$ , embebidos en una matriz  $\gamma$  FCC y [49, 50], generalmente la fase  $\gamma''$  se precipita a temperaturas de envejecido mayores a 720 °C, mientras que los precipitados de  $\gamma'$  a temperaturas menores de 620 °C [51]. Por otro lado pueden ser aplicados tratamientos térmicos a la aleación IN738LC para reforzarla a través de la precipitación de la fase  $\gamma'$ ,  $Ni_3(Al, Ti)$ , en una matriz FCC  $\gamma$ . El precipitado proporciona a la aleación buenas propiedades mecánicas tales como resistencia al creep especialmente a temperaturas elevadas. El

tratamiento térmico determinará el tamaño, la forma y la fracción de los precipitados  $\gamma'$  en la matriz lo cual se reflejara en las propiedades mecánicas de la aleación [52, 53].

Cuando una superaleación es expuesta a altas temperaturas, las fases formadas en el proceso de solidificación tienden a formar fases de mayor estabilidad o mayor equilibrio. Este cambio se debe a la presencia de elementos de aleación, que por efecto de la temperatura tienden a reaccionar y formar nuevas fases o degeneran las ya existentes [14, 54, 55].

Las superaleaciones monocristalinas permiten un tratamiento térmico de solubilizado a temperatura más alta para reducir o eliminarla estructura de colada y el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ , logrando una microestructura más homogénea [47, 56]. Es bien conocido que el tratamiento térmico tiene una influencia significativa sobre la morfología, el tamaño, la fracción de volumen y la distribución de la fase de refuerzo [52, 53, 57], por lo tanto, las propiedades mecánicas de las superaleaciones monocristalinas se mejorarán en gran medida con el tratamiento térmico. Ping Lia, y colaboradores [58], aplicaron un tratamiento térmico de solubilizado a diferentes temperaturas (1240, 1280, 1340 °C) a la superaleación IC6SX para mejorar la resistencia máxima a la tensión. Ellos observaron una estructura de colada con la matriz  $\gamma$  y precipitados  $\gamma'$  y NiMo. El tratamiento térmico de solución a 1240 °C logro disolver los precipitados de NiMo. Cuando la temperatura del tratamiento térmico de solución se incrementó a 1280 °C, la fase  $\gamma'$  entro en solución quedando una estructura uniforme. Además, observaron que al realizar un tratamiento térmico a 1340 °C, se produjo una pequeña parte de fusión incipiente. Concluyeron que la resistencia máxima se obtuvo con el tratamiento hecho a 1280 °C por 12 hr y enfriado al aire ventilado.

H.S. Jeonga y colaboradores [59], analizaron los fenómenos de recuperación y recristalización y crecimiento de grano de una aleación Nimonic 80A. Estudiaron la evolución de la recristalización dinámica que se produce en una deformación en caliente en un rango de temperaturas de 950 a 1250 °C y una velocidad de deformación de 0,05 a 5 m  $\text{seg}^{-1}$  y por tiempos de 5, 10, 100, 600 segundos. Yulai Xuay colaboradores [60] trabajaron con la aleación Nimonic 80A y adicionaron Ti en diferentes contenidos (1.8 a 2.7 %). Evaluaron su efecto en la microestructura y en las propiedades mecánicas de la aleación producto de diferentes tratamientos térmicos. En el primero el material fue calentado a 1070 °C por 8 hr, seguido de un enfriamiento al aire, en el segundo se realizó un calentamiento a 700 °C por 16 hr seguido de un enfriamiento al aire. Observaron un cambio de las fases precipitadas de  $\gamma'$  a  $\gamma' + \eta$ , con el tratamiento térmico. Con el incremento de Ti

observaron un aumento en el volumen de la fase  $\gamma'$ , también en la distorsión de la red  $\gamma/\gamma'$ . Observaron un aumento en la resistencia a la ruptura con el incremento de titanio, pero a mayores contenidos esta resistencia ganada disminuye, por la formación de la fase  $\eta$  en límites de grano.

La aplicación de tratamientos térmicos de envejecido en superaleaciones es una acción fundamental en el buen funcionamiento de las aleaciones. Las superaleaciones experimentan una serie de cambios microestructurales durante su trabajo a altas temperaturas como son; formación de nuevos carburos, principalmente en límites de grano, disolución de los ya existentes, formación de fases indeseables como las fases TCP y tal vez uno de los cambios más comunes el engrosamiento de  $\gamma'$ . Todas estas modificaciones en su estructura perturban algunas de sus propiedades más importantes como son la resistencia a la fluencia lenta y a la fatiga. Las aleaciones policristalinas son utilizadas a menudo en partes de turbinas para generación de energía a base de hidrocarburos. Específicamente en turbinas de disco y algunos componentes como tornillería. Para asegurar un buen funcionamiento es necesario la aplicación de tratamientos térmicos de envejecido y es de suma importancia realizar un buen solubilizado para obtener las mejores propiedades mecánicas. Xu y colaboradores [61], mencionan la importancia de la temperatura de solubilizado, utilizan 5 temperaturas en el rango de 1050 a 1250 °C, donde observaron el efecto en el crecimiento de grano. Ellos trabajaron con una aleación policristalina llamada Udimet 520. Estos investigadores observaron un crecimiento de grano para las temperaturas de solubilizado de 1190 y 1250 °C y atribuyen este rápido crecimiento a la disolución de los carburos primarios MC. Para la temperatura de 1135 °C, observaron carburos MC de 10  $\mu\text{m}$  de diámetro y para el tratamiento a 1190 °C tienen un tamaño de 5  $\mu\text{m}$ . Para el tratamiento realizado a 1250 se acelera aún más, ya que se disuelven por completo los carburos MC. En los tratamientos posteriores de envejecido observaron precipitación de carburos  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  en límites de grano y mencionan que se forman en un intervalo de temperatura de 600 a 1050 °C. Estos carburos son ricos en Cr y tienen un bajo contenido de Mo, además observaron una mayor formación de estos carburos para las probetas que fueron tratadas a 1190 y 1250 °C debido a la alta disolución de los carburos MC y mayor disponibilidad de C para formar carburos en límites de grano. La temperatura de disolución de los carburos MC comienza en 1235 y por encima de 1250 °C se disuelven completamente en la estructura [61].

La precipitación de fases indeseables TCP está relacionada directamente con la composición química de la superaleaciones, según Machlin and Shao [62] los elementos Ni, Cr, Mo y Al están asociados con la formación de fases TCP, específicamente fase sigma ( $\sigma$ ). Ellos enumeran una serie

de aleaciones propensas a precipitar fase sigma con la aplicación de un tratamiento a 875 °C. Aleaciones de la serie Udimet tienden a formar fase sigma. Según Saunders y colaboradores en aleaciones como Nimonic la cinética de crecimiento de la fase  $\gamma'$  permite una transformación a la fase  $\eta$ , esto ocurre cuando la aleación es expuesta por largos periodos a altas temperaturas [63].

Jahangiri, y Abedini [14] analizan los cambios microestructurales de un alabe de turbina de las superaleación IN939 después de estar expuesto a un largo tiempo de trabajo, estos investigadores enfocan su investigación principalmente a la precipitación de carburos  $M_{23}C_6$  en límites de grano y a la formación de la fase  $\eta$  en forma de plaquetas. Mencionan que son fases que deterioran las propiedades de la aleación. Muestran como el carburo primario MC localizado en límites de grano tiende a cambiar de tonalidad o a degradarse, atribuyen este cambio a la alta difusión de elementos como el Cr en esta área de alta energía. La degeneración del carburo MC se da para dar paso a la formación del carburo  $M_{23}C_6$ .

En cada investigación donde se aplican tratamientos de envejecidos, se persigue una alta precipitación de la fase  $\gamma'$  así como aumentar la resistencia a la fluencia lenta o a la fatiga. El precipitado  $\gamma'$  tiene una alta coherencia con la matriz y mejora las resistencia a altas temperatura debido a que los precipitados imponen una mayor resistencia al movimiento de las dislocaciones, provocando la formación de redes de dislocaciones en la interface  $\gamma/\gamma'$  [3]. Pero al aplicar los tratamientos térmicos buscando mejorar alguna propiedad mecánica, muchas veces esto traen consigo la precipitación de fases indeseables que pueden perjudicar las propiedades mecánicas. Por esta razón es de suma importancia encontrar los parámetros que favorezcan las propiedades que se desean mejorar. En la presente investigación se pretende encontrar el tiempo de envejecido que logre precipitar la fase  $\gamma'$ , en un volumen óptimo para mejorar la resistencia al desgaste por deslizamiento de la aleación.

## **2.5 Propiedades mecánicas en las superaleaciones base Ni.**

Las propiedades mecánicas de las aleaciones base níquel dependen en gran medida del estado de la microestructura, que a su vez, está controlada por la composición química y las condiciones de procesamiento.

Las propiedades mecánicas más sobresaliente en las superaleaciones base níquel son un buen límite elástico, buena resistencia al creep, resistencia a la corrosión y todas ellas las conservan a altas temperaturas.

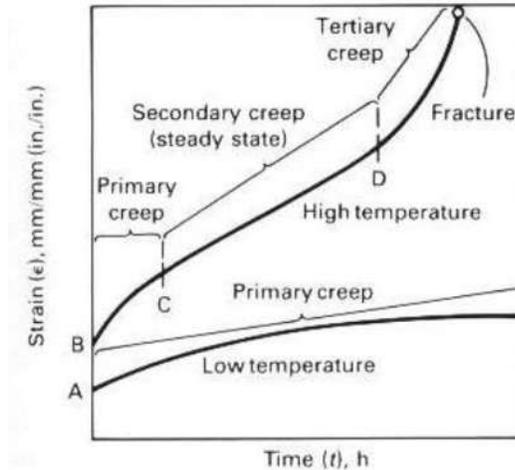
Las aleaciones de níquel presentan un buen límite elástico, presentan una gran resistencia a que la microestructura comience a fluir plásticamente, además de que en algunas superaleaciones base níquel, el límite elástico no disminuye con el aumento de la temperatura como ocurre en la mayoría de los otros sistemas de aleación. De hecho, para muchas superaleaciones el límite elástico aumenta al incrementar la temperatura, aproximadamente hasta alcanzar 800 °C, el pico más alto en el ensayo de tensión es de alrededor de 1000 MPa, y es 50 veces mayor que el pico que presenta el níquel puro, por lo que presume que las superaleaciones son un excelente descubrimiento mejorando drásticamente el Ni puro. Para temperaturas más allá de 800 °C, el límite elástico comienza a disminuir considerablemente y cuando alcanza los 1200 °C la resistencia se dispara y cae drásticamente. El esfuerzo a la cedencia o límite elástico está relacionado directamente con la morfología y distribución de los precipitados de la fase  $\gamma'$  y  $\gamma''$ , los cuales, a su vez, pueden ser modificados por los tratamientos térmicos aplicados a las aleaciones.

### **2.5.1 Comportamiento al creep.**

Existen muchas situaciones prácticas en las que los materiales se ven sometidos a cargas durante largos periodos de tiempo a elevada temperatura. Un claro ejemplo lo constituyen los álabes de las turbinas de gas, que operan sometidos a altas tensiones, debidas a la gran velocidad de rotación, y a flujos de gases a alta temperatura procedentes de la cámara de combustión. En las modernas turbinas de gas, los materiales de los álabes deben ser capaces de soportar altas tensiones y temperaturas del orden de 1000 °C. Por estas razones una de las propiedades más importantes que tienen la superaleaciones base níquel es la resistencia al creep (fluencia a altas temperaturas).

El ensayo al creep, consiste en someter la probeta en estudio, a un nivel de tensión, que se mantiene constante a lo largo de todo el ensayo, o bien hasta que fracture la probeta. El ensayo de termofluencia se puede realizar a altas y bajas temperaturas. Cuando se aplica una carga, la probeta se deforma elástica y plásticamente, recuperándose sólo la deformación elástica cuando se realiza el proceso de descarga. Existe, además, un límite de carga que, cuando se supera, rompe la probeta

inmediatamente. Una representación esquemática del ensayo de creep esta descrito en la figura 2.9, en la cual se puede observar que se comporta diferente la curva si se realiza a altas temperaturas y bajas temperaturas. También se observa que el ensayo a altas temperaturas se divide en tres etapas.



**Figura 2. 9.** Ensayo de creep a bajas y altas temperaturas [12].

El desarrollo de la superaleaciones se ha encaminado a la adición de grandes cantidades de elementos refractarios, para lograr un volumen óptimo de la fase  $\gamma'$ , ya que esta fase es la responsable de proveer la resistencia, estos elementos prolongan la segunda etapa de creep. Pero contenidos altos de elementos refractarios tienden a la formación de fase indeseables del tipo TCP [64-67]. Algunas investigaciones [68, 69] han observado que la fracción apropiada para mejorar la resistencia al creep en la superaleaciones policristalinas como Inconel 713C está alrededor de 65% de  $\gamma'$  respecto a la estructura total de la aleación. Takao Murakumo y colaboradores [70], trabajaron con una superaleación base níquel monocristalina de tercera generación TMS-75. Médiante la aplicación de tratamientos térmicos precipitaron diferentes contenidos en volumen de la fase  $\gamma'$ . Ellos reportaron que la mayor resistencia la creep se presentó con una precipitación entre 65 y 70 % de la fase  $\gamma'$ . Mas trabajos han coincidido que el volumen optimo del precipitado  $\gamma'$  es de 70 % para presentar una buena resistencia al creep [67, 71, 72].

En superlaciones se puede evaluar el comportamiento a la fluencia o creep bajo dos condiciones de temperatura: 1) a baja temperatura y alta tensión (utiliza temperaturas menores a 950°C) y al evaluar su resistencia al creep la microestructura inicial no experimenta cambios; mientras que 2)

a alta temperatura y baja tensión, se observa una gran modificación de la microestructura durante el ensayo al creep.

El engrosamiento de los precipitados es de gran importancia [71-73] debido a que este fenómeno es decisivo en las propiedades mecánicas de la aleación. Además que el engrosamiento de la fase  $\gamma'$  influye en la coherencia de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  [74-76]. El problema de engrosamiento de la fase  $\gamma'$  se ha atacado con la adición de elementos de aleación como el tungsteno, molibdeno o renio. Se utilizan elementos de aleación que puedan cambiar los parámetros de red de la fase  $\gamma$  y  $\gamma'$  disminuyendo el desajuste de la red cristalina. De esta manera, los elementos de aleación modifican las tensiones de coherencia entre las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  e influyen en el engrosamiento de la fase [77-80]. Se sabe menos sobre la difusión que controla la cinética de engrosamiento de la fase  $\gamma'$ , especialmente, los efectos de los elementos de aleación en el coeficiente de difusión en estas superaleaciones. Este tema es de gran interés, ya que los elementos refractarios como el tungsteno, renio o molibdeno, pueden retrasar los procesos de difusión en el material lo cual es beneficioso para solventar el problema de engrosamiento de la fase  $\gamma'$ .

Ping Li y colaboradores [58] observaron la influencia del tratamiento térmico de solubilizado a diferentes temperaturas en una superaleación base níquel IC6SX. Los tratamientos de solubilizado los realizaron a 1240, 1260, 1280 y 1300 °C por 10 hr, seguido de un enfriamiento al aire. Estos investigadores observaron un cambio en el tamaño de precipitados de la fase  $\gamma'$ , lo cual tiene un efecto en las propiedades del material como su resistencia al creep y a la propagación de las grietas, y además que las probetas tratadas térmicamente a 1280 °C son las que presentan mayor resistencia a la fractura, ellos atribuyen este fenómeno al tamaño, forma y distribución de los precipitados de  $\gamma'$  logrados con este tratamiento térmico.

Diversas investigaciones han coincidido en que el Re disminuye la formación de la fase TCP que forman los elementos refractarios. Para la superaleación TMS-82, se adicionaron contenidos de Re menos de 2.5%, lo que evita la precipitación de fases TCP y además hace a la aleación más económica que las superaleaciones de tercera generación [81]. Las adiciones de Re reducen las cantidades de elementos como Ti y Mo en las superaleaciones. Por un lado, la adición de Re no sólo impide el engrosamiento de los precipitados de  $\gamma'$ , sino que también estabiliza la fase  $\gamma'$  [82]. La adición de Re también hace que la distorsión de la red sea mayor debido a que acelera la formación de dislocación en la interface  $\gamma/\gamma'$  [83].

En los últimos años se ha estado investigando sobre los efectos del Ru en las superaleaciones monocristalinas [84, 85]. X.P. Tana y colaboradores [83] adicionaron rutenio a una superaleación monocristalina (Ni, Cr, Co) en diferentes concentraciones y observaron que con adiciones de 3% en peso la aleación mejora su resistencia al creep. El ensayo al creep lo realizaron a 1100 °C/150 MPa y 1000 °C/310 MPa.

La primera superaleación Base-Níquel endurecible por precipitación, fue la Nimonic 80, fue desarrollada en Gran Bretaña en 1941. Esencialmente esta aleación es una solución de Ni, 20% Cr, con 2.25 Ti y 1% Al, para la formación de precipitados  $\gamma'$  Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) Al paso de los años, el mejoramiento en el comportamiento de estas aleaciones ha sido posible para la adición de elementos como Co, Fe, W, Mo, V, Nb, Ta, B, Zr, C y Mg.

La aleación Nimonic 80A se utiliza en aplicaciones donde se requiere de alta resistencia a alta temperatura debido su buena resistencia al creep y resistencia a la fractura por la adición de Al y Ti [86]. Las propiedades mecánicas de la aleación dependen fuertemente de la microestructura que la conforma como tamaño de grano, límites de grano, forma, distribución y tamaño de precipitado, así como el volumen de las fases precipitadas. La contribución más importante de la superaleación Nimonic80A es la fase  $\gamma'$ , la cual es un precipitado coherente a la matriz gama  $\gamma$ . El comportamiento al creep de la aleación Nimonic 80A es altamente influenciado por el volumen, forma y distribución de la fase  $\gamma'$ . En la actualidad se trabaja con la aleación Nimonic 80A tratando de mejorar sus propiedades mecánicas. Por ejemplo Yulai Xu y colaboradores [87] trabajaron con una aleación Nimonic 80 A. Estos investigadores adicionaron carbono en contenidos de 0.01% a 0.10% y realizaron un tratamiento térmico de solubilizados a la aleación a 1070 °C por 8 h, enfriado al aire y posteriormente un envejecido a 700 °C por 16 h, seguido de un enfriamiento al aire. Observaron que con el aumento del contenido de carbono aumentó ligeramente el desajuste entre las fases  $\delta$ ,  $\gamma$  y  $\gamma'$  (0,289 a 0,317 %) y observaron una variaciones en el parámetro de red de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$ , se precipitaron carburos de cromo del tipo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> en el límite de grano en las aleaciones con un contenido de carbono superior a 0,06%, y cuando el contenido de carbono aumentó a 0,10%, el carburo Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> tiene a orientarse con relación a la matriz  $\gamma$ .

Yulai Xu y Caixiong Yang y colaboradores [88], observaron el efecto de adicionar Ti y Al en diferentes relaciones (2.77, 3.13, 3.61, 3.56, 3.89, 2.27, 4.14, 4.59) en la aleación nimonic 80A. En otra investigación [89] realizaron 4 diferente tratamientos térmicos a la misma aleación, para

obtener diferentes porcentajes de precipitados de la fase  $\gamma'$ , también observaron variaciones en la morfología y tamaño del precipitado. Yulai Xua, Lei Zhanga, y colaboradores [90] substituyeron el Ni por el Ti en la aleación Nimonic 80A para formar carburos de Nb, además de que el Nb conduce a la precipitación de la fase  $\delta$ . Observaron un incremento en la resistencia a la fractura del 25% a 750°C /310MPa por efecto del Nb y un aumento de la resistencia al creep de 500 hr a 1300hra 750 °C /240MPa.

### **2.5.2. Desgaste en superaleaciones.**

Las superaleaciones son materiales costosos que se degradan durante su funcionamiento y tienen que ser remplazados para evitar accidentes o daños mayores en los equipos. Las aleaciones base Ni tienden a sufrir desgaste debido a que trabajan a temperaturas superiores a los 600 °C. La principal aplicación de superaleaciones base Ni es en fabricación de turbinas para generación de energía o turbinas en el sector aeronáutico. Las superaleaciones integran cerca del 70 % de la turbina, y las partes más comunes son alabes, turbinas de disco y rotores por mencionar algunos. Los alabes por dar un ejemplo son los componentes que sufren mayor desgaste y dónde se localizan las temperaturas más altas, comúnmente se utilizan aleaciones solidificadas monocristalinamente, las cuales pueden soportar temperaturas de trabajo hasta de 1200 °C. Por otro lado se encuentran las superaleaciones policristalinas y son aleaciones con una fabricación menos costosa y que trabajan a temperaturas menores que oscilan entre 600 a 900 °C. Las podemos encontrar en componentes como rotores o turbinas de disco. El desgaste que experimenta cada una de las aleaciones es diferente debido a las condiciones de trabajo de la pieza.

El desgaste más significativo que presentan las superaleaciones es desgaste oxidativo y erosivo en componentes como alabes. Se ha tratado de atacar esta problemática mediante la aplicación de barreras térmicas en las zonas que llevan mayor desgaste, también han modificado el diseño de turbinas con el objetivo de disminuir el flujo agresivo, en general se ha hecho mucha investigación con el objetivo de reducir dicho fenómeno [91, 92]. Por otro lado el desgaste puede presentarse además por deslizamiento y combinarse mecanismos triboquímicos y abrasivos en partes como rotores en contacto con el cojinete. Aleaciones como Waspaloy y Udimet son utilizadas en rotores, los cuales al estar en servicio llevan un contacto deslizante directo metal-metal.

### 2.5.2.1. *Desgaste en superaleaciones base Ni*

Las superaleaciones con altos contenidos de cromo son superaleaciones policristalinas que se utilizan en su mayoría en piezas que trabajan entre 600 a 900 °C. Comúnmente, este tipo de piezas están sometidas a un desgaste deslizante. Dentro de un tribosistema deslizante se pueden presentar diferentes mecanismos de desgaste. Por la alta temperatura de trabajo el primer mecanismo de desgaste es la oxidación, este mecanismo se presenta por el solo hecho de estar expuestas a temperaturas superiores a los 600 °C. El mecanismo de desgaste por oxidación es de gran importancia debido a que el óxido que se forma durante el desgaste puede reducir o incrementar el desgaste drásticamente. Todo depende de la temperatura de trabajo y de las condiciones de desgaste como carga, velocidad y composición química del óxido. Para aleaciones que contienen níquel, cobalto y cromo, es probable que ocurra el efecto protector[93]. Bill [94] propuso diferentes tipos de comportamiento de desgaste y lo clasifico según el grado de oxidación; en primer mecanismo de oxidación no protector, un comportamiento de pérdida de material por la formación de una delgada capa de óxido en cada ciclo de fricción, un comportamiento basado en la fatiga superficial y, finalmente, un comportamiento protector en el que se inhibe el desgaste mediante el desarrollo de una película de óxido continua. Su investigación mostró que para las aleaciones de Ni-Cr-Al, el desgaste a 540 ° C era aproximadamente un orden de magnitud menor que a temperatura ambiente. El tipo de óxido puede reducir el desgaste y este fenómeno depende de la temperatura y de la carga con que se realice el desgaste. Por ejemplo Xue y Lu [95] estudiaron el efecto de la temperatura en el coeficiente de fricción, al ensayar una aleación Hastelloy C contra un disco de fluoruro de cerio ( $CeF_3$ ). Ellos observaron la formación de una capa de óxido de  $CeO_2$  formada en la superficie de la interface. La capa que se forma en el rango de temperaturas de 500 a 700 ° C, es perjudicial al desgaste, mientras que por encima de 700 ° C reduce la fricción debido a la película de la  $CeO_2$  baja su dureza por efecto de la temperatura. C. Lu y Xue [96] estudiaron el comportamiento al desgaste por deslizamiento de  $CeF_3$  contra dos diferentes aceros (WIS-Cr4V y 1Cr1 8NiTi). Ellos observaron que las propiedades de resistencia al desgaste de los aceros ante el  $CeF_3$ , es limitada. A temperaturas mayores a 500 °C, el mecanismo de desgaste dominante es oxidación y se presenta un desgaste severo con la contribución de las reacciones entre los óxidos de hierro. Para mejorar la resistencia al desgaste por deslizamiento, Lu y colaboradores[97] agregaron 10% en volumen de plata al compuesto  $CeF_3$  y usaron Hastelloy C como material de contracara. Observaron que la plata forma una capa de óxido que reduce la fricción durante el desgaste a 300 °C. En aleaciones

con altos contenidos de níquel y cromo como la aleación en estudio es común la formación de películas de óxido durante un desgaste deslizante a temperatura ambiente y con el incremento de la temperatura. Los óxidos más comunes [98] encontrados en este tipo de películas son NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estos tipo de óxidos tienen la capacidad de proteger a la aleación contra el desgaste severo. Como se ha observado, la naturaleza del óxido es de suma importancia en el comportamiento al desgaste por ejemplo en el desgaste en aceros es común encontrar óxidos de hierro. Según Hurricks [99], durante el desgaste deslizante de un acero por encima de 200 °C el óxido formado corresponde a un óxido ferroso de espinela Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que se puede desprender fácilmente, este óxido con el incremento de la temperatura se vuelve más estable termodinámicamente y transforma a una estructura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual es de mayor dureza y tiende a actuar como abrasivo durante el desgaste.

Otro mecanismo común y que se combina con el mecanismo de oxidación, es el mecanismo de fatiga superficial. Este mecanismo de desgaste ha sido uno de los principales problemas en el diseño de turbinas de discos en turbinas de gas. Este fenómeno ocurre cuando dos superficies de contacto tienen un pequeño desplazamiento relativo oscilante y, al mismo tiempo, están sujetos a carga cíclicas. El deslizamiento acelera la nucleación de grietas y puede reducir la vida de fatiga hasta 10 veces. La microestructura es de gran importancia para que se produzca un desgaste por fatiga superficial [100, 101], en gran parte la matriz de la aleación controla la intensidad de deformación plástica que recibe bajo acción de desgaste. La formación y crecimiento de grietas se da principalmente en fases presentes o por límites de grano. En aleaciones monocristalinas el crecimiento de grietas a temperaturas bajas y frecuencias bajas puede darse a lo largo de los planos octaédricos de la familia {111}[102]. Elementos como el carbono pueden retener la deformación plástica que se produce en la matriz por la formación de precipitados. Algunas investigaciones [103, 104] han observado que adicionar 0.1% en peso en C mejora la fluencia lenta de una superaleación base Ni monocristalina en un rango de temperatura de 850–950 °C debido a la precipitación de carburos de MC. Yi, J. Z y colaboradores [102] mencionan que la forma del carburos es muy importante para que pueda retener la deformación plástica de la matriz.

Las piezas al estar en contacto metal-metal están expuestas a cargas repetitivas de diferentes magnitudes y a una serie de vibraciones por el funcionamiento propio de las turbinas que pueden fatigar la superficie en contacto. El desgaste conocido como fretting, es un fenómeno que se da a partir de la unión del alabe con los diafragmas interno y externo para formar la turbina, esta unión

es un ensamble de tres piezas que no están unidas continuamente como es el caso de la soldadura. Este tipo de uniones están expuestas a vibraciones y movimientos tangenciales que producen desgaste por fretting o fatiga superficial. Por lo tanto el desgaste por fretting es el movimiento tangencial oscilatorio relativo, de baja amplitud, que puede ocurrir en las interfaces de componentes sometidas a vibraciones[105]. El daño que se produce entre la superficie en contacto se debe a los esfuerzos cíclicos, por el desplazamiento constante de las superficies ya la carga y descarga de esfuerzos a una temperatura elevada. Además, el desgaste puede acelerar el inicio de la grieta, así como la degradación superficial. Las uniones de los alabes de la turbina en funcionamiento, por lo general exhiben desplazamientos relativos de 200  $\mu\text{m}$ . El origen de estos desplazamientos son esencialmente vibraciones y ciclos de carga. Las frecuencias de desgaste típicas de los alabes en las turbinas son de aproximadamente de 100 Hertz (Hz), pero hay alabes que vibran a 6000 Hz. Por otro lado, los desplazamientos debidos a ciclos de carga suelen ser a bajas frecuencias, inferiores a 10 Hz. Con respecto a las temperaturas, las juntas de la cuchilla pueden funcionar desde un poco más de 100 °C, hasta más de 1000 °C.

La microestructura de las superaleaciones base níquel tiene una alta capacidad para dificultar la formación y corrimiento de grietas, estrictamente hablando de una matriz gamma con precipitados gamma prima homogéneamente distribuidos. Pero la formación de algunas otras fases como carburos precipitados o fases TCP favorecen la formación de grietas y facilitan el crecimiento de las mismas [106]. Hablando del fenómeno de fatiga superficial sin aumentar el desgaste deslizante se conoce que los defectos cristalinos como poros, límites de grano y las inclusiones no metálicas introducidas durante el procesamiento, son los principales males en la deformación plástica [107, 108]. También en la actualidad, el reducir defectos cristalinos en las aleaciones incrementa la resistencia a la fatiga en superaleaciones policristalinas. La formación produce grietas que se pueden iniciar en límites de grano o incluso en el interior del grano. Por ejemplo, Miao y Shyam [109, 110] señalaron que la formación de grietas por fatiga superficial se produce en granos individuales sin huecos o inclusiones en la aleación René 88DT, ellos observaron la formación de grietas se favorece con los granos más grandes.

Las deformaciones en superaleaciones con matriz gamma y precipitados gamma prima favorecen la deformación en sistemas de deslizamiento  $\{111\} \langle 110 \rangle [111]$ . El desgaste por deslizamiento tiene un comportamiento similar a la fatiga, debido a que la microestructura durante el desgaste

por deslizamiento está expuesta a carga y descarga de fuerzas en la superficie en desgaste. Por lo tanto la superficie puede experimentar un mecanismo de desgaste por fatiga superficial.

## CAPÍTULO 3.

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Fabricación del material.

La fabricación del material se realizó en el laboratorio de fundición del Instituto en Investigación en Metalúrgicas y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH). Se fabricaron dos superaleaciones base Ni de diferente composición nominal, utilizando un horno de inducción al vacío marca (VIF-CONSARC) figura 3.1, y se solidificaron equiaxialmente en moldes metálicos.



**Figura 3. 1** Horno de inducción VIF-CONSARC.

Para la fabricación de las aleaciones se emplearon materiales de alta pureza para evitar la presencia de elementos indeseables, se utilizó una composición similar a las superaleaciones comerciales Waspaloy y Udimet 520 (Tabla 3.1), las cuales son aleaciones alto Cr. Se realizó un balance de carga para asegurar la composición química de las dos aleaciones. Para asegurar la composición se realizó un pesaje de materiales de la siguiente manera.: Principalmente se pesaron los elementos base y se utilizaron las mismas cantidades con el objeto de disminuir las variables para posteriormente atribuir los cambios en las propiedades mecánicas, únicamente a la composición química. 1600 gr de Cromo de alta pureza, 400 gr de molibdeno puro, 1120 gr de cobalto puro, 4475 gr de níquel electrolítico, 140 gr de metal soret (esta aleación en de hierro-carbono e introduce

los dos elementos), 60 gr de la aleación Ti-6Al-4V (esta aleación introduce el titanio y un poco de aluminio y vanadio), 125 gr de aluminio puro y solo 0.8 gr de boro. En la imagen 3.2 se observa la forma en la cual fueron cargados al horno los elementos de aleación.

**Tabla 3. 1.** Composición química de las aleaciones Waspaloy, Udimet 520 y aleaciones esperadas A1 y A2.

	Cr	Co	Mo	Al	Ti	C	Fe	Zr	B	Ni
<b>Waspaloy</b>	18-21	12-15	3.5-5	1.2-1.6	2.75-3.50	0.02-0.1	2.0 Max.	0.04 max.	0.003-0.010	Bal.
<b>Udimet 520</b>	18-20	11-14	5.5-7	1.8-2.3	2.9-3.25	0.02-0.06	-	-	0.004-0.010	Bal.
<b>A 1</b>	19-21	12-14	4-6	1.2-1.6	1-2	0.02-0.1	2.0 Max.	0.04 max.	0.003-0.010	Bal.
<b>A 2</b>	19-21	12-14	4-6	1.2-1.6	2.75-3.50	0.02-0.1	2.0 Max.	0.04 max.	0.003-0.010	Bal.

Para la segunda fusión, las cantidades fueron iguales, únicamente se modificó el contenido de Ti (240 gr) para incrementar en un 3% el volumen de Ti en la segunda aleación.



**Figura 3. 2.** Materiales de aleación antes de cargar el horno para la fusión.

La fusión se realizó con un vacío de  $10^{-3}$  torr a una temperatura de  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente para asegurar la fusión completa de los elementos de la aleación.

Posteriormente las aleaciones se vertieron en moldes cerámicos pre-calentados para obtener lingotes de  $5 \times 10 \times 20$  cm de 8 kg (ver figura 3.3), y se dejaron enfriar a temperatura ambiente en la cámara del horno en condiciones de vacío. A continuación se detalla más claramente el proceso de fabricación.



**Figura 3. 3.** Crisol donde se cargaron los materiales y molde metálico donde se vaciaron las aleaciones.

### 3.2. Fusión y Colada

Los materiales en las cantidades mostradas se cargaron en el crisol de zirconio del horno, excepto el boro. Este elemento, por ser muy poca la cantidad (0.8 gr) se colocó en un recipiente que es parte de un carrusel para adicionar de manera mecánica elementos en pequeñas cantidades cuando toda la aleación ya está líquida. Este carrusel se encuentra en la parte superior de la cámara (una serie de cuatro pequeños tubos) y gira mediante una cadena que se manipula mediante una manivela desde el exterior figura 3.1 indicado con una flecha.

Se colocó un molde metálico para vaciar el metal líquido como se muestra en la fotografía de la figura 3.3a, y el proceso de fabricación de las aleaciones se realizó de acuerdo a la siguiente secuencia:

1. Encendido del sistema de enfriamiento. En este proceso se enciende la torre de enfriamiento, y el sistema de recirculación de agua destilada garantizando los flujos marcados para la fuente de potencia y la bóveda del horno.
2. Encendido del sistema de vacío. Cerrada la cámara del horno, se enciende la bomba de vacío desde la pantalla táctil de control, asegurándose que todas las válvulas están cerradas y sea extraído el aire, se activa el difusor para acelerar el proceso de vacío.

3. Encendido de la fuente de Potencia. Alcanzado el vacío, se procede a encender la fuente de poder para empezar a calentar la carga metálica. El proceso de calentamiento depende de varios factores, el tipo de material a fundir, la cantidad de material a fundir, el tipo de crisol utilizado, etc.
4. Inyección de Argón. Una vez fundido el material, se cerró la válvula de vacío y la bomba se apagó, se hizo ingresar argón de ultra alta pureza a la cámara hasta alcanzar una presión de 10 torr. El horno está equipado con un pirómetro óptico, de manera que en la pantalla nos muestra de manera continua un aproximado de la temperatura en la superficie del metal líquido durante todo el proceso de fusión. Una vez, líquido y a la temperatura adecuada (alrededor de 1600°C) se procedió a vaciar el metal en el molde; esto se realiza de manera mecánica mediante el basculamiento del crisol por medio de una palanca externa y observando a través de la mirilla para garantizar el vaciado en el molde
5. Enfriamiento de la cámara y el molde. Una vez vaciado el metal, se interrumpió la corriente y se dejó el equipo en reposo, solo funcionando el sistema de enfriamiento por una hora, para poder abrir la cámara y sacar el material.

### **3.3. Análisis Químico.**

Se tomó una muestra representativa de la periferia de lingote, debido a que esta zona es la que solidifica más rápidamente, para realizar el análisis químico por espectrometría de chispa, utilizando el espectrómetro Q4 Tasman de BRUKER. Lo recomendable es realizar los análisis químicos en zonas o muestras solidificadas rápidamente ya que es donde se presenta un menor grado de segregación de elementos. La segregación es un fenómeno natural que ocurre en todas las aleaciones que presentan grandes cantidades de diferentes especies, y este fenómeno de segregación disminuye entre más rápido solidifique el material, y por lo tanto, más preciso será el resultado del análisis químico.



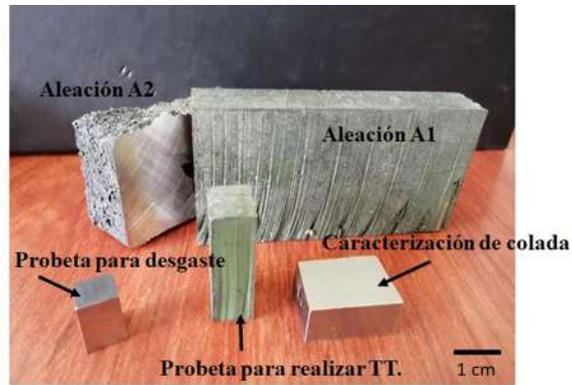
**Figura 3. 4.**Espectrómetro Q4 Tasman de BRUKER.

### 3.4 Corte de lingotes

Terminando la fabricación de las aleaciones, fueron seccionadas para poder realizar la caracterización microestructural y aplicación de tratamientos térmicos. Se cortaron en barras de aproximadamente  $1.5 \times 15 \times 10$  cm como se muestran en la figura 3.6. El proceso de corte se realizó por chorro de agua con solución de partículas abrasivas. Se optó por esta técnica por ser un proceso que no perjudica las propiedades microestructurales por calentamiento durante el corte. Los lingotes fueron cortados en su totalidad. Posteriormente se realizaron cortes a las barras, mediante una cortadora metalográfica figura 3.5 que utilizó disco abrasivo marca Astromex para materiales de alta dureza con cantidades de refrigerante considerables para evitar el calentamiento excesivo del material durante el proceso de corte. Se realizaron corte para probetas para caracterización microestructura en condición de colada de  $2 \times 2 \times 1$  cm y para tomar las mediciones de dureza. Posteriormente se contaron de  $1 \times 1 \times 1.5$  para realizar los ensayos de desgaste por deslizamiento y finalmente se obtuvieron probetas para realizar los tratamientos térmicos de envejecido de  $1.5 \times 2 \times 10$  cm.



**Figura 3. 5.** Cortadora metalográfica marca Buehler



**Figura 3. 6.**Corte de lingotes.

### **3.4 Caracterización microestructural en condición de colada**

El proceso de caracterización de las aleaciones solidificadas, se realizó por las técnicas tradicionales de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica así como por difracción de rayos X.

#### **3.4.1. Microscopia óptica (MO) en condición de colada.**

La microscopia óptica en condiciones de colada se llevó a cabo con el objetivo de identificar la microestructura inicial y corroborar si efectivamente contamos con una estructura dendrítica característica de una superaleación base Ni. Se utilizaron probetas de 2×2×1 cm para realizar la caracterización. Se comenzó con el rectificado de la superficie a ser observada por microscopia. Posteriormente se aplicó un desbaste burdo con lijas de carburo de silicio de grano grueso de grado 80 a 400. Seguido de un desbaste fino con lijas grado 600 a 2000. Se realizó un pulido utilizando un paño de nylon y pasta de diamante de 6 y 3 $\mu$ m como abrasivo y lubricante de la marca Buehler. Finalmente se procedió a un pulido más fino con pasta de diamante de 1 $\mu$ m por un tiempo aproximado de 20 min a 200 revoluciones por min utilizando un equipo Buehler figura 3.7



**Figura 3. 7** Pulidora metalográfica Buehler Ecomet 30.

En condición de pulido se observaron las probetas en condiciones de colada de la aleación A1 y A2, para poder observar la presencia de microhuecos que pudieron formarse durante el proceso de solidificación. Se utilizó un microscopio metalúrgico Nikon epihot 300 y se tomaron imágenes a 100, 200, 500 y 1000 magnificaciones tomando detalle de los poros y fases presentes.

La porosidad se midió por análisis de imágenes de muestras pulidas en condiciones de colada, se analizó una superficie de 4 mm<sup>2</sup> mediante fotomicrografías digitalizadas por un microscopio metalúrgico Nikon y se caracterizaron las porosidades, carburos y el eutéctico ( $\gamma / \gamma'$ ).

#### **3.4.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) en condición de colada.**

Para la caracterización realizada en microscopia electrónica de barrido se utilizaron las probetas anteriormente utilizadas en MO. Para revelar la microestructura se utilizó el reactivo químico compuesto por 10 gr de CuSO<sub>4</sub>, 50 ml de HCl y 50 ml de agua destilada. Se realizó el ataque químico mediante la técnica de inmersión realizando movimiento oscilante con la superficie de la probeta sumergida en el reactivo, por un tiempo de 30 seg. Posteriormente las probetas se observaron mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL JSm-7600F a 20 kV (figura 3.8) para la obtención de imágenes y microanálisis por EDS.



**Figura 3. 8.** Microscopio electrónico de barrido MEB marca y modelo JEOL JSm-7600F

### **3.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET) en condición de colada.**

Se realizó microscopía electrónica de transmisión en condición de colada para las dos aleaciones A1 y A2 con la finalidad de observar la formación de precipitados gamma prima formados durante el proceso de solidificación. Se utilizó un MET marca PHILIPS y modelo EM420 que se muestra en la imagen 3.9. Las muestras para MET, se prepararon discos de 3 mm de diámetro, a partir de láminas finas cortadas de la muestra global, la lámina fue adelgazada por desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio (grados 80 a 2000) hasta llegar a un espesor de 80  $\mu\text{m}$ , posteriormente fue perforado para obtener los discos de 3 mm de diámetro. A continuación, cada disco fue adelgazado con papel abrasivo de carburo de silicio grado 2000 hasta dejarlos aproximadamente a 30  $\mu\text{m}$  de espesor. Los discos fueron electropulidos hasta la perforación con una solución de 50 ml de ácido perclórico en 950 ml de metanol, en un equipo TenuPol-5 STRUERS Electropolisher, utilizando un voltaje de 30 V y a una temperatura de  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figura 3.10).



**Figura 3. 9.** Microscopio electrónico de transmisión PHILIPS y modelo EM420



**Figura 3. 10.** TenuPol-5 STRUERS Electropolisher.

### **3.4.3. Difracción de rayos X (DRX) en condición de colada.**

También se realizaron estudios de difracción de rayos X, en un difractómetro Bruker D8 (Figura 3.11) para identificar las diferentes fases presentes en las aleaciones en condiciones de colada; las pruebas se llevaron a cabo en muestras solidas de  $1 \times 1 \times 0.5$  cm. mediante el uso de radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  en muestras girando a 15 rpm, en un rango de  $35-105^\circ$  2 theta.



**Figura 3. 11.** Difractómetro de rayos X Bruker D8

### **3.4.4. Evaluación de dureza Vickers en condición de colada.**

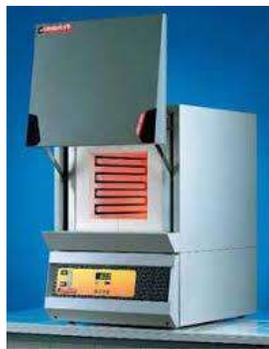
El ensayo de dureza se realizó para tener una idea general de la dureza global de las dos aleaciones en condiciones de colada. Estos ensayos se realizaron con un durómetro Vickers (figura 3.12), con una carga de 10 kg por un lapso de 10 segundos, se realizaron 10 indentaciones para obtener un promedio final.



**Figura 3. 12**Durómetro Vickers

### 3.5 Tratamientos térmicos.

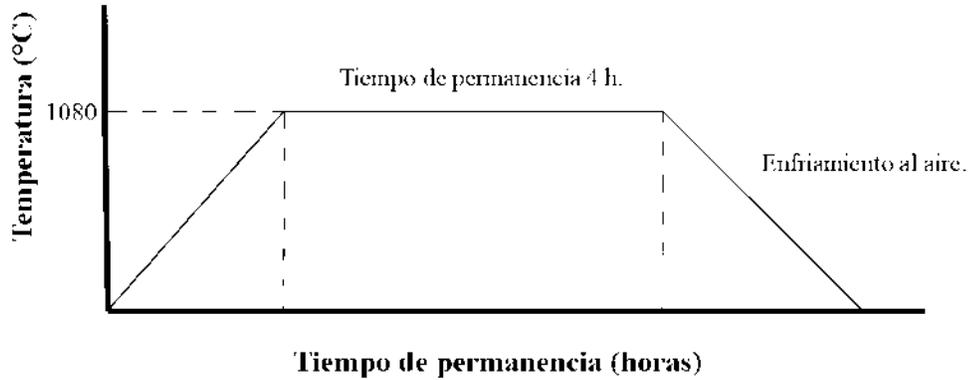
El tratamiento térmico de envejecido se realizó en una mufla de calentamiento por medio de resistencia eléctrica figura 3.13. El tratamiento de envejecido se realizó en tres etapas que se describen a continuación.



**Figura 3. 13.** Horno de tratamiento térmico tipo mufla marca Carbolite.

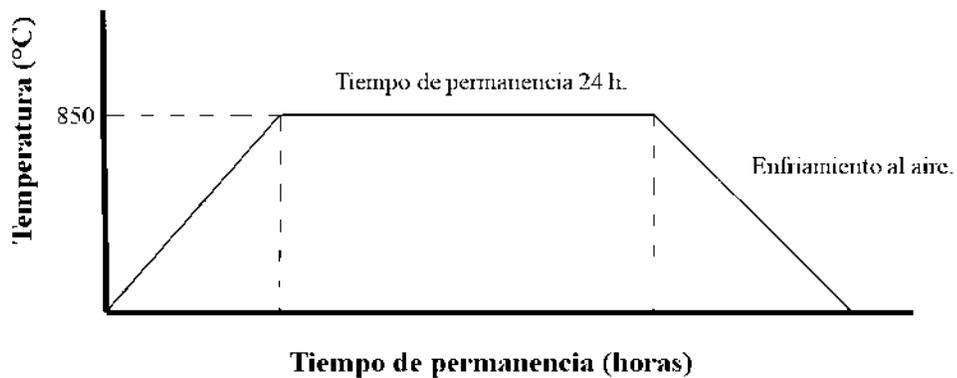
La primera etapa del tratamiento se llama solubilizado. Se utilizaron 10 probetas de la aleación A2 de 1.5 x2 x10 cm para el solubilizado, una se utilizó como muestra testigo del tratamiento y las 9 restantes para continuar los tratamientos posteriores. La aleación se calentó a una temperatura de 1080 °C, esta temperatura permite que las fases presentes entren en solución en la matriz  $\gamma$ .

El tratamiento térmico sigue la ruta que se muestra en la figura 3.14. Para alcanzar la temperatura deseada se utilizó un a velocidad de calentamiento de 17 °C/min hasta alcanzar los 1080 °C, seguido de una permanencia de 4 horas, tiempo suficiente para que los elementos de aleación puedan entrar en solución. Finalmente las probetas se sacaron del horno y fueron enfriadas al aire.



**Figura 3. 14.** Esquema de ciclo térmico utilizado para tratamiento de solubilizado

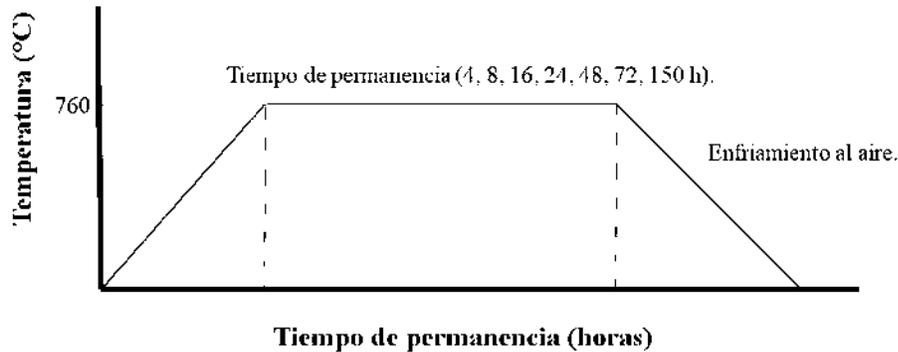
El tratamiento posterior al solubilizado es el tratamiento de envejecido. Este tratamiento de envejecido en aleaciones alto cromo, como es el caso de esta aleación, consiste en dos etapas: una primera etapa llamada estabilizado y una segunda llamada envejecido. El estabilizado tiene como objetivo dar inicio a la precipitación de la fase  $\gamma'$ , el tratamiento consiste en calentar el material a una temperatura por debajo de la temperatura de solubilizado. El tratamiento de estabilizado se realizó a una temperatura de 850 °C con una rampa de calentamiento de 17 °C/min, seguido de una permanencia de 24 horas y finalmente las probetas se enfriaron al aire, el esquema de tratamiento se observa en la figura 3.15. El número total de probetas fue de 8 probetas, dejando una probeta como testigo del estabilizado y las 7 restantes para el tratamiento final.



**Figura 3. 15.** Esquema de ciclo térmico utilizado para tratamiento de estabilizado.

Para realizar el tratamiento de envejecido se tomaron un total de 7 probetas de la aleación, una probeta para cada condición de envejecido. Las 7 probetas fueron calentadas hasta los 760 °C, utilizando una rampa de calentamiento de 17 °C/min, las condiciones de calentamiento fueron las

mismas para las 7 muestras y la única variable fue el tiempo de permanencia. Una vez alcanzada la temperatura de 760 °C, comenzó el tiempo de permanencias. Se sacaron 1 probetas del horno, a las 4 h transcurridas y se les dio un enfriamiento al aire, posteriormente se repitió este proceso a las 8, 16, 24, 48, 72 y 150 hrs de envejecido figura 3.16).



**Figura 3. 16.** Esquema de ciclo térmico utilizado para tratamiento de envejecido.

### 3.6. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico.

Las probetas fueron caracterizadas posteriormente a la aplicación del tratamiento térmico de la misma manera que se realizó para las probetas en condición de colada. Primero se cortaron las probetas tratadas. Se obtuvieron probetas de 1×1.5×2 cm para el análisis metalográfico y probetas de 1x1x1.5 cm para los ensayos de desgaste. El análisis metalográfico fue hecho de forma tradicional. La caracterización fue hecha mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de rayos X (DRX).

#### 3.6.1. Caracterización microestructural después del tratamiento térmico por MEB.

Para caracterización realizada con MEB se utilizaron las probetas tratadas térmicamente en todas las condiciones (S, E, 4, 8, 16, 24, 48, 72 y 150 hr). Las probetas fueron rectificadas para iniciar el proceso de desbaste mediante lijas de carburo de silicio. Se utilizaron lijas grado 80 a 2000 para realizar el desbaste y agua en abundancia para remover los residuos. Posteriormente se realizó un electropulido en un equipo Lectropol-5 marca Struers (Figura 3.17), se realizó con una solución de ácido perclórico al 10%, diluido en metanol a un voltaje de 30 V y un tiempo de 60 segundos. Una vez pulidas las probetas, se atacaron con el reactivo químico (10 gr de CuSO<sub>4</sub>, 50 ml de HCl y 50 ml de agua destilada) para revelar la microestructura, utilizando una técnica por inmersión realizando movimiento oscilante con la superficie de la probeta sumergida en el reactivo.

Posteriormente se utilizó un MEB marca JEOL JSm-7600F a 20 kV (figura 3.8) y se tomaron micrografías representativas de la microestructura en cada una de las condiciones de tratamiento térmico.



**Figura 3. 17**Lectropol-5 marca Struers

### **3.6.2 Caracterización microestructural después del tratamiento térmico por MET.**

La caracterización se realizó de la misma forma que en condición de colada para las probetas tratadas térmicamente, la diferencia es el número de probetas que en este caso observaron una por cada condición de tratamiento.

### **3.6.3. Evaluación de dureza Vickers después del tratamiento térmico.**

Se realizó el ensayo de dureza con un durómetro en la escala Vickers (figura 3.12), para tener una idea general de la dureza global de la aleación en todas las condiciones de tratamiento térmico, ya que al tener diferentes contenidos de la fase  $\gamma'$ , tendremos diferentes valores de dureza. Otro factor importante que modifica el valor de dureza general de la aleación, es mantener la aleación por largo tiempos de envejecido, lo cual produce un cambio en el tamaño y morfología de la fase  $\gamma'$ . Estos ensayos se realizaron con un durómetro Vickers, con una carga de 30 kg por un lapso de 10 segundos y se tomaron 10 indentaciones por probeta para posteriormente sacar un valor promedio.

### **3.7 Ensayo de desgaste por deslizamiento.**

Se realizó el ensayo al desgaste por deslizamiento. Los ensayos fueron realizados en condiciones de colada y en todas las condiciones de tratamiento térmico anteriormente mencionadas. Antes de realizar el desgaste las probetas fueron preparadas metalográficamente para eliminar todas las variables que pudieran afectar el resultado. Se aplicó desbaste con lijas de carburo de silicio (tamaño de grano 80-2000), posteriormente se realizó un pulido con paño de nylon y pasta de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ . Este proceso se realizó para partir de una superficie homogénea para

todos los ensayos y eliminar alguna condición de rugosidad que pudiera alterar el resultado de desgaste.

Antes de iniciar el ensayo, se preparó el anillo metálico para ser usado como contra cara, Para su preparación el anillo fue montado en un torno y se desbastó con lijas de carburo de silicio (grado 80-1000) y un pequeño pulido por 1 min con paño de nylon y pasta de 3  $\mu\text{m}$ . Es importante resalta que este proceso de preparación del anillo se realizó antes de cada ensayo.

Las probetas fueron corridas en el perfilometro óptico (figura 3.18) para revisar datos de rugosidad y características de superficie antes del ensayo.



**Figura 3. 18.** Perfilometro óptico marca Nanovea modelo Ps50

El ensayo se llevó a cabo en una máquina de desgaste mediante configuración bloque sobre anillo giratorio (figura 3.19) asistida por el software SIMATIC Win CC con un dispositivo de adquisición de datos que actúa como una interfaz entre la PC y el sensor de fuerza (celda de carga) para la digitalización de las señales analógicas para la medición del coeficiente de fricción. El ensayo se realizó sin lubricación (en seco), por una distancia total e ininterrumpida de 2000 metros, con una carga de 25 y 52 Newton, sobre una contracara endurecida de un acero M2, el cual tienen una dureza de 62 HRC. La contracara es un anillo de 6 cm de diámetro, el cual se hizo girar contra la probeta de la aleación (pin) a una velocidad constante de 0.70 m/s. Las probetas que se utilizaron tienen una geometría rectangular de 1x1x1.5 cm.



**Figura 3. 19.** Máquina de desgaste por deslizamiento mediante la configuración bloque sobre anillo giratorio.

### 3.7.1 Cálculo de volumen desgastado

Después de realizar el desgaste se calculó el volumen perdido de material. Se utilizó un perfilómetro óptico marca Nanovea Ps50 figura 3.18. Este equipo nos permite crear una imagen digital en 3 dimensiones de la probeta desgastada. El equipo recolecta datos en forma de perfiles. La resolución de las imágenes depende de los parámetros que se asignen para el barrido de la huella y se utilizó los siguientes parámetros: en eje X (desplazamiento durante el perfil para tomar un dato) se colectan datos cada 10  $\mu\text{m}$ ; y en eje Y (distancia entre perfiles) colecta datos cada 20  $\mu\text{m}$ . Se utilizó el software Professional 3D para procesar los datos obtenidos. Este equipo crea una imagen digital de la probeta barrida. Donde se muestra detalle de la topografía de la superficie y por medio de las herramientas del software se puede medir de manera confiable el volumen del material desgastado.

### 3.7.2 Coeficiente de fricción

El coeficiente de fricción ( $\mu$ ) se determinó a partir de los datos obtenidos por el software SIMATIC Win CC, la cual relaciona la fuerza tangencial entre la fuerza normal. El software considera la fuerza normal constante que es este caso se consideró en el primer ensayo de 25 N y en el segundo de 78 N, por otro lado la fuerza tangencial es medida por una celda de carga tipo S figura 2.20. Esta celda de carga transforma la carga ejercida a una señal analógica mediante la interface (bus) a la PC de manera automática. Finalmente el software entrega el coeficiente de fricción en función

de la distancia de deslizamiento el cual es calculado dividiendo la fuerza tangencial medida entre la carga normal aplicada.



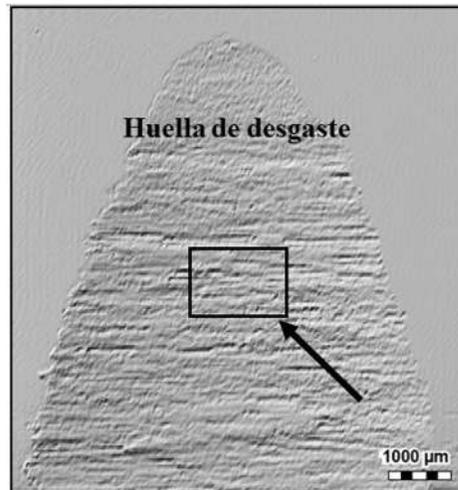
**Figura 3. 20.**Centro de carga tipo S.

### **3.8 Caracterización después del ensayo de desgaste.**

Después del ensayo de desgaste las probetas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido MEB y difracción de rayos X para observar comportamiento microestructurales y poder identificar los mecanismos de desgaste.

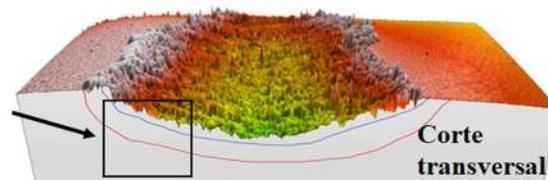
#### **3.8.1 Caracterización después del ensayo de desgaste por MEB.**

Se realizó la caracterización de MEB después de realizar el desgaste. Primero las probetas fueron analizadas en la huella de desgaste directamente. Las probetas no se trataron previamente, solo se les realizó una limpieza muy sencilla con alcohol y secadas con aire para eliminar partículas desprendidas que puedan contaminar el equipo de MEB. El equipo usado es el mismo que se utilizó anteriormente un JEOL JSm-7600F (figura 3.8). Se tomaron micrografías representativas de la superficie en la zona que indica la flecha de la figura 3.21. El análisis se realizó mediante el uso de las técnicas de electrones secundarios y retrodispersados, además de análisis puntual por EDS para el análisis de las películas de óxido.



**Figura 3. 21.** Huella de desgaste donde se indica con la flecha la primer zona de caracterización por MEB.

Posteriormente se realizó un corte transversal a la superficie desgastada para poder observar, el comportamiento de la microestructura de la aleación por debajo de la huella figura 3.22. Así como ver la deformación de la estructura en contacto deslizante. Se utilizaron electrones secundarios para crear imágenes, donde se observó la evolución de la estructura al ser sometida a una carga normal y una carga tangencial y poder determinar el que porcentaje de deformación plástica de la microestructura por debajo de la huella de desgaste.



**Figura 3. 22.** Corte transversal de la huella desgastada.

### 3.8.2. Caracterización de los residuos del desgaste

Los fragmentos o residuos de cada ensayo fueron colectados y analizados mediante MEB. Se realizaron imágenes mediante electrones secundarios y retrodispersados para observar la morfología y tamaño de las partículas, además se realizaron análisis por EDS con la finalidad de identificar el mecanismo de desgaste por oxidación, así como los posibles óxidos formados en el proceso. Finalmente se realizó difracción de rayos X, a los residuos del desgaste (debris), mediante

el difractometro Bruker D8 (Figura 3.11) para identificar los diferentes óxidos contenidos en las partículas desprendidas; las pruebas se llevaron a cabo mediante el uso de radiación Cu-K $\alpha$  en muestras girando a 15 rpm, en un rango de 35-105° en configuración 2 theta con un paso de 0.6/s.

## CAPÍTULO 4.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Caracterización en condición de Colada.

Las dos aleaciones se caracterizaron en condiciones de colada, con el objetivo de ver diferencias en microestructura por la diferencia en composición química, debido a que es la única variable durante su proceso de fundición.

##### 4.1.1 Composición química

La composición química de las aleaciones experimentales se muestra en la tabla 4.1. Las aleaciones están constituidas por elementos que se entran en solución en la matriz de la aleación como son: Fe, Mo, V, Al y Cr. Estos elementos endurecen la matriz en condiciones de colada, pero algunos de estos elementos tienden a formar compuestos intermetálicos con la aplicación de un tratamiento térmico. Los principales precipitados en superaleaciones, son la fase coherente a la matriz, llamada gamma prima ( $\gamma'$ ). Los contenidos de Al y Ti son de gran importancia ya que influye en el número de precipitados formados en la aleación y la fase gamma prima es la fase responsable de proveer resistencia a altas temperaturas a la aleación. Por otro lado el titanio forma carburos de alta temperatura también llamados carburos primarios, los cuales solidifican en las primeras etapas del proceso de solidificación. Los elementos Cr y Mo forman carburos, a menor temperatura además de ser carburos metaestables que tienden a cambiar su estequiometría con tratamientos posteriores.

Las superaleaciones son conocidas por tener muchos elementos de aleación en su composición química y esto a su vez es todo un reto para los fundidores, para obtener piezas sanas durante el proceso de solidificación. El frente de solidificación tiende a tener un grado de subenfriamiento muy grande, lo cual crea defectos en la pieza solidificada. Uno de los defectos más importantes y difícil de eliminar es la formación de microhuecos entre los brazos dendríticos. El análisis del presente trabajo va enfocado a la formación de estos microhuecos durante la última etapa de solidificación y de cómo la formación de algunos precipitados puede rellenar una parte del hueco, logrando con ello reducir el tamaño del mismo.

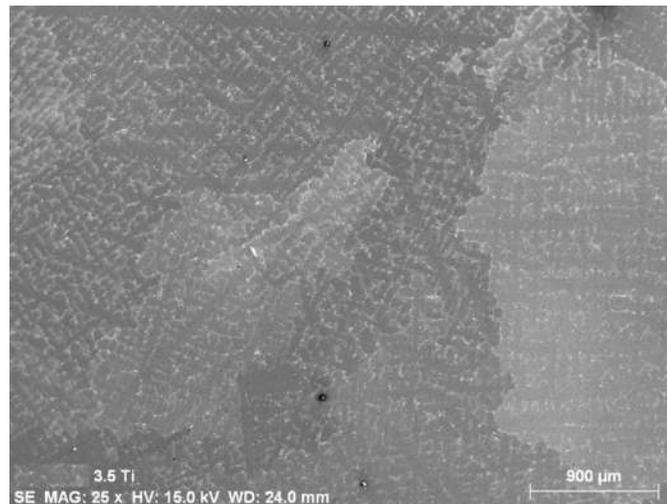
**Tabla 4.1.** Composición química de las dos aleaciones experimentales producidas en condiciones de vacío.

	Cr	Co	Mo	Al	Ti	V	C	Fe	Zr	Ta	B	Ni
A 1	20.2	13.7	4.78	1.19	0.69	0.042	0.08	2.34	0.005	0.23	0.008	Bal.
A 2	20.5	13.6	5.03	1.57	3.42	0.115	0.15	1.64	0.076	0.24	0.01	Bal.

La tabla 4.1 muestra la composición química de las aleaciones. Cada elemento en la aleación tiene un objetivo específico y contribuye al buen funcionamiento de la aleación. El cromo se utiliza para mejorar la resistencia a la corrosión, este elemento se encuentra en solución sólida en la matriz  $\gamma$  y tiende a formar una capa pasivadora que disminuye la corrosión. Debido al alto contenidos de cromo, este tipo de aleaciones son conocidas como superaleaciones alto cromo. El aluminio y titanio son los elementos responsables de formar la fase de refuerzo gamma prima  $\gamma'$ ; elementos como molibdeno, cobalto y hierro se encuentran en su mayoría en la matriz  $\gamma$ , como elementos sustitucionales y pueden aumentar la resistencia por endurecimiento por solución sólida, tal como lo explica Holt y Wallace [30]. Ellos destacan que estos elementos cambian el parámetro de red de la fase matriz  $\gamma$  lo cual se ve reflejado en la coherencia entre  $\gamma$  y la fase  $\gamma'$ , según estos investigadores, es un factor importante ya que disminuye el movimiento de dislocaciones aumentando la resistencia de la aleación. Por otro lado, el aluminio, vanadio y titanio en su mayoría, particionan a la fase  $\gamma'$  y también afectan al desajuste de red  $\gamma$ - $\gamma'$  y además modifican la dureza de la fase  $\gamma'$  [30]. También algunos de los elementos presentes pueden formar carburos que contribuyen a la resistencia total de la aleación. Por ejemplo el titanio y circonio tienden a formar carburos primarios, mientras que el cromo y el molibdeno forman carburos secundarios durante el enfriamiento o durante los tratamientos térmicos posteriores [30]; el vanadio, aunque en pequeñas cantidades, también puede formar parte de los carburos secundarios.

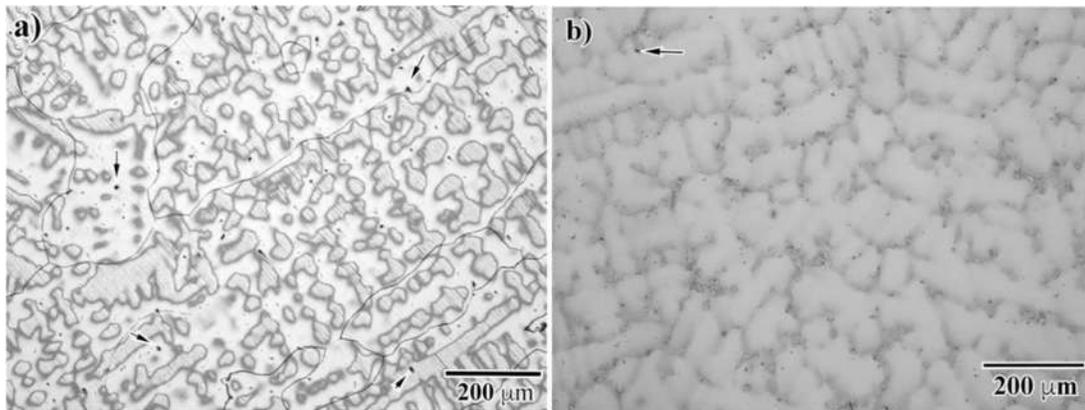
#### 4.1.2 Microestructura de colada.

La microestructura en superaleaciones es de vital importancia como toda aleación para su aplicación. En el presente trabajo se obtuvieron diferentes estructuras por los procesos térmicos que se aplicaron. La primera estructura es la obtenida durante el proceso de solidificación y es conocida como microestructura de colada (CC) la cual presenta una estructura dendrítica como se observa en la siguiente figura 4.1, muchas de la superaleaciones se utilizan en condición de colada y es importante obtener piezas sanas, libres de defectos.

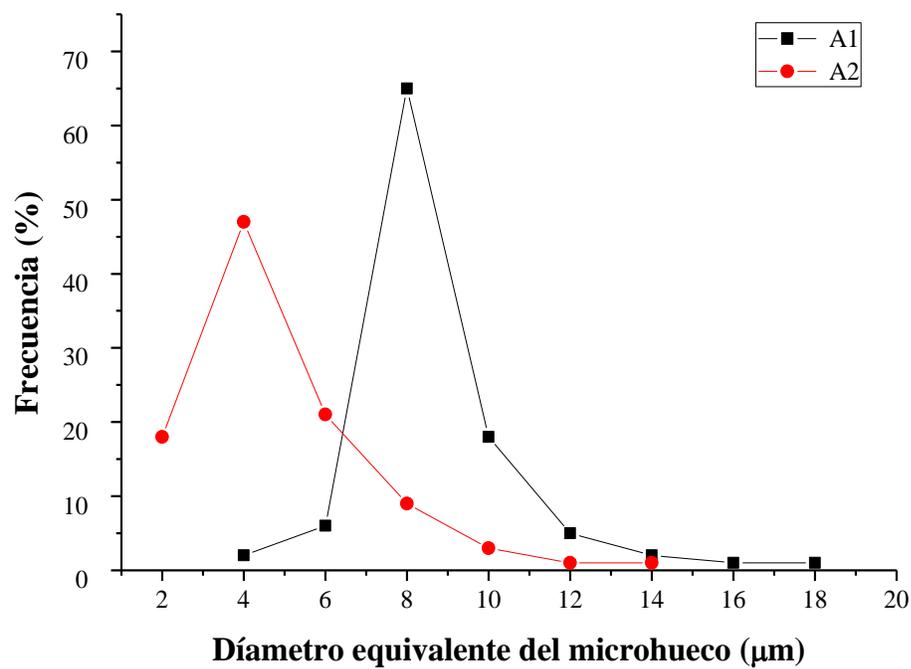


**Figura 4. 1.** Micrografía de MEB de la microestructura de colada de la aleación A2 en condiciones de colada, donde se muestra la solidificación dendrítica.

La figura 4.2 muestra micrografías de microscopía óptica de las aleaciones en condiciones de colada donde se puede observar la estructura dendrítica para ambas aleaciones y se indica con una flecha en cada fotografía los microhuecos observados. En las imágenes a) aleación A1 se aprecia mayor cantidad de microhuecos respecto a la aleación A2 que se formaron durante el proceso de solidificación. El conteo de microhuecos se realizó en condición de pulido sin ataque químico y el volumen de microhuecos para la aleación A1 es 0,08%, mientras que para la aleación A2 es sólo 0,02%; y tomando las porosidades como un círculo perfecto (diámetro de Feret), la distribución de tamaño se representa en la figura 4.3 con un diámetro medio de 8 micras para la aleación A1 y 4 micras para la aleación A2.



**Figura 4. 2.** Micrografías ópticas de las aleaciones en condiciones de colada que muestran la estructura dendrítica general observada. Además se observa porosidades por microcontracción. a) Aleación A1, b) Aleación A2.

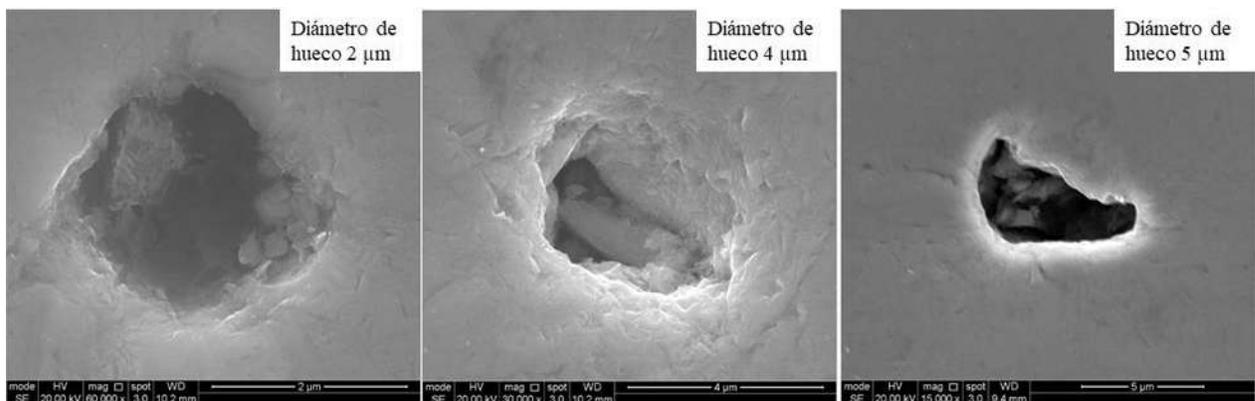


**Figura 4.3.** La distribución de tamaño de los microhuecos para las dos aleaciones experimentales.



**Figura 4. 4.** Micrográficas de MEB de porosidades típicas que se encuentran en la aleación A1 (pulido).

La figura 4.4 muestra fotografías de MEB de microhuecos que se encuentra en la aleación A1 en condiciones de pulido, se observa que tienen una forma semi-esférica o elíptica y los tamaños se encuentra entre 7 y 18  $\mu\text{m}$  de diámetro para estas imágenes, pero cabe señalar que son imágenes representativas de la aleación A1. Por otro lado, la figura 3.5 muestra micrográficas similares de microhuecos que se encuentran en la aleación A2. A diferencia de la aleación A1, en la aleación A2 se observan microhuecos de menor tamaño: 2, 4 y 5  $\mu\text{m}$ , y de la misma manera son micrográficas representativas de la aleación A2. Según la figura 4.3, el tamaño encontrado con mayor frecuencia fue de entre 6 y 10  $\mu\text{m}$  para la aleación A1, mientras que para la aleación A2 la mayoría se encontraban entre 2 y 6  $\mu\text{m}$  de diámetro.



**Figura 4. 5.** Micrográficas de SEM de porosidades típicas que se encuentran en la aleación A2 (pulido).

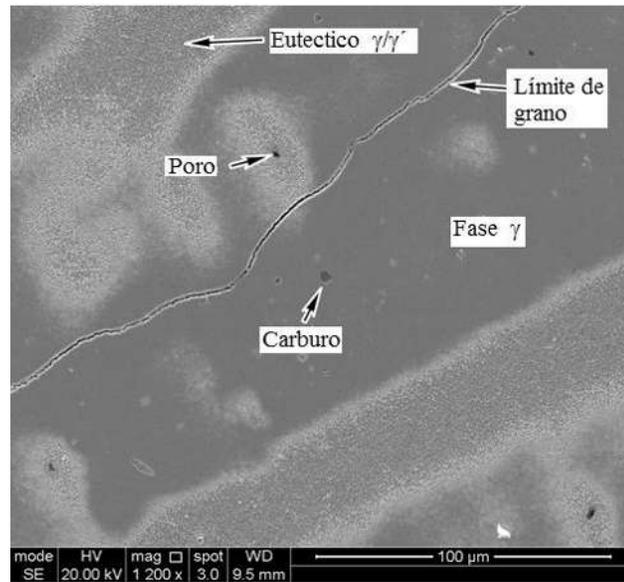
Los microhuecos representan un defecto casi inevitable en la mayoría de aleaciones de fundición y se debe, en parte, a la contracción asociada con la disminución de volumen que se produce durante la solidificación; particularmente si las aleaciones se funden en condiciones de vacío, como es el

caso de las presentes aleaciones. La mayoría de superaleaciones se producen en forma de monocristales, en moldes invertidos de una cascarilla delgada de un cerámico con alto gradiente térmico, que forma la pieza, es un proceso muy eficiente, pero muy costoso. Otra forma muy utilizada es la solidificación dirigida o direccional de aleaciones policristalinas. Y finalmente una solidificación equiaxial donde se obtienen una microestructura similar a la que se mostró en las imágenes anteriores. Cualquiera que sea la técnica utilizada, durante el proceso de solidificación puede presentar defectos por formación de microhuecos y se debe al alto número de elementos dentro de su composición química, esto ocasiona segregación de elementos en el frente de solidificación lo cual produce pequeñas zonas de metal líquido atrapado en regiones interdendríticas.

De acuerdo con la descripción de Anton y Giamei [112], cuando estas pequeñas partes de líquido atrapadas solidifican y se contraen, se tiende a formar una cavidad sin metal en forma de poro, este fenómeno se debe a que el hueco, ya no puede ser suministrado con líquido para asumir el cambio de volumen. Por lo tanto, la porosidad que se produce durante la solidificación está relacionada con el nivel de segregación química, que a su vez es una función del gradiente de temperatura, la velocidad de enfriamiento durante la solidificación y de la composición química de la aleación. Se consideran las mismas condiciones de solidificación para ambas aleaciones en el presente estudio y sólo la composición química define el nivel de segregación

#### **4.1.3 Microestructura de la aleación A1.**

La figura 4.6 muestra una micrografía de MEB representativa de la estructura de la aleación A1; se observa en esta figura, la fase matriz  $\gamma$  (gris oscuro), el eutéctico  $\gamma/\gamma'$  (zona brillante), algunos carburos, poros y un límite de grano.

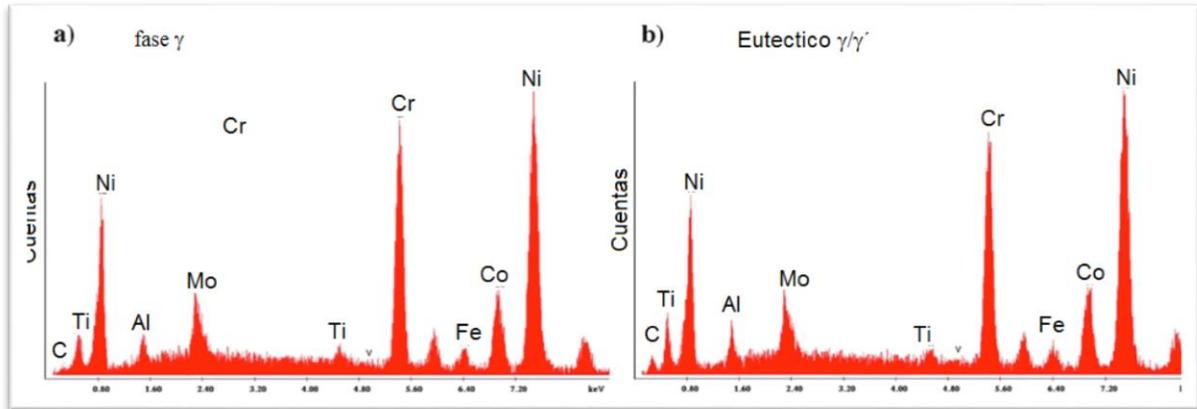


**Figura 4. 6.** Micrografía de MEB que muestra la microestructura general representativa de la aleación A1.

De acuerdo a la estructura mostrada, para la aleación A1 la solidificación es considerada de la siguiente manera: Líquido (L)  $\rightarrow \gamma + L$ ,  $L \rightarrow L + \gamma + \text{carburo de TiC}$ ,  $L \rightarrow L + \text{el eutéctico } \gamma/\gamma'$ ,  $L \rightarrow M_{23}C_6$ . La secuencia de la solidificación, se forman primero las dendritas de fase  $\gamma$ ; la presencia de carburos dentro de la fase  $\gamma$  indica que estos deben formarse a altas temperaturas, y estos carburos son ricos en Ti, como se muestra a continuación. La formación del eutéctico  $\gamma/\gamma'$  en regiones interdendríticas ha sido reportado ampliamente en muchas aleaciones base níquel en áreas donde se presenta segregación de elementos como el titanio y aluminio, elementos promotores de la fase  $\gamma'$  [18, 30, 113-116]. Esta secuencia de solidificación también la muestra Chang y colaboradores [113], para la aleación Udimet 720Li (Cr-15.8%, Co-14.8%, Al-2.3%, Ti-5.1%, Mo-2.9%, W-1.25%). Aunque la composición química no es la misma, ya que la cantidad de Cr y Mo son más altos y las cantidades de Al y Ti son más bajas que la aleación en el presente estudio, la secuencia de solidificación de las dos aleaciones podría presentar un alto grado de similitud, debido a la segregación química de elementos que se encuentran en el frente de solidificación de ambas aleaciones. Chang y colaboradores [113] reportan la formación de la fase  $\eta$  al final del proceso de solidificación y observaron la formación de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  en la etapa final del proceso de solidificación.

La figura 4.7 muestra los espectros de energía dispersiva (EDS) tomados de las áreas de la fase  $\gamma$  y el eutéctico  $\gamma/\gamma'$  que se observaron en la figura 4.7. Los picos más altos de aluminio y titanio se

pueden observar en la matriz. Además, un pequeño pico de carbono se muestra en la zona eutéctica, pero no en la matriz. En la tabla 4.2 se muestran los análisis químicos semi-cuantitativos realizados en la fase  $\gamma$  y el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ , donde se corrobora lo que anteriormente se mencionó. Aunque estas lecturas no son mediciones del todo exactas, si muestran la presencia de cantidades más altas de titanio, carbono y aluminio en las regiones interdendríticas donde se forma el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ .

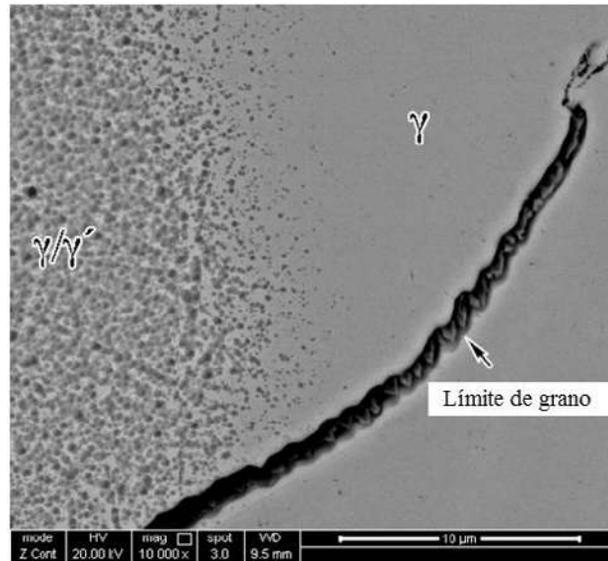


**Figura 4. 7.** Espectros de energía dispersiva (EDS) tomados en la matriz  $\gamma$  y el eutéctico  $\gamma / \gamma'$  de la aleación A1.

**Tabla 4. 2.** Análisis semicuantitativo que muestra las cantidades de elementos en la matriz y la región eutéctica de la aleación A1.

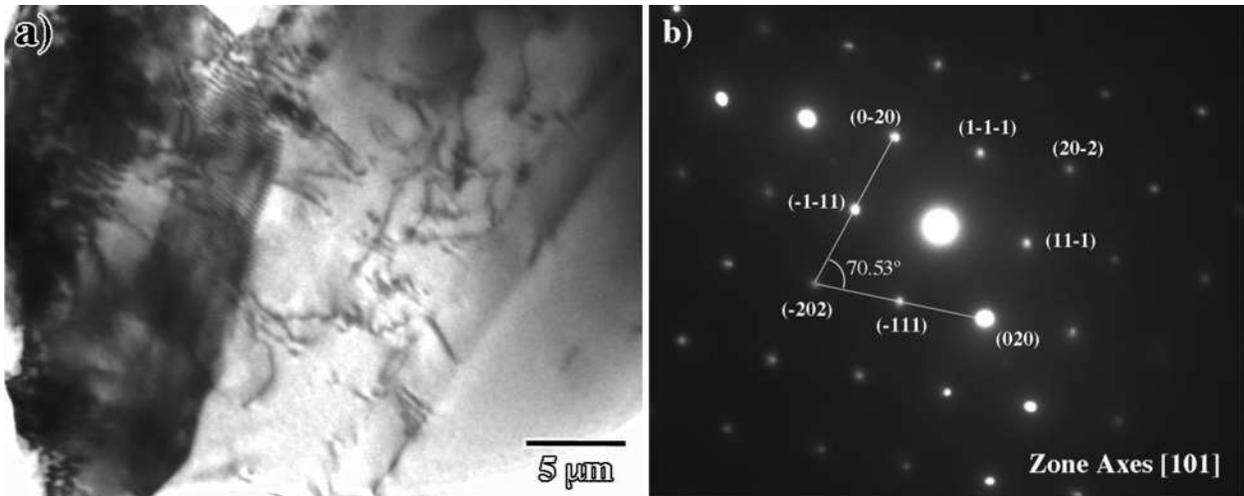
Elementos	Matriz $\gamma$ wt. %	Eutéctico $\gamma / \gamma'$ wt. %
C K	0.41	0.8
Cr L	3.45	4.8
Ni L	20.62	19.11
Al K	1.2	1.66
Mo L	3.51	4.13
Ti K	0.52	1.17
V K	0.18	0.11
Cr K	16.5	15.65
Fe K	1.45	1.13
Co K	12.39	10.67
Ni K	39.21	40.56

La figura 4.8 muestra una micrografía de MEB de la aleación A1 generada con electrones retrodispersados (contraste Z), se observa claramente el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ , así como también la matriz y el límite de grano. En esta micrografía, no hay evidencia de la precipitación de la fase  $\gamma'$  dentro de la matriz. Aunque existe la presencia de titanio y aluminio disueltos en la matriz, tales cantidades no son suficientes para promover la precipitación de la fase  $\gamma'$  durante el enfriamiento y valga la redundancia se tiene una matriz libre de  $\gamma'$ .



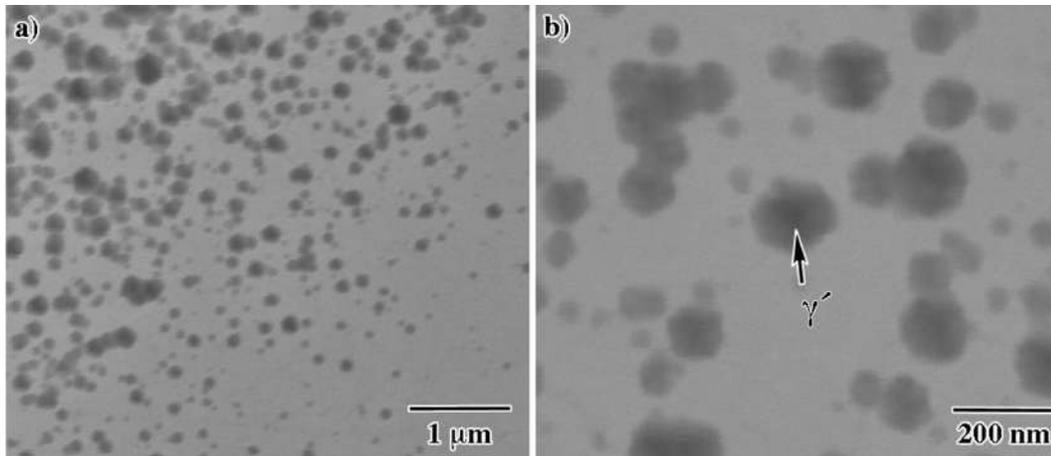
**Figura 4. 8.** Imagen de electrones retrodispersados en MEB de la aleación A1 donde se observa el límite de grano entre la matriz y el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ .

La figura 4.9 muestra una micrografía de MET de la matriz y el patrón de difracción de electrones en el área seleccionada (SADP) del grano oscuro. A partir de estas imágenes se puede confirmar que no hay precipitación de fase  $\gamma'$  en la matriz y apenas se observan algunas dislocaciones que es común a partir de una estructura solidificada. Los puntos brillantes de la SADP corresponden a los planos de la estructura fcc de la matriz  $\gamma$ .



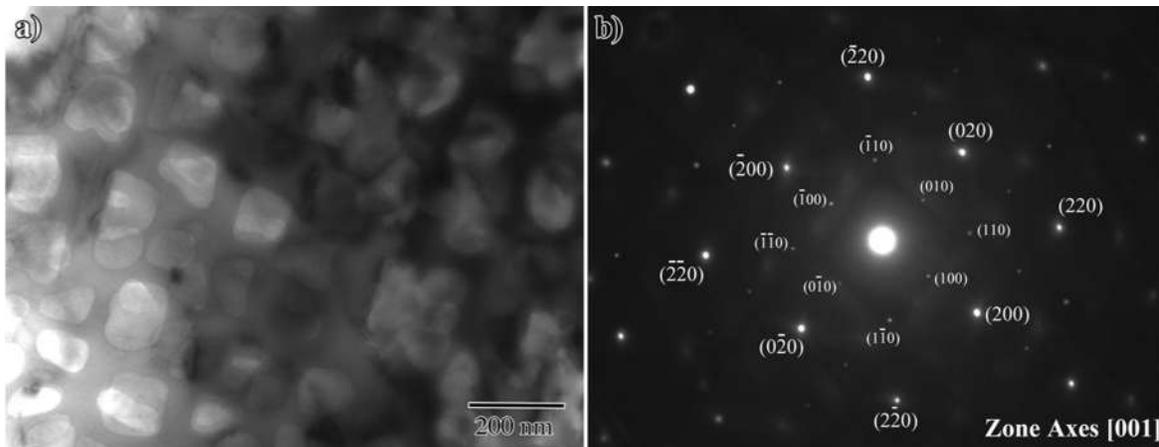
**Figura 4. 9.** Micrografía de campo claro de MET y el patrón de difracción que muestra una matriz libre de la fase  $\gamma'$ .

Por otro lado, la figura 4.10 muestra micrografías de MEB tomadas con contraste Z que muestran detalles del eutéctico  $\gamma/\gamma'$ . Se pueden observar partículas de  $\gamma'$  de un tamaño entre 50 a 200 nm, estas partículas tienen una forma circular en su mayoría, también se puede observar una precipitación aleatoria, de la misma forma, se observa que la diferencia de tamaños entre precipitados es muy amplia. Realizando microscopia de transmisión se observa la imagen de campo claro en la figura 4.11 donde se muestran detalles más precisos de las partículas  $\gamma'$ ; en la misma figura se muestra el patrón de difracción típico para este tipo de eutécticos, que ya han reportado otros autores [18, 114, 117], los puntos brillantes y de mayor tamaño corresponden a la fase cubica  $\gamma$  y los puntos pequeños entre los más grandes forman una superred que corresponden la fase coherente  $\gamma' \text{Ni}_3$  (Al, Ti).

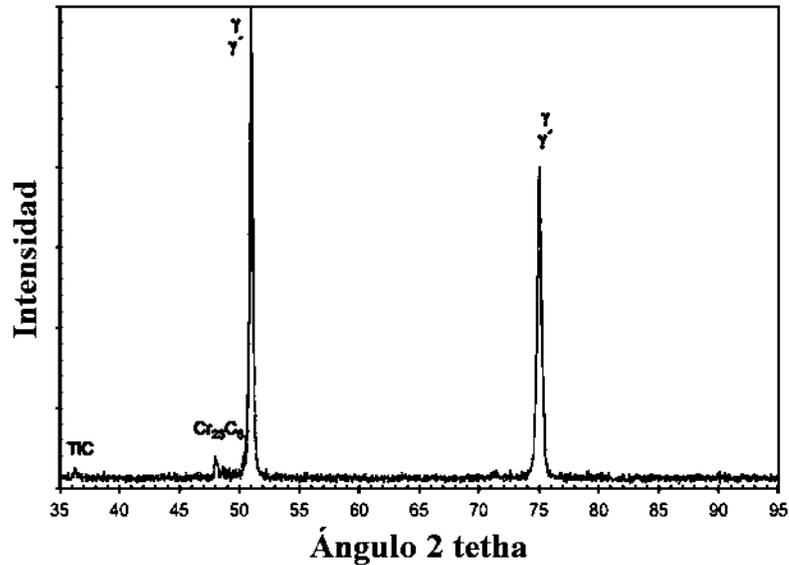


**Figura 4. 10.** Imágenes de electrones retrodispersados de MEB. Muestra el detalle del eutéctico  $\gamma/\gamma'$  en la aleación Al. Las partículas de la fase  $\gamma'$   $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$  están dentro del rango de 50 a 200 nm.

Dado que ambas fases son de estructura cristalina fcc y son coherentes, no pueden distinguirse con un patrón de difracción de rayos X común debido a que sus picos difractan en los mismos ángulos, como se muestra en la figura 4.12. Sin embargo, como se ve desde la misma figura, se detectaron picos correspondientes a los carburos de estequiometría MC (TiC y MoTiC).



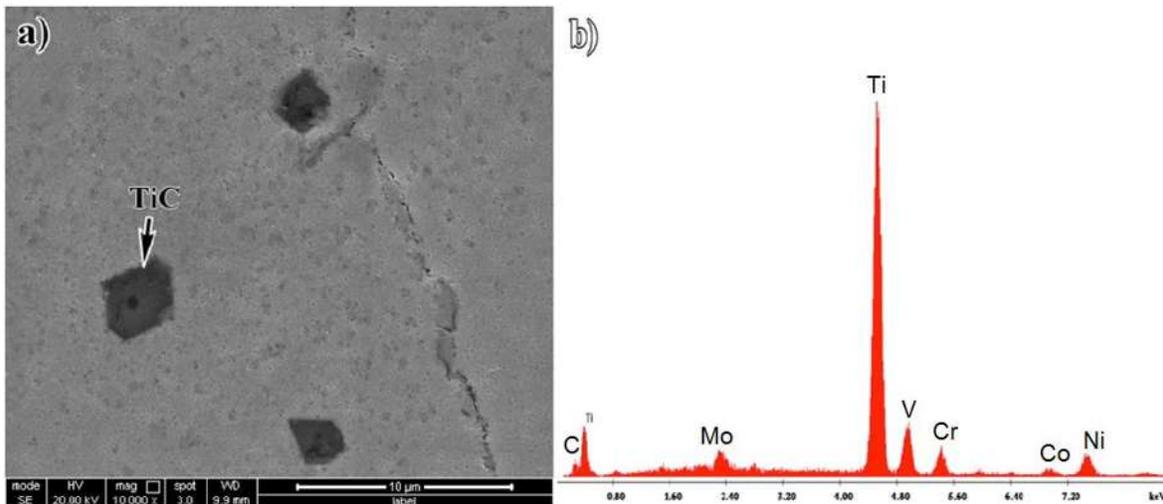
**Figura 4. 11.** Imagen de MET de campo claro (a) muestra detalle de las partículas precipitadas de  $\gamma'$ ; (b) muestra la SADP a partir de (a) que muestra el patrón de difracción típico para este tipo de eutécticos, grandes puntos brillantes correspondientes a  $\gamma$  y pequeñas puntos o manchas entre los más grandes correspondiente a la fase  $\gamma'$   $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ .



**Figura 4. 12.** Patrón de difracción de rayos X de la aleación 1, que muestra picos de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  (solapados), y los picos correspondientes a los carburos TiC y  $M_{23}C_6$ .

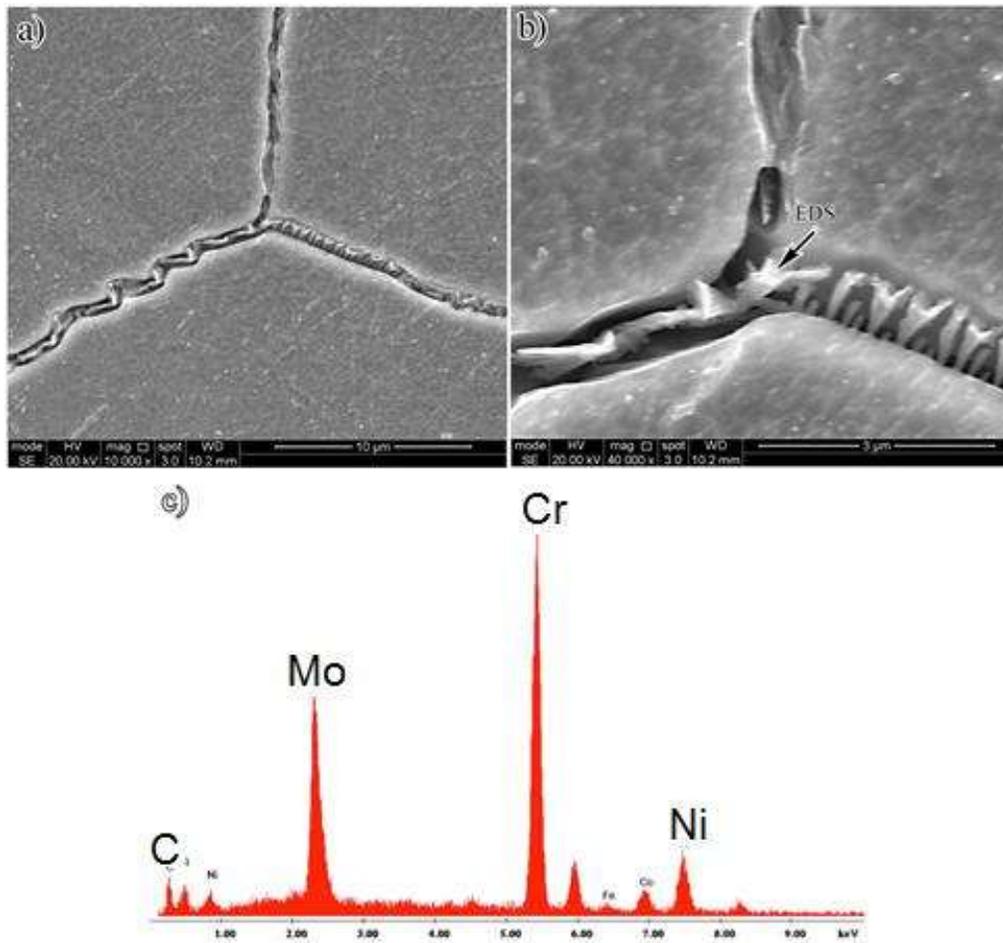
La Figura 4.13 muestra evidencia de la presencia de TiC en la microestructura de la aleación; se observaron pequeños carburos facetados entre 2 y 5 micras de tamaño que se encuentran en toda la aleación y que representa 0,12% de la microestructura. La presencia de titanio y carbono en el metal fundido promueve la precipitación de este tipo de carburo desde las primeras etapas de solidificación. Por otro lado, los carburos ricos en cromo se desarrollan en los límites de grano en la última etapa de solidificación, y de acuerdo con diferentes autores [18, 30, 118, 119], la presencia de carburos de tipo  $Cr_{23}C_6$  en aleaciones base Ni y que están conformados principalmente cromo y carbono.

Debido a la baja solubilidad del carbono en níquel y la segregación de cromo durante la solidificación, el último líquido para solidificar se enriquece en estos dos elementos dando lugar a la formación de tales carburos durante esta última etapa de solidificación o incluso durante el enfriamiento aún cuando la aleación se encuentra completamente solidificada.



**Figura 4. 13.** Micrografía de MEB; a) muestra pequeños carburos de titanio facetados en la microestructura de la aleación A1. b) EDS del carburo que se muestra en la imagen a).

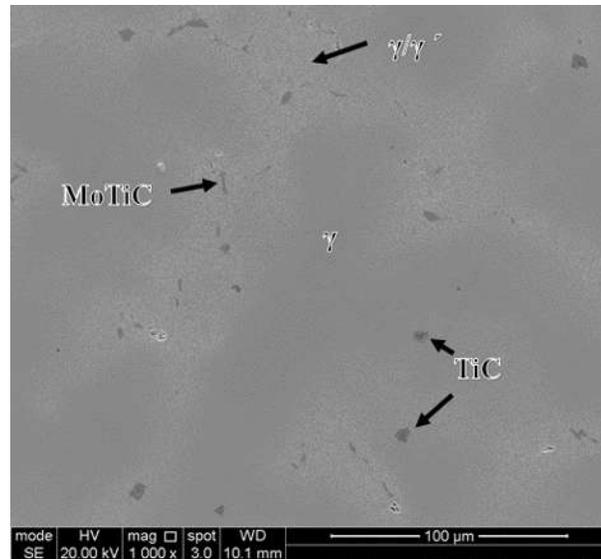
La figura 4.14 muestra la presencia de carburos de cromo en los límites de grano lo cual concuerda con los resultados obtenidos por microanálisis. Se observó la presencia de molibdeno en el carburo, pero la estequiometría del carburo la define la presencia del cromo, como se muestra por el patrón de difracción de rayos X. La morfología del carburo en los límites de grano corresponde a una morfología dendrítica continua, lo cual nos dice que se forman durante la última etapa de solidificación; esto se ha reportado por algunos investigadores [30, 118]. Ellos mencionan que se encuentran aislados unos de otros, así como la morfología de este tipo de carburos cuando se forman en el estado sólido durante los tratamientos térmicos. También sugieren que los carburos  $M_{23}C_6$  que precipitan en el estado sólido crecen como partículas aisladas alineados en los límites de grano; esta precipitación refuerza el límite de grano y aumenta la resistencia a la fluencia. Sin embargo, para la presente aleación, la cadena continua de carburo de cromo puede tener un efecto perjudicial sobre esta propiedad por la fragilidad de límite de grano (ver figura 4.14a-b).



**Figura 4. 14.** Las imágenes de MEB. a) y b) muestran la presencia de carburos de cromo en límites de grano. c) muestra los EDS de los carburos observados en la imagen b).

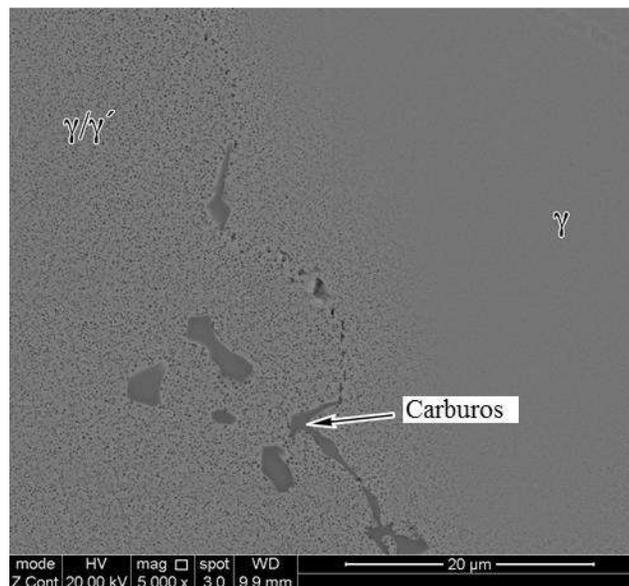
#### 4.1.3. Microestructura de la aleación 2.

La Figura 4.15 muestra una micrografía de MEB donde se puede ver una estructura representativa de la aleación A2; una matriz  $\gamma$  (gris) dendrítica, carburos primarios MC ricos en Ti dentro de la matriz, y una región más clara o región interdendrítica que es donde se forma el eutéctico  $\gamma/\gamma'$  así como algunos carburos MC ricos en Mo y Ti. Es necesario tomar en cuenta que los carburos MC ricos en Ti en la matriz son facetados y se caracterizan por tener un núcleo con apariencia más oscura justo en el centro del carburo, mientras que los carburos MC ricos en Mo y Ti son redondeados y alargados además de que aparecen dentro de la región interdendrítica.



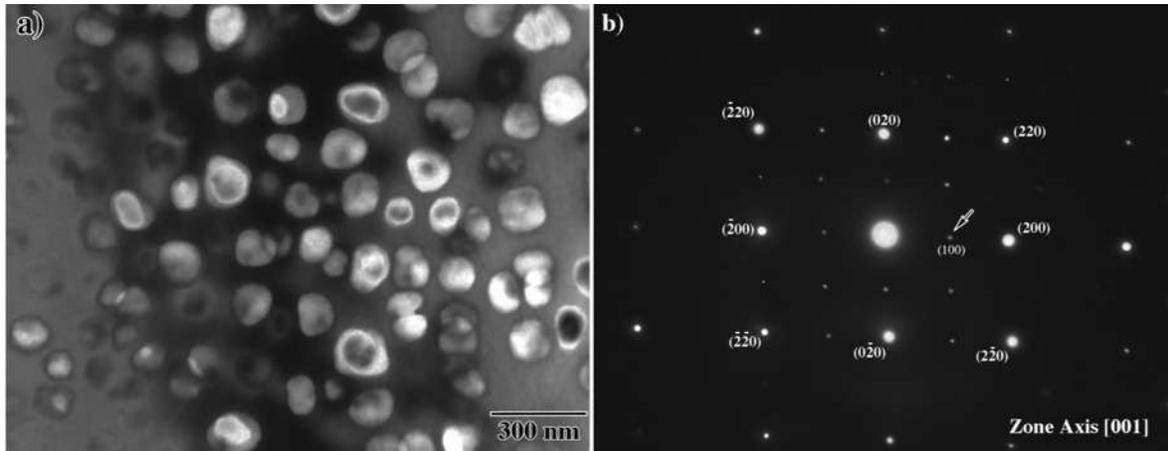
**Figura 4. 15.** Imagen de MEB de la microestructura de la aleación A2.

Para la microestructura observada en la aleación A2, la ruta que siguió el proceso de solidificación es la siguiente: Líquido (L)  $\rightarrow \gamma + L$ ,  $L \rightarrow L + \gamma +$  carburo de TiC,  $L \rightarrow L +$  eutéctico  $\gamma/\gamma'$ ,  $L \rightarrow \text{MoTiC}$ . Una vez más, la secuencia de la solidificación es similar a la aleación A1 reportada por Chang y colaboradores [113], para una aleación Udimet 720Li, con la única diferencia en la etapa final de la solidificación. Para este caso, el líquido final solidifica en el carburo MC rico en Mo y Ti.



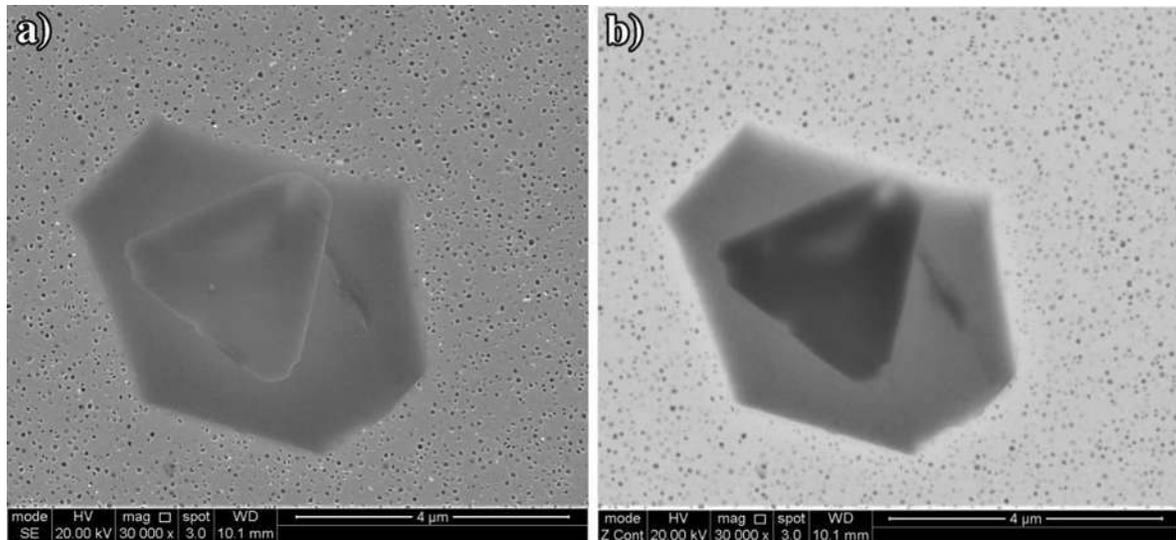
**Figura 4. 16.** Muestra una imagen de MEB hecha con electrones retrodispersados donde se observa la fase matriz  $\gamma$ , el eutéctico de la aleación A2 y los carburos MC.

La Figura 4.16 muestra una imagen de electrones retrodispersados que muestra la matriz y la región eutéctica; se observa la precipitación de partículas esféricas de la fase  $\gamma'$  y los carburos MoTiC alargados dentro de la zona interdendrítica. Se pueden observar más claramente los precipitados  $\gamma'$  en formas semiesféricas en la micrografía de MET de campo oscuro y su respectivo SADP de la figura 4.17.



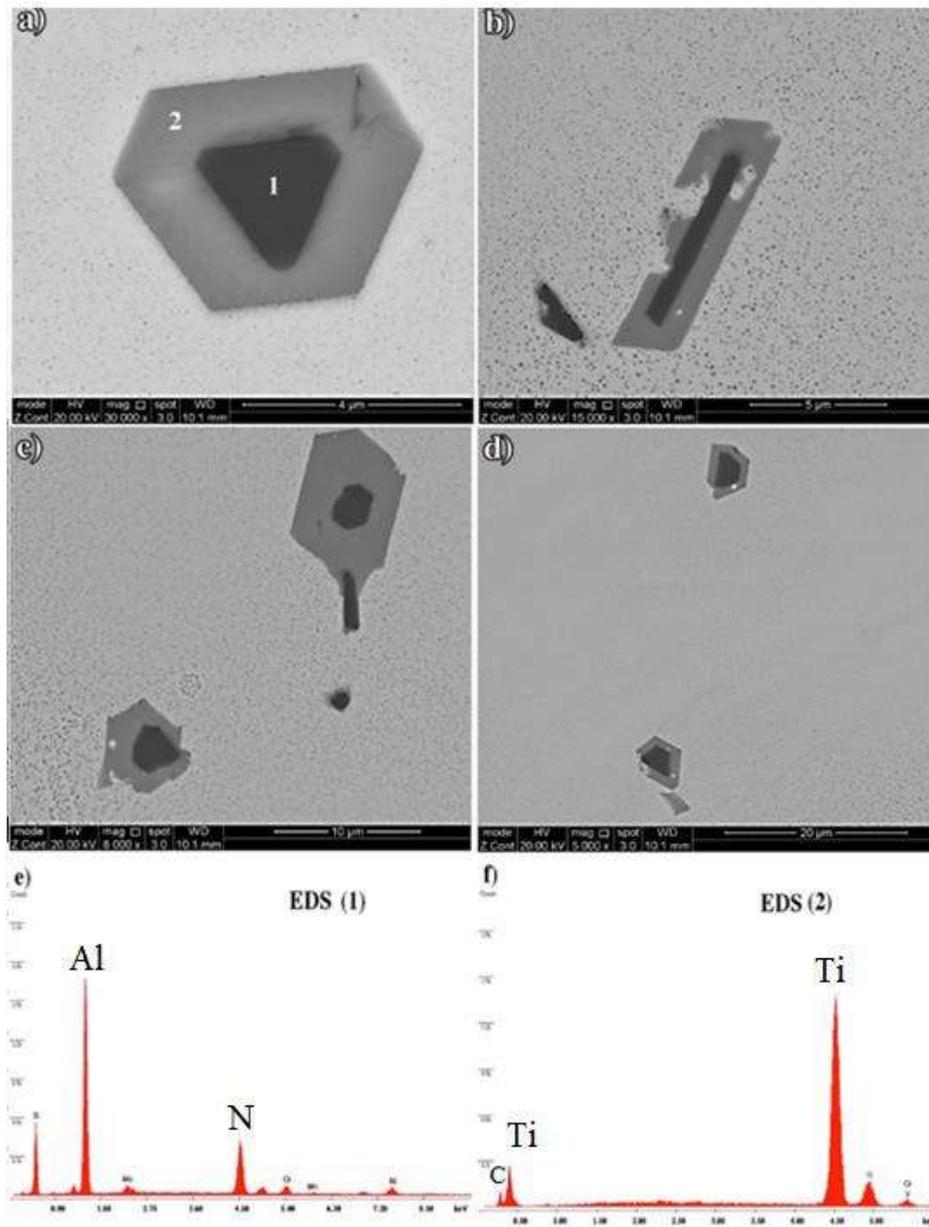
**Figura 4. 17.** a) Se muestra una imagen de campo oscuro de MET donde se observa la forma semiesférica de los precipitados de  $\gamma'$ . b) muestra la SADP generada de la imagen de campo oscuro y de uno de los precipitados de  $\gamma'$ .

Los carburos MC primarios de forma facetada fueron identificados como TiC. Debido a las cantidades de titanio y el carbono en la aleación A2, se promueve la formación de una gran cantidad de carburos primarios, estos carburos son partículas facetadas de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de diámetro promedio. Se observó que algunos de estos carburos primarios tenían un núcleo de una fase diferente. La presencia de este núcleo no era tan evidente a partir de imágenes de electrones secundarios de MEB, pero claramente se manifestó mediante el uso de contraste Z (ver figura 4.18).



**Figura 4. 18.** Micrografías de MEB de la aleación A2. a) muestra el carburo de titanio con una partícula dentro del carburo. b) imagen de electrones retrodispersados donde se ve claramente la presencia de una partícula ajena al carburo de titanio.

El alto contraste entre las partículas y su núcleo en la imagen de electrones retrodispersados (fig. 4.18b) pone en evidencia la diferencia en la composición química de estas dos fases. La figura 4.19 muestra una serie de micrografías de contraste Z que evidencian el tamaño y la forma de los carburos primarios que se encuentran en esta aleación; Además se muestra el EDS (figuras 4.19e y 4.19f) que muestra la composición del núcleo negro y el carburo de tonalidad gris en la figura 4.19a. El microanálisis indicó que el núcleo de los carburos se forma de un intermetálico de nitruro de aluminio (AlN) y el carburo es claramente un TiC. Esto sugiere que los carburos pueden haber nucleado a partir de una partícula AlN desde el comienzo del proceso de solidificación. La mayoría de los estudios sobre la precipitación de carburos primarios en varias superaleaciones base Ni no reportan la formación del núcleo mencionado [120-123].

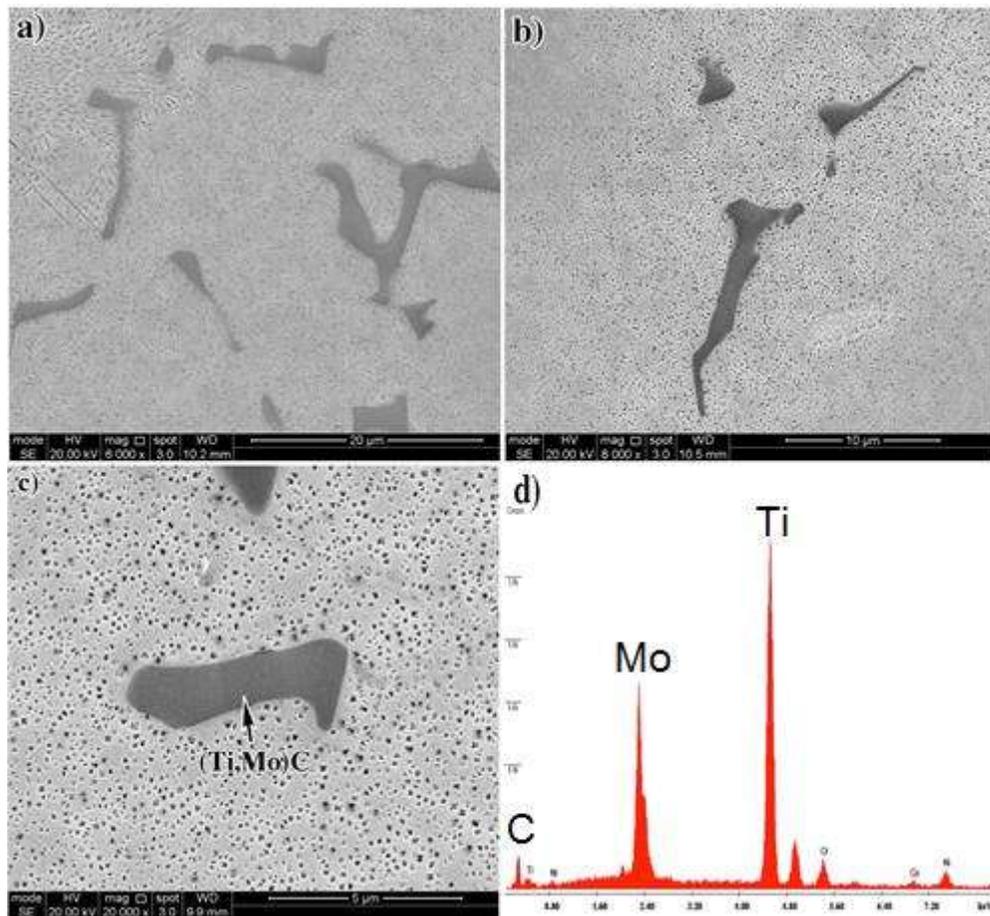


**Figura 4. 19.** Imágenes de MEB hechas con electrones retrodispersados. Las imágenes de la (a-b) se observa la forma y tamaño de los carburos de titanio encontrados en la aleación A1. En (e y f) se observan los EDS de la carburo y de la partícula oscura dentro del carburo hechos en la imagen a).

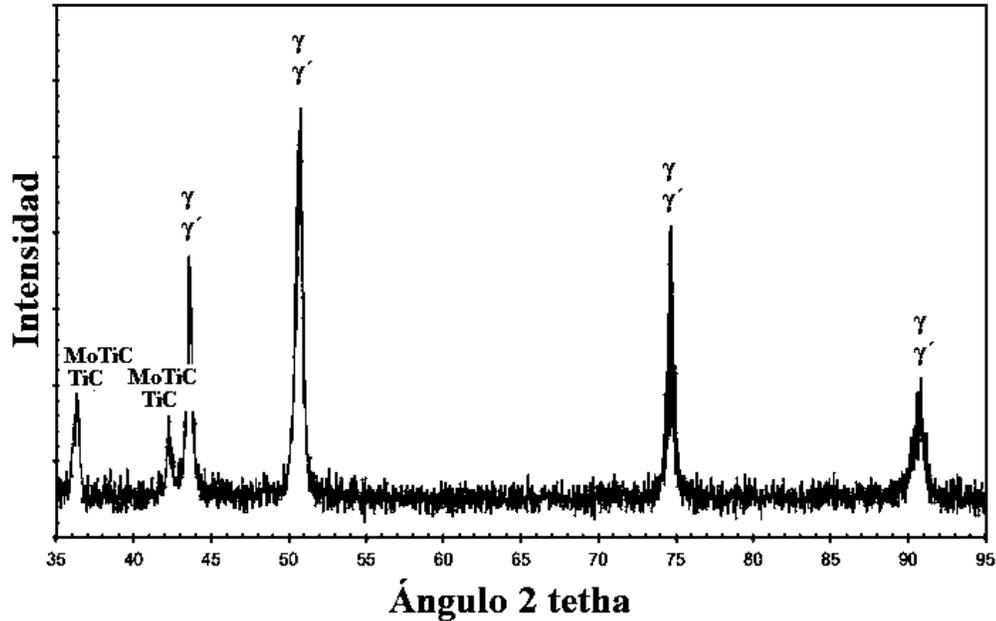
Sin embargo, Holt y Wallace [30] han documentado la nucleación de carburos MC en partículas de TiN en las aleaciones que contienen titanio; Además, Chen y colaboradores [124] han informado de la presencia de núcleos de óxido ricos en Hf o Al durante la solidificación de una superaleación MAR-M247 LC. Según estos investigadores, la forma y el tamaño de los carburos primarios dependen de las condiciones de solidificación, y si se nuclean o no en otras partículas depende de

la composición y la presencia de impurezas que contienen algunas aleaciones. En la presente aleación, el aluminio y titanio rechazado durante la formación de la fase  $\gamma$  puede conducir a la formación de pequeñas partículas de (AlN) en las que nuclean los carburos primarios TiC.

Los carburos de tipo MC formados en las regiones interdendríticas son carburos ricos en Ti y Mo como puede verse en las micrografías de la figura 4.20 y se corrobora con el patrón de difracción de por rayos X de la figura 4.21. Por otro lado el titanio y molibdeno segregan durante la solidificación hacia la región interdendrítica donde se forman estos carburos. Como se observa en la figura 4.20, la aleación A2 presenta grandes cantidades del carburo MC (Mo, Ti) en las regiones interdendríticas, debido a los efectos de segregación de estos elementos hacia estas zonas durante la solidificación.



**Figura 4. 20.** Imágenes de MEB. (a-c) carburos de MC en regiones interdendríticas. d) muestra el EDS del carburo y se puede observar la presencia de picos muy altos de Ti, Mo y C.



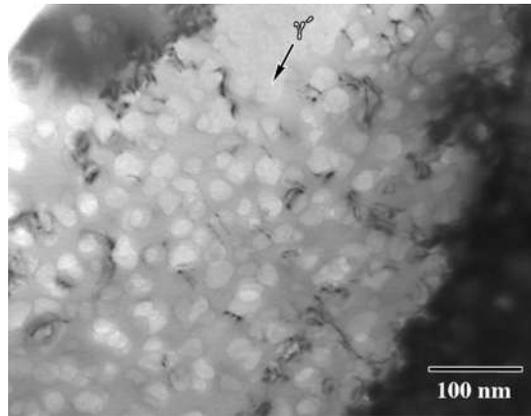
**Figura 4. 21.** Patrón de difracción de la aleación A2 que muestra los picos característicos de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  (interlapados) y también TiC y (Ti,Mo)C (también interlapados).

A partir de las micrografías de las figuras 4.18 y 4.19; es evidente la presencia de precipitados de la fase  $\gamma'$  que rodean a los carburos TiC primarios. A pesar de estos son áreas del centro de la dendrita y debieran ser zonas únicamente de matriz  $\gamma$ , es común encontrar partículas precipitadas de  $\gamma'$ , ya que estas precipitan durante el enfriamiento debido a las altas cantidades de aluminio y el titanio que queda en la matriz después de la solidificación.

La tabla 4.3 muestra la composición química semicuantitativa de la matriz  $\gamma$  y de la zona interdendrítica, donde se forma el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ ; de manera similar a la aleación A1, las cantidades de titanio y de aluminio son más altas en la región interdendrítica que en la matriz. Sin embargo, también es importante tener en cuenta que estos elementos se encuentran en mayores cantidades en la matriz de la aleación A2 que en la de la aleación A1. Por esta razón los precipitados de  $\gamma'$  se encuentran en la matriz de la aleación A2 y no en la matriz de la aleación A1. La figura 4.22 muestra una imagen MET de campo claro de la matriz  $\gamma$  donde se aprecian partículas nanométricas de  $\gamma'$  que han precipitado durante el enfriamiento posterior a la solidificación.

**Tabla 4. 3.** Análisis semicuantitativo que muestra las cantidades de composición de la matriz y la región eutéctica en la aleación A2

Elementos	Matriz $\gamma$	Eutéctico $\gamma/\gamma'$
	wt. %	wt. %
Ni	72.01354318	65.22185686
Ti	9.075910384	8.870338027
Cr	9.806899389	6.391042574
Co	8.459209763	6.359894603
Al	2.442999072	4.364650025
Mo	2.532811252	1.902473615
C	0	2.791219188



**Figura 4. 22.** Imagen de campo claro de MET formada de la matriz  $\gamma$ , donde se encuentran precipitados de  $\gamma'$  que se han formado después de la solidificación.

#### 4.2 Efecto de la composición química en la formación de porosidades.

Como se mencionó anteriormente, la porosidad en este tipo de aleaciones está principalmente relacionada con un fenómeno de segregación, que está influenciada, por las condiciones de solidificación y de la composición química. Ambas aleaciones en el presente estudio fueron fabricadas en las mismas condiciones y por lo tanto la composición química es la variable que define el nivel de segregación.

Hasta ahora se ha observado la microestructura de las dos aleaciones por separado y se ha observado la ruta de solidificación de cada una de ellas. Así como también se observó el grado de segregación de algunos elementos de aleación (Ti, Mo, Al, Cr) y como estos elementos contribuyen a la formación de las diferentes fases presentes en cada microestructura. Sin embargo, el efecto de los elementos tales como carbono, boro y circonio, no se ha discutido. El efecto de estos elementos en las propiedades mecánicas ha sido ampliamente discutido por diferentes autores [30, 125, 126] debido a que contribuyen con importantes características microestructurales, pero se ha dado poca importancia en el efecto de la formación de microcontracciones. Aquí se considera que estos elementos altamente segregantes pueden influir en reducir el nivel de microcontracción en la última etapa de solidificación de las aleaciones.

La tabla 4.1 muestra el contenido de los 3 elementos en ambas aleaciones estudiadas en el presente trabajo. Como puede verse en esta tabla, la aleación A2 contiene una mayor cantidad de C, Zr y B que la aleación A1. Como se puede observar, en el caso del carbono la diferencia es el doble de la cantidad (0,15% para la aleación A2 y 0,08% para la aleación A1), de circonio es 700 ppm superior (0,076% en la aleación de A2 y 0,005% en la aleación A1) y el boro es superior (0,010% para la aleación A2 y 0,008% para la aleación A1). La baja solubilidad de estos elementos en níquel es bien conocido y ha sido reportada en otras investigaciones [30, 125-127]; así como su comportamiento segregante durante la solidificación tal como se observa en las tablas 4.2 y particularmente en la Tabla 4.3, debido a la mayor cantidad de ellos en la aleación A2. En ambas tablas se observa una mayor cantidad de carbono en las regiones interdendríticas que en el centro de las dendritas primarias de la fase gamma. Se observó el mismo comportamiento para el circonio sólo en la Tabla 4.3, ya que este elemento no pudo ser detectado por EDS en la aleación A1, debido a que es muy pequeño su contenido y debido a las limitaciones de los equipos. La presencia de boro no fue determinada por EDS pero se considera que tiene un comportamiento similar al carbono y el circonio; una alta segregación hacia las regiones interdendríticas.

Chen y colaboradores [126, 127] han establecido una teoría sobre el efecto del carbono en la microcontracción que ocurre en estas aleaciones. Ellos, sugieren que durante la etapa final de solidificación, el carbono segregado puede ocupar posiciones intersticiales octaédricas en la red de la matriz gamma específicamente entre los brazos dendríticos secundarios o terciarios justo antes de terminar el proceso de solidificación. El carbono acumulado en estas zonas tiende a formar precipitados con los elementos afines, y para esta aleación, se precipitan carburos con contenidos

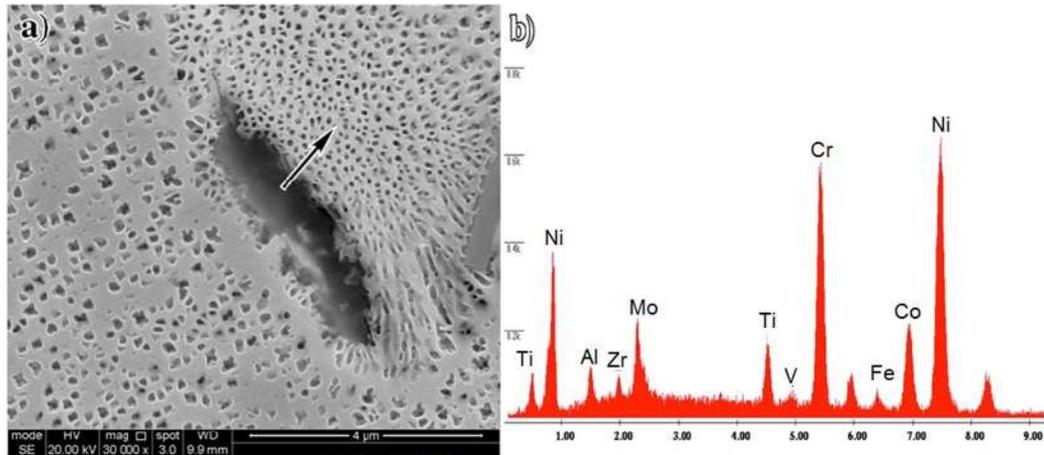
de Cr, Mo, Zr y Ti. Estos carburos formados experimenta una expansión en volumen al formarse y esto a su vez, reduce el tamaño del microhueco formado. Si se forman grandes cantidades de carburos, pueden ayudar considerablemente a disminuir la formación de microhuecos. Además, sugieren que el carbono disuelto en la matriz también provoca una expansión en volumen debido a que ocupa las vacantes intersticiales octaédricas e incrementa el parámetro de red.

Por otra parte, también se ha reportado en diferentes fuentes [126, 127] que la formación de grandes cantidades de carburos en las zonas interdendríticas en estado líquido, puede bloquear el flujo de metal hacia estas áreas y en estas partes de líquido atrapado pueden formarse incluso una microcontracción de mayor tamaño. Parece que el efecto positivo o negativo de carbono en la formación de la porosidad depende del volumen de la mezcla eutéctica (cantidad de líquido antes de que solidifique la región interdendríticas) y la cantidad y tamaño de los carburos MC formados. En el presente trabajo se obtuvo una reducción en cantidad y tamaño de porosidades para la aleación A2 (Fig. 4.1, y 4.2), donde el contenido de carbono es mayor que en la aleación A1.

La formación de porosidad también puede verse afectada por las adiciones de boro [127]. El boro presenta un comportamiento similar al de carbono; es un elemento intersticial que puede aumentar la expansión de red y, por tanto, producir un aumento de volumen durante la solidificación. Se ha encontrado que el boro aumenta la fracción de volumen de la mezcla eutéctica [13, 128-130] y es un elemento soluble en la fase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) [131]. El boro tiene un efecto adicional que es el fortalecimiento de la fase  $\gamma'$  y de los carburos, al sustituir átomos de carbono por átomos de boro y puede cambiar la morfología de carburo [132]. A partir de este trabajo, no es posible establecer un resultado concluyente sobre el efecto del boro, pero se consideran los efectos benéficos que fueron reportados en la literatura analizada.

Aunque la mayoría de las investigaciones donde se adiciona zirconio en superaleaciones [13, 30, 133, 134] reportan un comportamiento de segregación de este elemento; algunos otros no detectan este tipo de comportamiento [126, 128]. Desde el presente análisis, se detectó un efecto segregante como se muestra en las tablas 4.1 y 4.3. Como este elemento segrega hacia el líquido, durante la solidificación, se promueve un alto subenfriamiento en el líquido restante, Heydari y colaboradores [13] consideran que el circonio es un elemento que reduce la tensión superficial y aumenta el subenfriamiento, por lo tanto retarda el tiempo para que los límites de grano o los brazos dendríticos se unan o coalezcan con la formación de carburos. Si este tiempo de coalescencia se retrasa y no

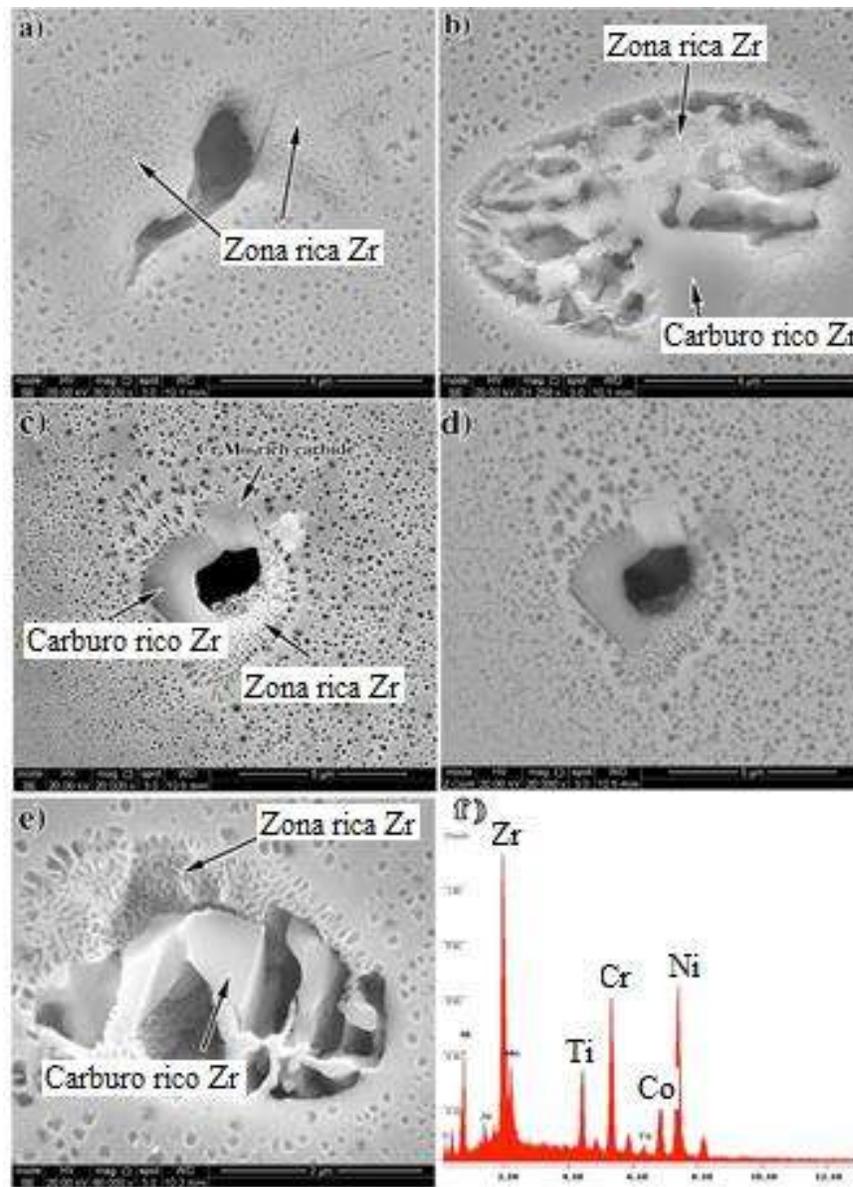
se forman carburos, se podría pensar que el líquido fluya hacia las regiones subenfriadas y se pueda reducir la contracción en la formación de porosidades. Además, el circonio combinado con boro se ha observado que puede aumentar el volumen del eutéctico [13], que también ayuda a reducir la porosidad.



**Figura 4. 23.a)** Micrografía de MEB muestran una colonia nodular arrojada por el eutéctico  $\gamma/\gamma'$  dentro de la región interdendrítica. b) muestra el EDS de la colonia donde se muestra la presencia de circonio.

Holt y Wallace [30] han observado que en superaleaciones, el circonio por su efecto segregante tiende a formar un eutéctico  $\gamma/\gamma'$  nodular. A partir de este estudio, algunas colonias nodulares del eutéctico  $\gamma/\gamma'$  se asociaron directamente con zonas ricas en circonio (figura 4.23).

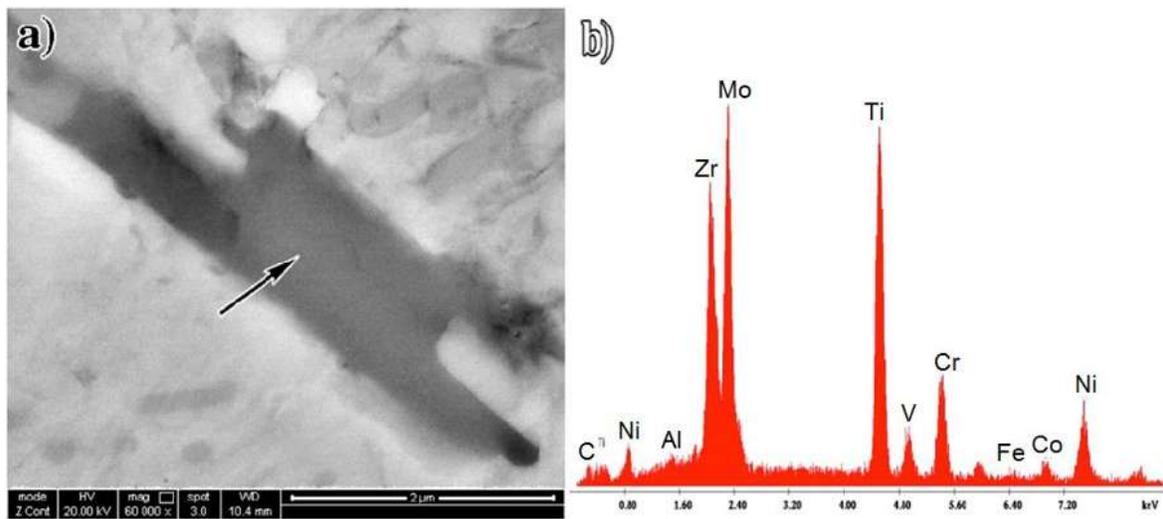
Las figuras 4.23, 4.24 y 4.25 muestran una serie de micrografías de MEB que muestran donde se encuentra el circonio presente y evidencian lo antes mencionado de la formación del eutéctico  $\gamma/\gamma'$  en forma de nódulos. Además el microanálisis por EDS que se muestra en la figura 4.23b indica la presencia de circonio en estas áreas nodulares.



**Figura 4. 24.** Se muestra una serie de micrografías (a-e) que muestran las colonias asociadas con las zonas ricas en circonio, con los carburos y los microhuecos.

La formación de colonias nodulares puede estar relacionado con el comportamiento tensoactivo del circonio informado por Heydari y colaboradores [13] durante la solidificación. Curiosamente, estas colonias nodulares se asocian casi siempre con una pequeña microcontracción y la presencia de carburos (Zr, Cr, Ti, Mo) (Fig 4.24). Parece que la formación de este carburo tiene lugar en estas áreas debido al enriquecimiento de estos elementos en el último líquido en solidificar. Una vez más, la presencia de dichos carburos puede ayudar a aliviar la microcontracción. Los carburos ricos

en circonio se encuentran en zonas nodulares y apenas se encuentran en estas aleaciones en forma de partículas de tamaño de 2  $\mu\text{m}$  (figura 4.25).



**Figura 4. 25.** Imagen de SEM de un carburo rico en circonio encontrado en la aleación 2 con su respectivo EDS.

En resumen, además de los efectos benéficos del carbono, el boro y de circonio en el fortalecimiento de los límites de grano, como se informa en la literatura; se considera que estos elementos pueden ayudar a reducir la porosidad, buscando una combinación correcta entre ellos en la composición química de la aleación y con condiciones bien específicas en el proceso de solidificación, ya que su comportamiento altamente segregante puede contribuir en algunos fenómenos para aliviar la microcontracción.

### 4.3 Dureza de las aleaciones en condición de colada

De acuerdo con la microestructura obtenida en las condiciones de colada, debido a que la aleación A2 tiene cantidades mayores de titanio, muestra una fracción de volumen de carburos MC más alto (0.016 para la aleación A2 y 0.004 para la aleación A1). Además, la fracción de volumen del eutéctico  $\gamma/\gamma'$  fue superior para la aleación A2 (no medido debido a la dificultad para delimitar áreas difusas) y el nivel de microhuecos también fue menor para la aleación A2 (Fig 4.2). En estas condiciones, los valores de dureza fueron 155 HV<sub>30</sub> para la aleación A1 y 346 HV<sub>30</sub> para la aleación A2.

En el presente trabajo de investigación a partir de este punto se considera únicamente trabajar con la aleación A2 para la aplicación de tratamientos térmicos y evaluar su resistencia al desgaste. Se

tomó esta decisión en base a las observaciones de que la aleación A1 presenta muy bajas propiedades mecánicas. La aleación A1 presenta un estado microestructura deficiente, en los límites de grano presenta precipitación de carburos  $M_{23}C_6$  y estos carburos degeneran las propiedades de la aleación. Además de que por el baja proporción Al/Ti produciría poca precipitación de  $\gamma'$ . Se considera que los resultados posteriores nos serán representativos como una superaleación que compita con los estándares de las aleaciones utilizadas en turbinas para generar energía. En base a esto, se continúa la discusión de resultados, de la aplicación de tratamientos térmicos realizados a la aleación A2.

#### **4.4 Efecto de Tratamientos térmicos en la aleación A2**

La aplicación de tratamientos térmicos es un procedimiento esencial en la producción de superaleaciones policristalinas. El diseño del tratamiento se realiza en base a la composición química y las necesidades de la aplicación de la aleación. Como se mencionó en la revisión bibliográfica las superaleaciones base Ni se utilizan en turbinas y más específicamente aleaciones con altos contenidos de Cr y solidificadas policristalinamente se utilizan en turbinas de disco, rotores y partes que trabajan por debajo de los 900 °C. La aleación A2 muestra en la figura 4.15 una microestructura típica de una superaleación base Ni utilizada para turbinas de disco [92], pero en condición de colada lista para la aplicación de tratamientos de envejecido. Como se observó en los resultados anteriores la microestructura de colada consta de dos zonas principales, la primera una matriz  $\gamma$  (fcc), libre de precipitados por efecto de solidificación y que es fácil de identificar por su crecimiento dendrítico. Por otro lado la región interdendrítica es una área rica en elementos soluto que favorecen la formación del eutéctico, precipitados  $\gamma'$  ( $Ni_3(Al Ti)$ ) primarios, carburos MC (TiC y TiMoC) que se forman durante el proceso de solidificación.

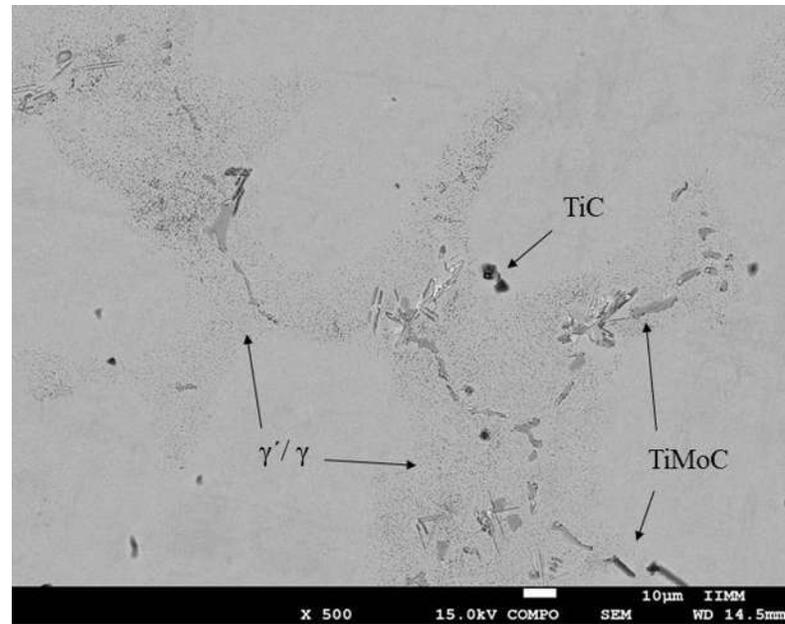
En la microestructura de colada se observó precipitación de  $\gamma'$  formada durante el proceso de solidificación, a esta fase gamma prima se le da el nombre de “gamma prima primaria” por ser la primera en precipitar. La formación de  $\gamma'$  se produce por el alto grado de elementos solutos en la zona interdendrítica, esta área es rica en titanio y aluminio, elementos que forman la fase  $\gamma'$ . Una de las principales propiedades mecánicas en superaleaciones es la resistencia a la fluencia lenta y a la fatiga a altas temperaturas, para que estas propiedades se vean mejoradas es necesario tener un balance ideal de precipitados  $\gamma'$  en la matriz. Por esta razón la distribución, tamaño y volumen de precipitados es de gran importancia para tener aleaciones con mayor resistencia.

A las superaleaciones base Ni con altos contenidos de cromo es necesario realizarles un tratamiento térmico en tres etapas. La aplicación de tratamientos de envejecido para superaleaciones base Ni puede variar dependiendo de la aleación. Aleaciones comerciales como Astroloy, Udimet, Waspaloy reciben un tratamiento térmico en tres etapas [61]. Inicialmente se les aplica un solubilizado, seguido del envejecido que se realiza en dos pasos, un estabilizado y finalmente el envejecido.

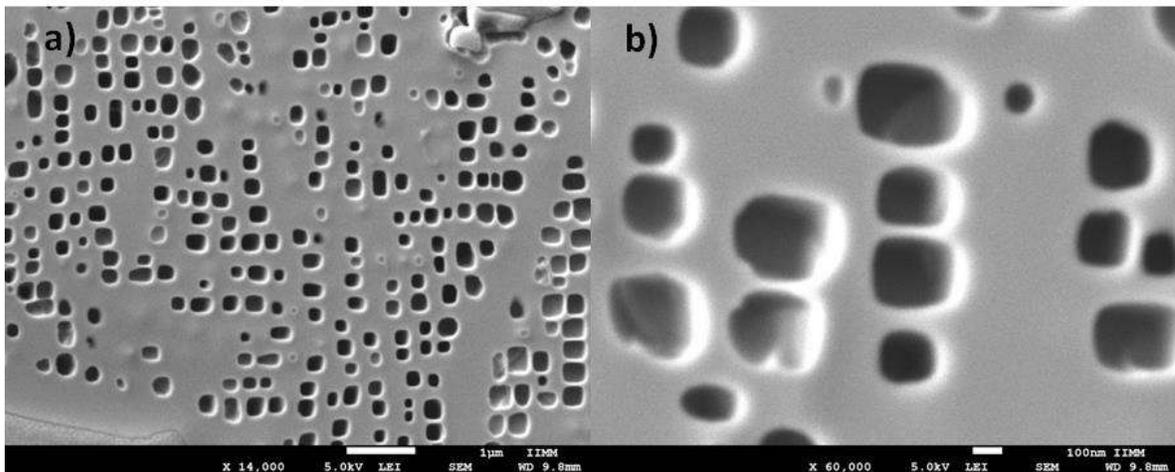
### **3.4.1.- Tratamiento térmico de solubilizado.**

El tratamiento térmico de solubilizado tienen por objetivo que los elementos que formaron una fase durante el proceso de solidificación entren en solución y estén disponibles para lograr la precipitación de alguna fase pero de forma controlada. Como se mostró en los resultados anteriores la microestructura de la aleación A2, tiene las siguientes fases precipitadas, precipitados  $\gamma'$  en la región matriz y en la zona interdendrítica, carburos TiC en la región matriz o centro de las dendritas y finalmente carburos MoTiC en la región interdendrítica. El solubilizado idealmente tendría que disolver las tres fases presentes, pero como lo menciona Marakumo (70) es difícil disolver los carburos primarios ya que son carburos de alta temperatura. Por lo tanto se desea que entre en solución únicamente la fase  $\gamma'$  precipitada durante el proceso de solidificación y enfriamiento.

En la figura 4.26 se muestra la micrografía representativa de la aleación A2 con tratamiento de solubilizado. La imagen fue creada con electrones retrodispersados. Esta técnica permite fácilmente identificar los precipitados de  $\gamma'$  en la matriz. Y en la imagen se observa que la matriz está libre de precipitados  $\gamma'$ . Mientras que en la zona interdendrítica se observa precipitados  $\gamma'$ , lo cual indica que durante el solubilizado solo se da una disolución parcial de esta fase. Cabe mencionar o recordar que la temperatura de solubilizados fue de 1080 °C con una permanencia de 4 hr, y estos parámetros fueron tomados en base a la literatura.



**Figura 4. 26.** Micrografía de MEB de la aleación después de tratamiento de solubilizado.



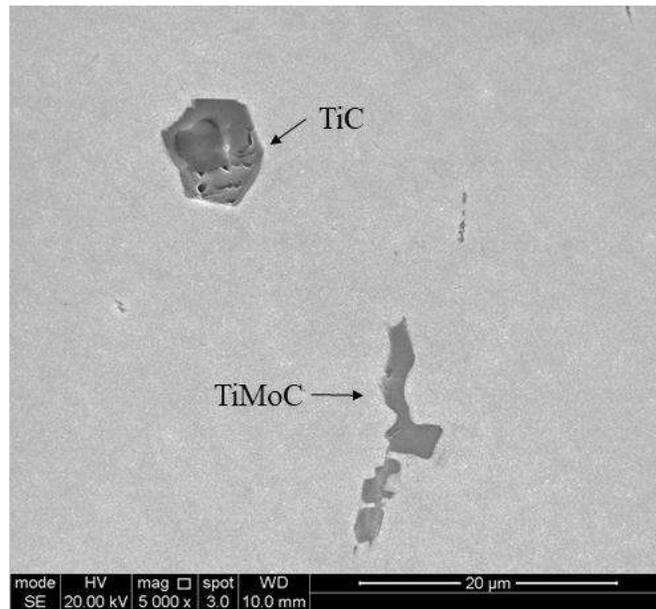
**Figura 4. 27.** Micrografía de MEB después de solubilizado en la región del eutéctico  $\gamma/\gamma'$ .

En la figura 4.27 se observa a más detalle la zona interdendrítica y la formación eutéctica  $\gamma/\gamma'$ . Los precipitados  $\gamma'$  tienen una forma de cubos y tienen un tamaño promedio de 90 nm pero hay una gran variedad de tamaños. El precipitados de menor tamaño es de 50 nm y por otro lado el de mayor tamaño alcanza los 120 nm.

Penkalla y colaboradores [18] realizaron una diagrama tiempo temperatura transformación (TTT) de la aleación Waspaloy mediante el métodos DTA, ellos comentan que durante el solubilizado hay una disolución de los precipitados  $\gamma'$ , pero después de realizar el solubilizado, se forman los

precipitados  $\gamma'$  durante el enfriamiento del tratamiento de solubilizado a 1080 °C. Murakumo y Kobayashi [70] han reportado que al aplicar tratamientos de solubilizado en superaleaciones, las fases presentan una disolución parcial y que algunos precipitados  $\gamma'$  eutécticos o incluso algunos carburos necesitan temperaturas muy cercanas al punto de fusión para lograr entrar en solución.

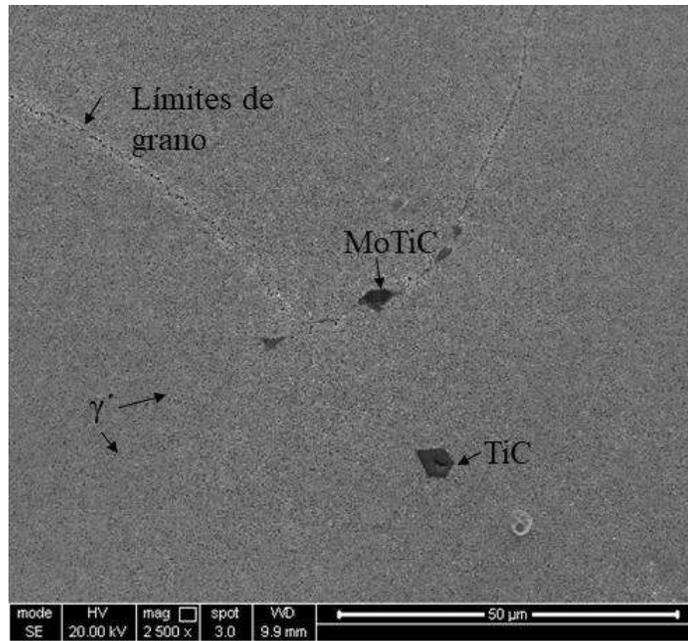
Los carburos formados durante el proceso de solidificación no sufren alguna alteración mediante el tratamiento de solubilizado. En la figura 4.28 se observa como claramente se encuentran sin alteraciones en su periferia, algún cambio de tonalidad o incluso estequiometría.



**Figura 4. 28.** Micrografía de MEB de los carburos primarios MC (TiC y TiMoC). Se observa que no hay disolución de carburos por efecto del tratamiento de solubilizado.

#### 4.4.2.- Tratamiento térmico de estabilizado (primera etapa del envejecido)

El estabilizado es una primera etapa del envejecido y se realizó a una temperatura de 850 °C con una permanencia de 24 hr tienen como objetivo iniciar el proceso de precipitación de la fase  $\gamma'$ . Para estabilizar límites de grano en aleaciones policristalinas y también inhibe la precipitación del carburo detrimento  $M_{23}C_6$ .



**Figura 4. 29.** Micrografía del tratamiento de estabilizado.

En la figura 4.29 se observa una micrografía de la aleación después del tratamiento de estabilización. A diferencia del tratamiento térmico de solubilizado, este tratamiento se realiza a menor temperatura pero por un tiempo mayor para iniciar la precipitación de  $\gamma'$ , se puede ver que la precipitación a comenzados ya se observa en la matriz precipitación de gamma prima. Además se observa pequeños precipitados en límites de grano. Otra cosa importante es que los carburos primarios no presentan cambio por efecto de este tratamiento.

#### **4.4.3.- Tratamiento térmico de envejecido (segunda etapa del envejecido)**

Los tratamientos térmicos se realizan para poder precipitar una gran cantidad de  $\gamma'$  de tamaño nanométrico en toda la estructura de la aleación, ya que, una matriz gamma  $\gamma$ , integrada de gamma prima  $\gamma'$  homogéneamente distribuida y de tamaños nanométricos mejora considerablemente las propiedades mecánicas de la aleación. Pero la aplicación de tratamientos de envejecido acarrea la precipitación de algunas fases indeseables o incluso la desestabilización de algunas ya formadas. Es común que se presenten algunos fenómenos tales como la precipitación de fases *topologically close-packed* por sus siglas en ingles TCP, las cuales en su mayoría son dañinas para las propiedades mecánicas de las superaleaciones. Otro fenómeno que es bien conocido [3], el engrosamiento de los precipitados  $\gamma'$  primarios, este da principalmente por los tiempos largos de exposición a altas temperaturas del tratamiento de envejecido. Al aumentar de tamaño la fase  $\gamma'$

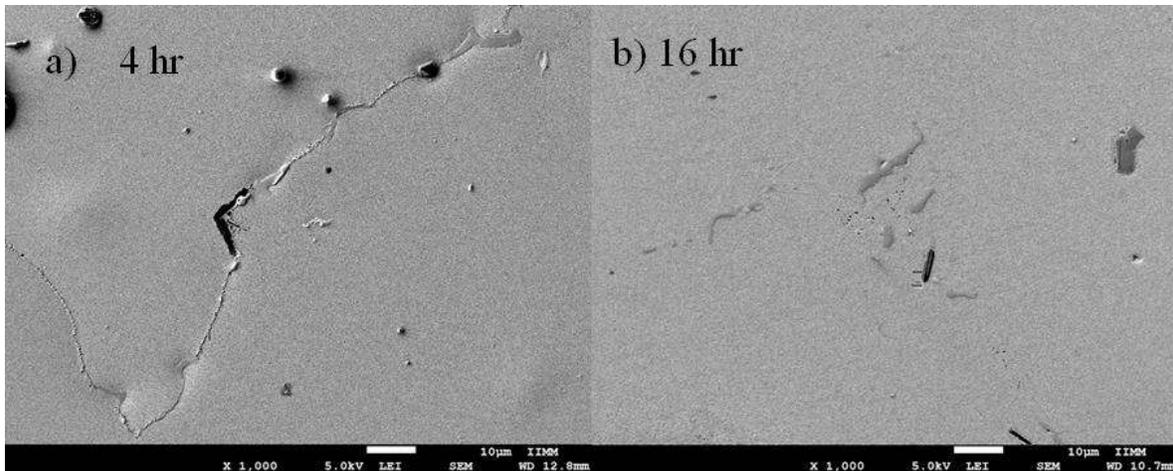
primaria, se resta resistencia al movimiento de dislocaciones y repercute directamente en bajar la resistencia al creep y en general a las propiedades mecánicas de la aleación. Por último se presenta un cambio en la estequiometría de los carburos precipitados en la solidificación.

#### *4.4.3.1.- Precipitación de gama prima secundaria.*

Como se ha mencionado anteriormente el principal objetivo es la precipitación de gamma prima en toda la estructura de la aleación. Anteriormente se observó la precipitación de gamma prima primaria producto del proceso de solidificación. Posteriormente mediante el proceso de solubilizado esta gamma prima primaria, es disuelta en la matriz gamma de la aleación. Esto permite que el titanio y aluminio se distribuyan homogéneamente en toda la estructura, para posteriormente precipitar gamma prima secundaria durante el envejecido. Se observaron precipitados de gamma prima primaria después del solubilizado, lo cual indico que el solubilizado fue total. Esta fase gamma prima es precipitada durante el enfriamiento del tratamiento térmico de solubilizado

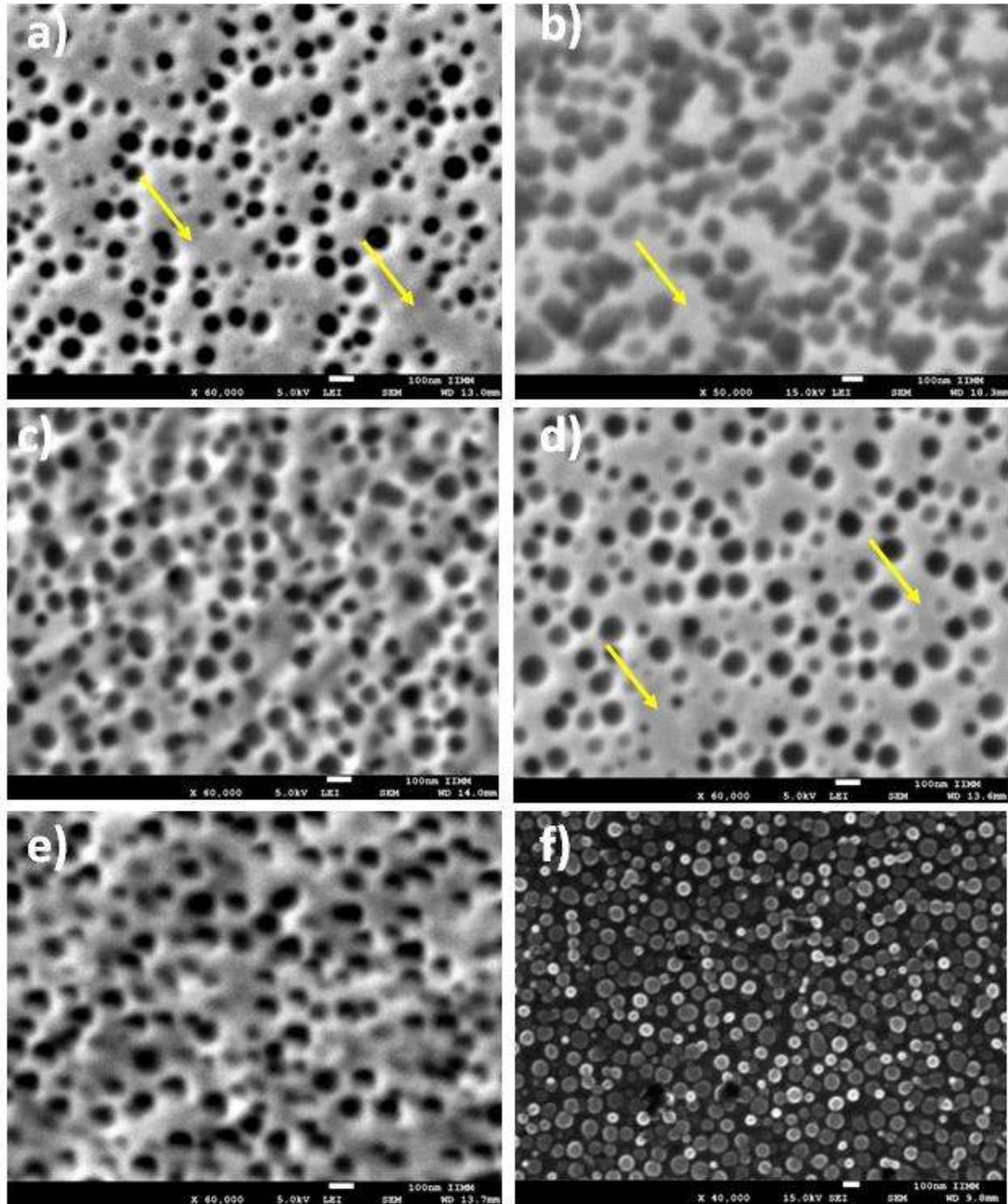
El tratamiento de envejecido fue diseñado en 7 diferentes tiempos de permanencia, con el objetivo de visualizar el incremento en volumen de precipitados y poder encontrar el punto máximo de precipitación, así como poder identificar en qué momento comienza el proceso de sobrevejecido.

En las figura 4.30 se observa micrografías representativas de las microestructura de 4 y 16 hr de envejecido. Respecto al volumen de precipitación es difícil apreciar un cambio notorio en el número de precipitados. Por esta razón es necesario hacer un estudio más detallado a grandes magnificaciones para identificar la morfología y volumen respecto del tiempo de envejecido.



**Figura 4. 30.** Micrografías de 4 y 16 horas de envejecido donde se muestra precipitación de  $\gamma'$  secundaria.

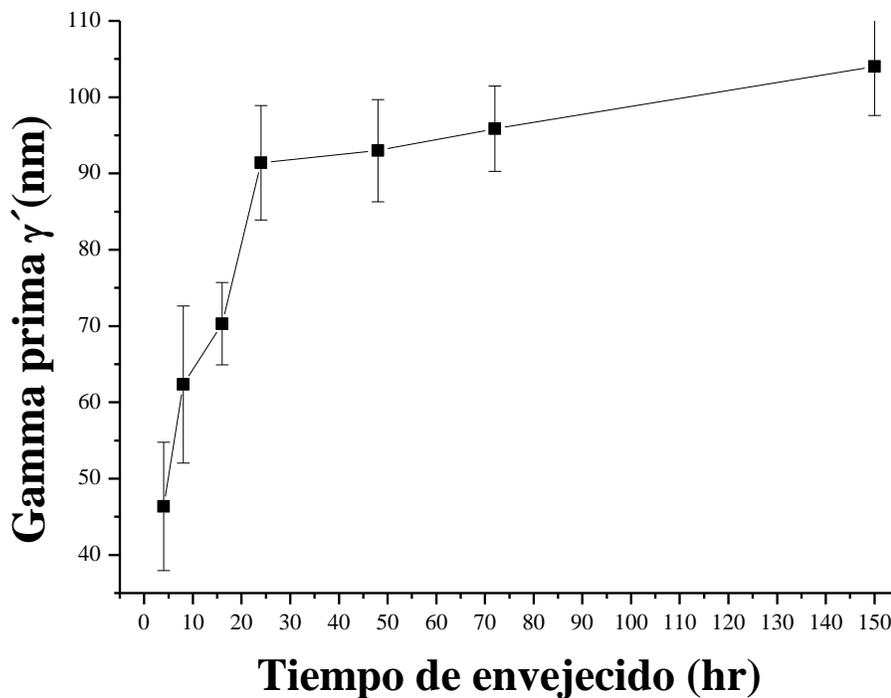
Al aumentar el tiempo de permanencia en el envejecido, incrementó gradualmente el volumen de precipitados  $\gamma'$  secundarios en la matriz hasta alcanzar el punto máximo de precipitación tal como se describe en la literatura [135], posteriormente la tendencia será a incrementar el tamaño de los precipitados. En la figura 4.31, se observa micrografías comparativas de la matriz a diferentes tiempos de envejecido y se observa el tamaño y morfología de los precipitados  $\gamma'$  secundarios. La imagen a) pertenece a 4 hr de envejecido así como las imágenes b), c), d), e) y f), corresponden a 8, 24, 48, 72 y 150 hr de envejecido respectivamente. Todas las imágenes pertenecen a la zona matriz de aleación y esto asegura que son precipitados formados durante el tratamiento térmico de envejecido. Posteriormente se midió el tamaño de precipitados en micrografías representativas de cada tiempo de envejecido y las imágenes fueron procesadas con el software programa SigmaScan pro-5. La figura 4.32 muestra la gráfica de tamaño de precipitado contra el tiempo de envejecido. El tamaño de los precipitados  $\gamma'$  secundarios de partida en el envejecidos es de 45 nm con una desviación estándar de 6 nm, se considera que es el tamaño de los precipitados obtenidos del proceso de estabilizado. Posteriormente para el tiempo de 4 hr de envejecido el tamaño prácticamente se encuentra estable o si un cambio notorio como tal ya que su valor promedio es de 46 nm con una desviación estándar de 6 nm.



**Figura 4. 31.**Micrografías de MEB donde se muestra los precipitados  $\gamma'$  secundarios dentro de la matriz. a) 4; b) 8; c) 24; d) 48; e) 72 y f) 150 horas de envejecido.

En las diferentes imágenes de la figura 4.31 se indica con una flecha los espacios libres de precipitados y a medida que los tiempos de envejecidos son mayores estos espacios son de menor tamaño hasta desaparecer como el caso de la imagen f) correspondiente al envejecido de 150 hr.

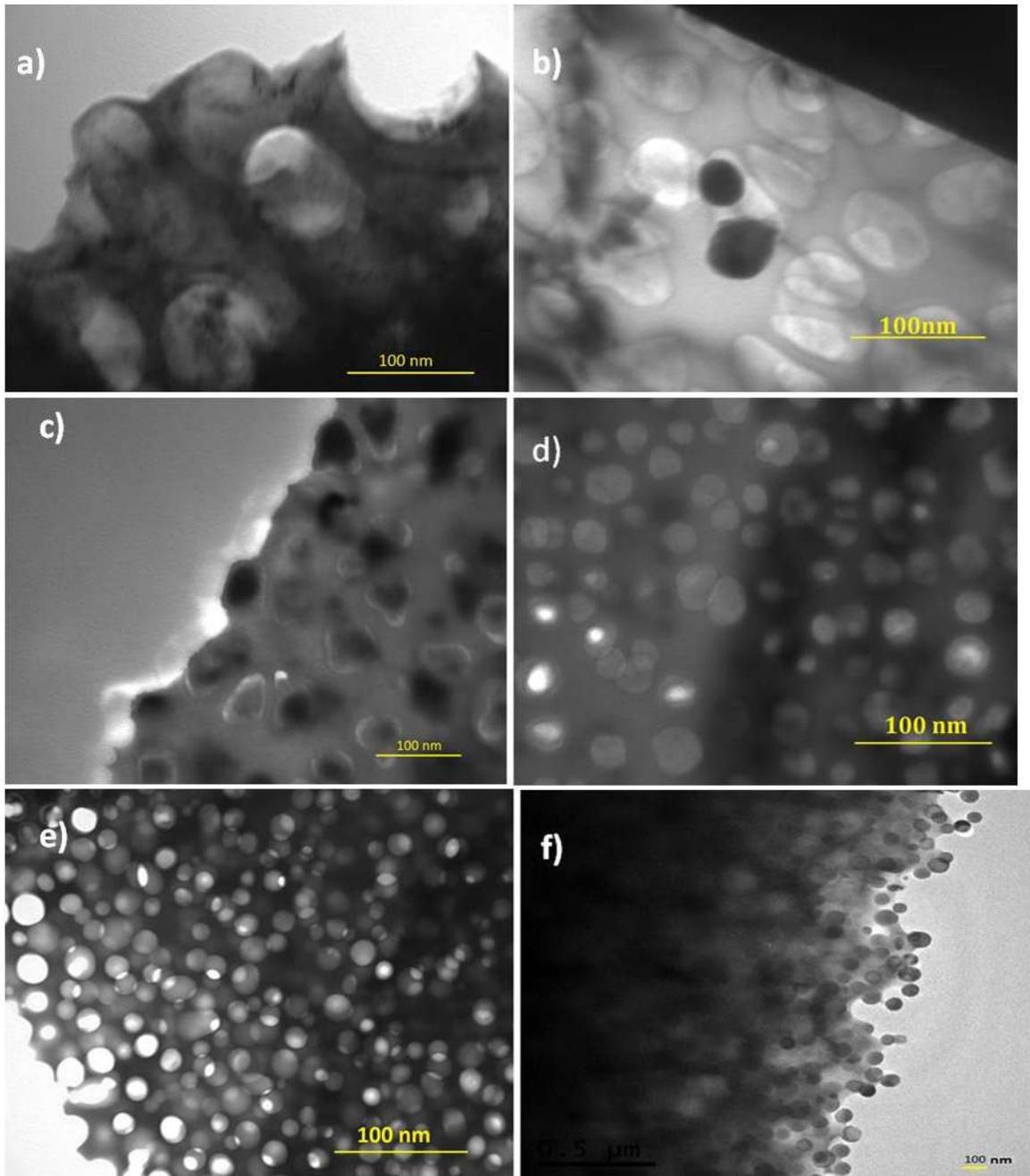
Con el incremento de precipitados se disminuyen las zonas de la matriz libres de precipitación y también hay un incremento en el tamaño de precipitados formados durante las primeras horas del envejecido. En la figura 4.32 se observa el tamaño de precipitados en cada uno de los tiempos de envejecido. A los 8 hr el tamaño ahora es de 62 nm, para 16 hr el tamaño es de 70 nm, en el envejecido de 24 hr, alcanza un tamaño promedio de precipitados de 93 nm con una desviación estándar de 8 nm. Posteriormente los precipitados crecen a una velocidad menor casi de forma lineal hasta los 150 hr, alcanzando un tamaño de 103 nm. Como se puede ver la diferencia de tamaño de precipitados en la matriz de 24 a 150 hr es poca, únicamente 10 nm, incluso con las barras de errores pudiera considerarse nula. Pero el efecto de la exposición por un tiempo mayor, produce algunos fenómenos adicionales responsables de deteriorar algunas propiedades de la aleación, que se revisaran más adelante.



**Figura 4. 32.** Gráfica del tamaño de gamma prima secundaria contra el tiempo de envejecido.

Para poder determinar, de una manera más exacta la morfología de los precipitados  $\gamma'$  secundarios, es necesaria la caracterización realizada por MET. En la figura 4.33 se observa una serie de micrografías de MET en la cual se reafirma el incremento del volumen de precipitados  $\gamma'$  secundarios con el tiempo de envejecido. La imagen a) corresponde a 4, b) 8, c) 16, d) 24, e) 72 y

f) 150 hrs de envejecido respectivamente. Se observa como lo precipitados de los envejecidos de 4, 8 y 16 hrs tienen una forma semiesférica, así mismo, se observa una gran cantidad de precipitados en forma de ovoide con un tamaño promedio de 46 nm, también se observa cómo hasta 16 horas la precipitación es baja ya que claramente se pueden observar zonas de la matriz libres de precipitados. A partir de 24 hr, se observa un mayor número de precipitados. También se observa que con el incremento de precipitación, estos adoptan una morfología esférica. En las imágenes e) y f) de la figura 4.33 se observa una gran número de precipitados en su mayoría semiesféricos. Después de 72 hrs de envejecido, se observa como la matriz se satura de precipitados  $\gamma'$  secundarios alcanzando su punto máximo de dureza en condición de envejecido, como se mostrará posteriormente en los resultados obtenidos de dureza Vickers.

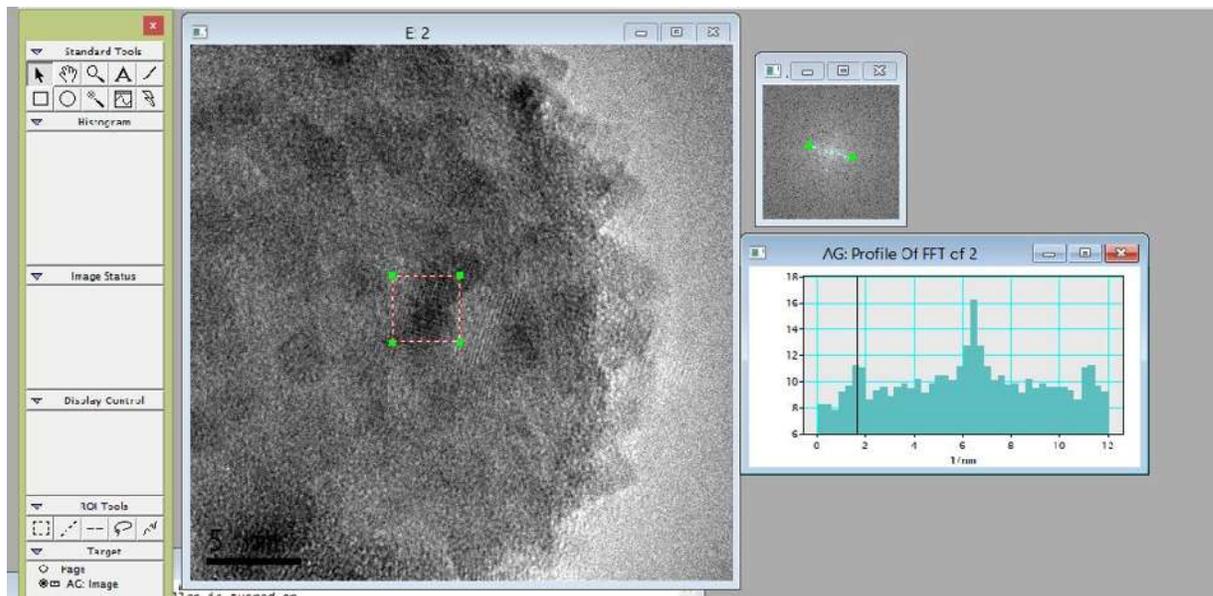


**Figura 4. 33.** Micrografías de MET. a) 4, b) 8, c) 16, d) 24, e) 72 y f) 150 horas de envejecido. Se observa los precipitados  $\gamma'$  en cada una de las imágenes. Se puede observar a mayores horas de envejecido mayor número de precipitados en una área determinada.

#### 4.4.3.2.- Caracterización de la fase gamma prima secundaria $\gamma'$ .

Como se mencionó anteriormente en la literatura la fase  $\gamma'$  tienen una estructura conocida y fácilmente de identificar mediante tarjetas de DRX. En la figura 4.34 se muestra un micrografía realizada en MET, se observa la alta resolución de un precipitados  $\gamma'$  secundario, se puede observar

a detalle la forma esférica del precipitado y también con la alta resolución, se puede realizar la caracterización microestructural del precipitado. Se analizó mediante el programa Digital Micrograph, el cual permite observar las columnas de átomos y posteriormente medir el espacio interplanar, para después compara con las tarjetas de difracción de rayos X. Se utilizó la tarjeta de difracción (PDF 00-009-0097), la cual coincide con la estructura cubica y el plano (111) del precipitado  $\gamma'$  característico de una superaleación base Ni. De igual manera se realizó difracción de rayos X a las probetas después del tratamiento térmico, para corroborar la información pero como se mostró en la figura 4.21 los picos correspondientes a la fase gamma prima se empalman con los picos correspondientes en la fase matriz, por lo cual no permite que sea una buena técnica para identificar una mayor contenido de gamma prima.



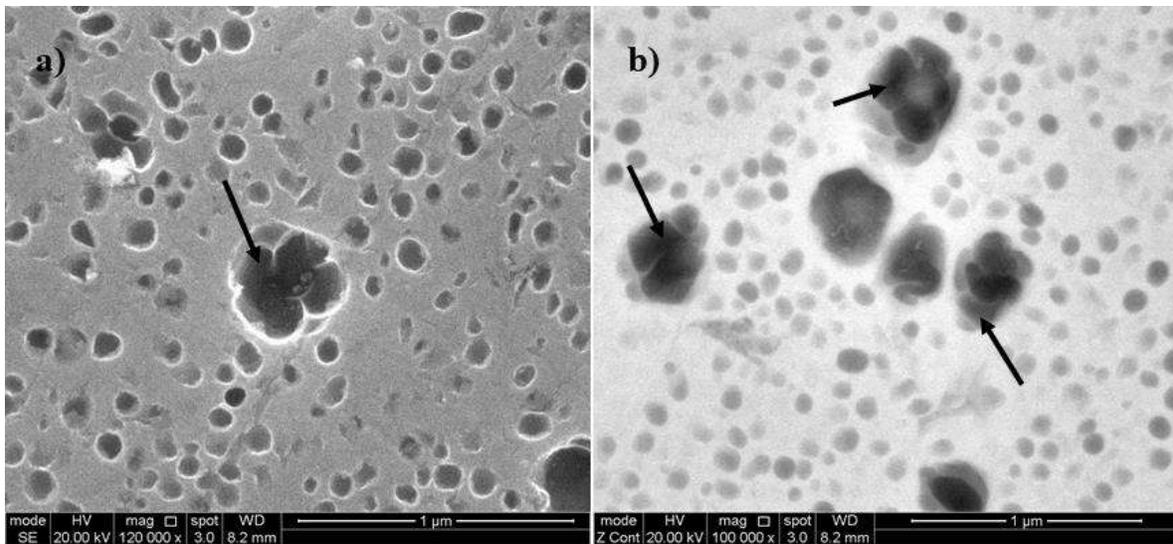
**Figura 4. 34.** Alta resolución realizada a un precipitado  $\gamma'$  de la aleación envejecida por 150 hr, con el programa Digital Micrograph.

#### 4.4.3.3.- Engrosamiento de la fase gamma prima $\gamma'$ ,

Como ya se observó anteriormente, la precipitación de gamma prima secundaria se extiende por toda la matriz formando precipitados de rangos nanométricos, hasta tener una matriz saturada. Pero la región interdendrítica es una zona que favorece el crecimiento acelerado de gamma prima primaria que precipito en el enfriamiento del solubilizado. Al exponer una superaleación por largos periodos a altas temperaturas, se favorece el crecimiento de las fases que ya se encuentra

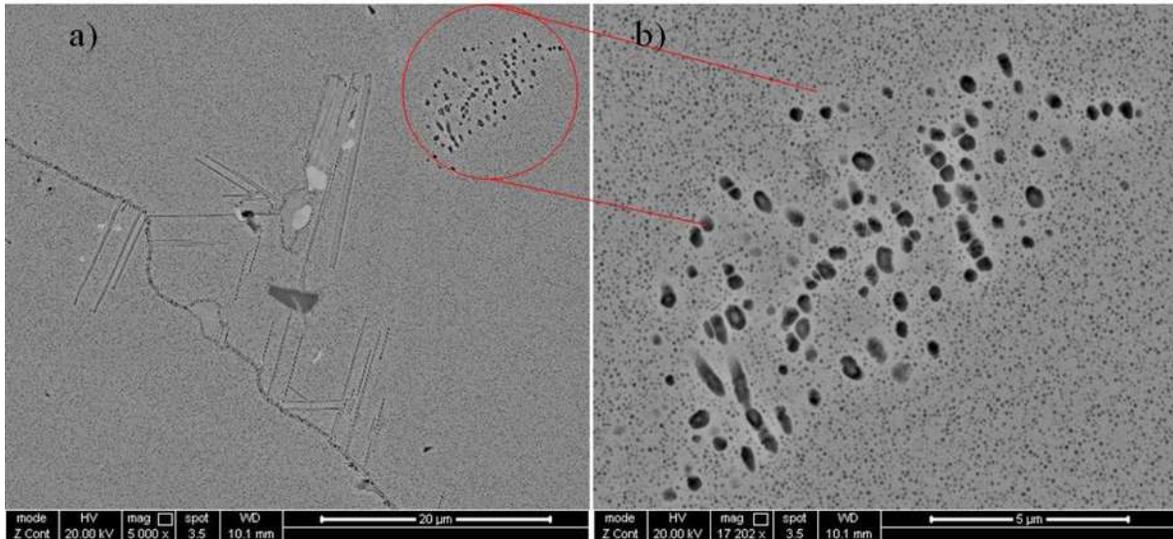
precipitada [52, 136]. La aplicación de tratamiento de envejecido a diferentes tiempos, permitió identificar el tiempo de permanecía al cuál envejecido comienza el engrosamiento de gamma prima  $\gamma'$ . Según Ostwald y colaboradores [137, 138] los precipitados tienden a crecer para disminuir la energía general del sistema inducida por el tratamiento térmico.

A partir del envejecido de 16 hr se observa la formación de colonias, donde se observa crecimiento de precipitados gamma prima. En la figura 4.35 se observan precipitados de  $\gamma'$  indicados con flechas los cuales presentan crecimiento o engrosamiento de  $\gamma'$ . Este fenómeno se da principalmente por efectos difusivos y por la coalescencia de dos o más precipitados, tal como se observa en las imágenes de la figura 4.35.



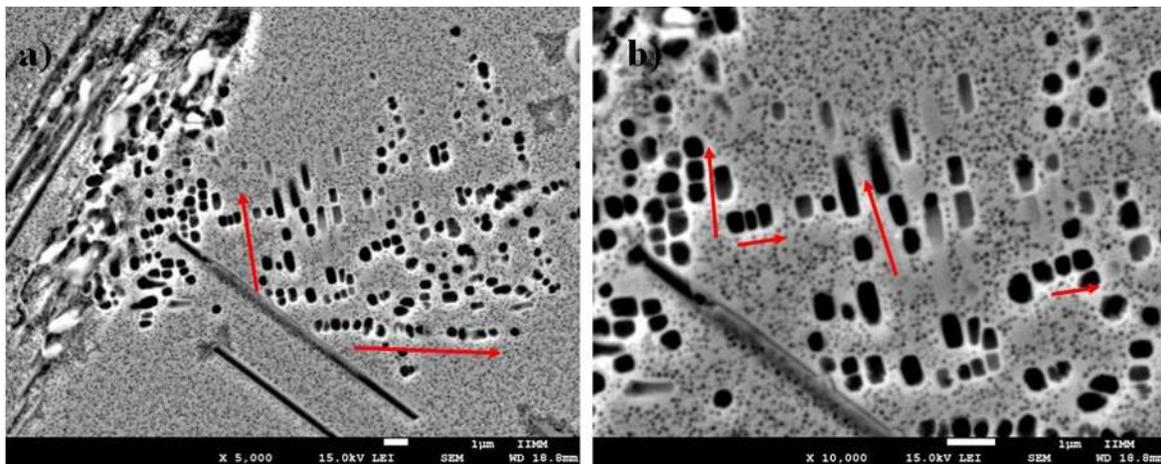
**Figura 4. 35.** Crecimiento de precipitados gamma prima en el envejecido de 16 horas.

Este crecimiento se presenta en forma de colonias dentro de la región interdendrítica, y se observa a partir de 16 hr de envejecido y aumenta con el tiempo de envejecido. A 16 hr se puede ver pequeños grupos, menores a 10 partículas por grupo. En la figura 4.36 corresponde a 24 hr de envejecido y se observa fácilmente una colonia de gamma prima  $\gamma'$  que presentan engrosamiento.



**Figura 4. 36.** Crecimiento en forma de colonias de los precipitados gamma prima  $\gamma'$ .

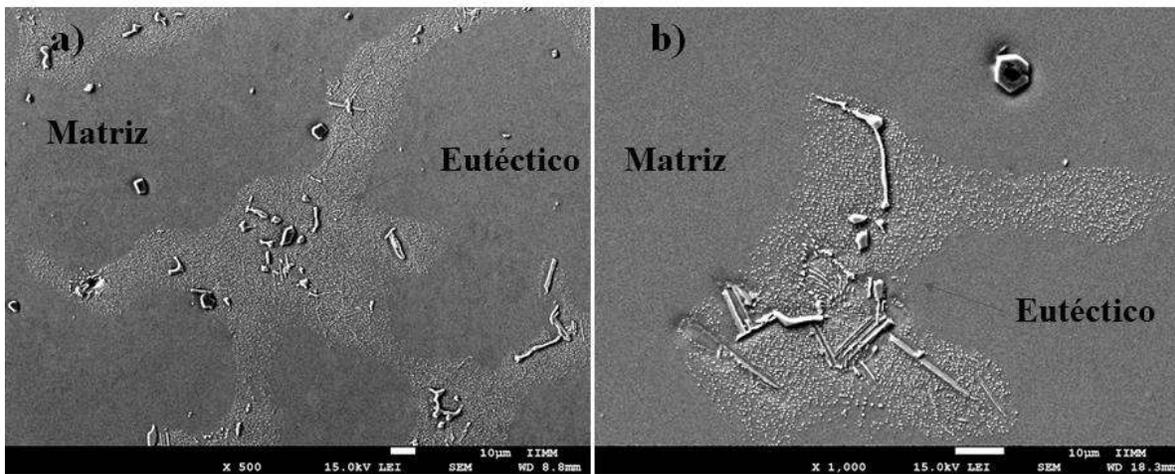
Penkalla y colaboradores [18] trabajaron con la aleación Waspaloy, ellos observaron un crecimiento de  $\gamma'$  primaria después de 2000 horas de envejecido a 700 °C, ellos observaron que mientras que los precipitados  $\gamma'$  primarios crecen, los secundarios disminuyen su tamaño. Después de 3000 horas de tratamiento la estructura se estabiliza y disminuye el crecimiento de los precipitados.



**Figura 4. 37.** Micrografías de MEB del envejecido a 72 horas.

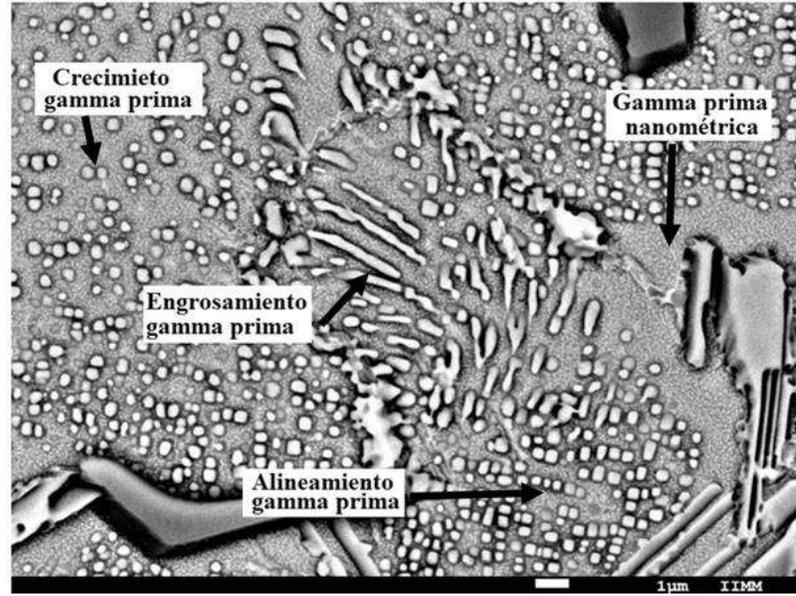
La formación de colonias incrementa ligeramente para los tiempos de 48 y 72 hr. En la figura 4.37 se observa micrografías del envejecido de 72 hr donde es clara la formación de colonias de características similares a 24 hr, con la diferencia de que se muestra una tendencia a alinearse los precipitados que ya crecieron por coalescencia. Las flechas rojas muestran este alineamiento de los

precipitados de gamma prima que darán origen al fenómeno de engrosamiento. Este alineamiento dará origen un precipitado de gamma prima de mayor tamaño. Como ya se observó, al incrementar el tiempo de envejecido tenderá a crecer le tamaño de gamma prima en la región eutéctica, hasta lograr tener prácticamente la región interdendrítica llena de precipitados de dimensiones mayores (tamaño promedio 370 nm y con una desviación estándar de 77 nm). En la figura 4.38 se muestran micrografías de la microestructura del envejecido a 150 hr. En la imagen a y b se observa la matriz con una gran precipitación de gamma prima secundaria del orden nanométrico y también se observa el eutéctico o región interdendrítica donde se observan precipitados gamma prima de un tamaño del orden de micrómetros.



**Figura 4. 38.** Micrografas del envejecido a 150 horas.

En la figura 4.39 se observa a más detalle la región eutéctica. Se puede ver claramente dentro de la eutéctico se encuentra crecimiento de la fase gamma prima, de igual forma se observa el alineamiento de los precipitados que ya aumentaron su tamaño y de la misma forma se observa cómo algunos ya presentan engrosamiento, que es la unión de las partículas que se alinearon anteriormente en el fondo de toda la matriz austenítica con precipitados de gamma prima secundaria de tamaño nanométrico.



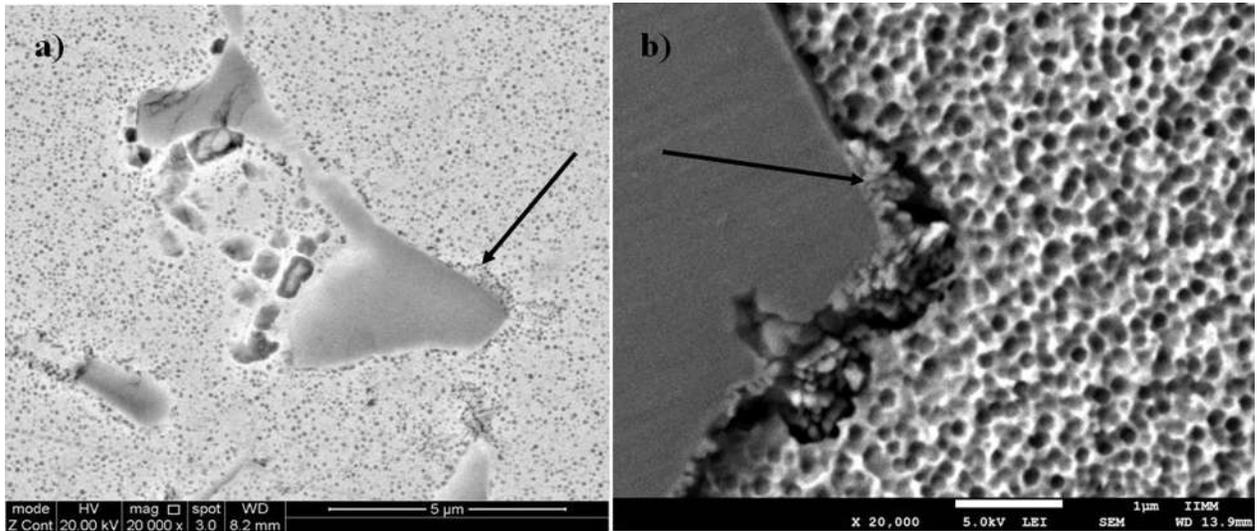
**Figura 4. 39.** Micrógrafas del eutéctico con un tiempo de envejecido de 150 horas.

#### 4.4.3.4.- Degeneración del carburo MC (TiC y MoTiC).

Las adiciones de elementos refractarios se utilizan para mejorar la resistencia a la corrosión por disolución en la matriz  $\gamma$ , los elementos molibdeno, cobalto, hierro y cromo se encuentran distribuidos en su mayoría en la matriz  $\gamma$ , y aumentan la resistencia por endurecimiento por solución sólida. Los elementos como titanio, cromo y molibdeno son fuertes formadores de carburos, y aunque se adicionan con otro objetivo, debido a su alta afinidad por el carbono tienden a formar carburos dentro de la estructura. Se puede observar por ejemplo que el titanio se adiciona para formar la fase  $\gamma'$ , pero desde el proceso de solidificación está formando carburos primarios [139]. El elemento cromo es una parte esencial en la resistencia a la corrosión de superaleaciones base níquel. Se encuentra disuelto en la matriz para lograr aumentar dicha resistencia, pero mediante el tratamiento de envejecido, se difunde para formar compuestos con el carbono [140].

Después de 16 horas de tratamiento de envejecido, los carburos primarios MC, presentan una distorsión en su periferia, en las áreas en contacto con la matriz muestran un cambio de forma. La imagen 4.40 muestra claramente que el carburo presenta una forma diferente en la periferia, una especie de disolución del carburo. Este fenómeno se presenta a partir de 16 horas de envejecido, es un fenómeno en el cual el carburo está cambiando de estequiometría por la introducción del cromo a su estructura. Este cambio se produce por efecto de inducir energía al sistema por medio del tratamiento térmico. La alta afinidad del cromo por el carbono permite que el cromo disuelto

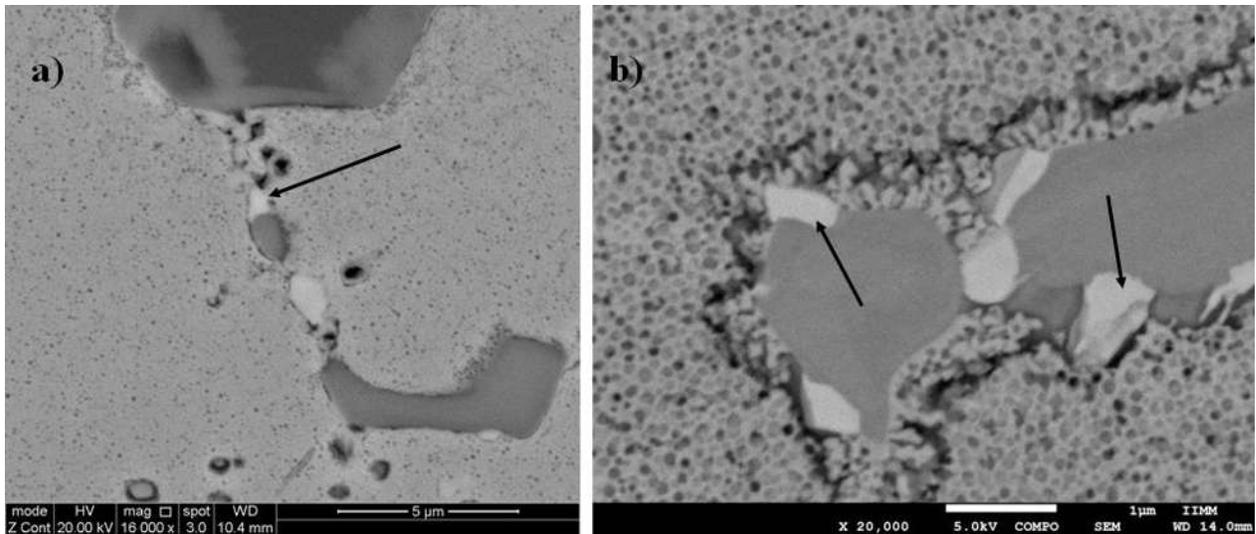
en la matriz se desplace a zonas con mayor concentración de carbono. El proceso inicia con un cambio en la periferia del carburo tal como se observa en las imágenes a y b de figura 4.40. Este cambio de en las orillas del carburos se observa a 16, 24, 48 y 72 de tratamiento, y a medida que el tiempo de exposición es mayor de igual manera el cambio se produce en más carburos MC.



**Figura 4. 40.** Micrográficas de MEB. Se observa la disolución de los carburos indicadas con la flechas. a) 16 y b) 24 horas de envejecido.

La siguiente etapa en el proceso de cambio de estequiometría de los carburos es el cambio de tonalidad en pequeñas regiones del carburo. En la figura 4.41 se observa como las zonas que anteriormente eran diferentes en la periferia ahora presentan un cambio de tonalidad en estas regiones, indicadas con una flecha en la imagen.

Este cambio de tonalidad lo mostró Jahangiri, y Abedini [14] quienes analizan los cambios microestructurales por la aplicación de un envejecido en la superaleación IN939. Estos autores principalmente observaron la degeneración del carburo MC para dar origen a la formación del carburo  $M_{23}C_6$  en límites de grano. Muestran como el carburo primario MC localizado en límites de grano tiende a cambiar de tonalidad o a degradarse. Ellos atribuyen este cambio por la alta difusión de elementos en esta área de alta energía y también a la reacción entre la matriz y el carburo MC.

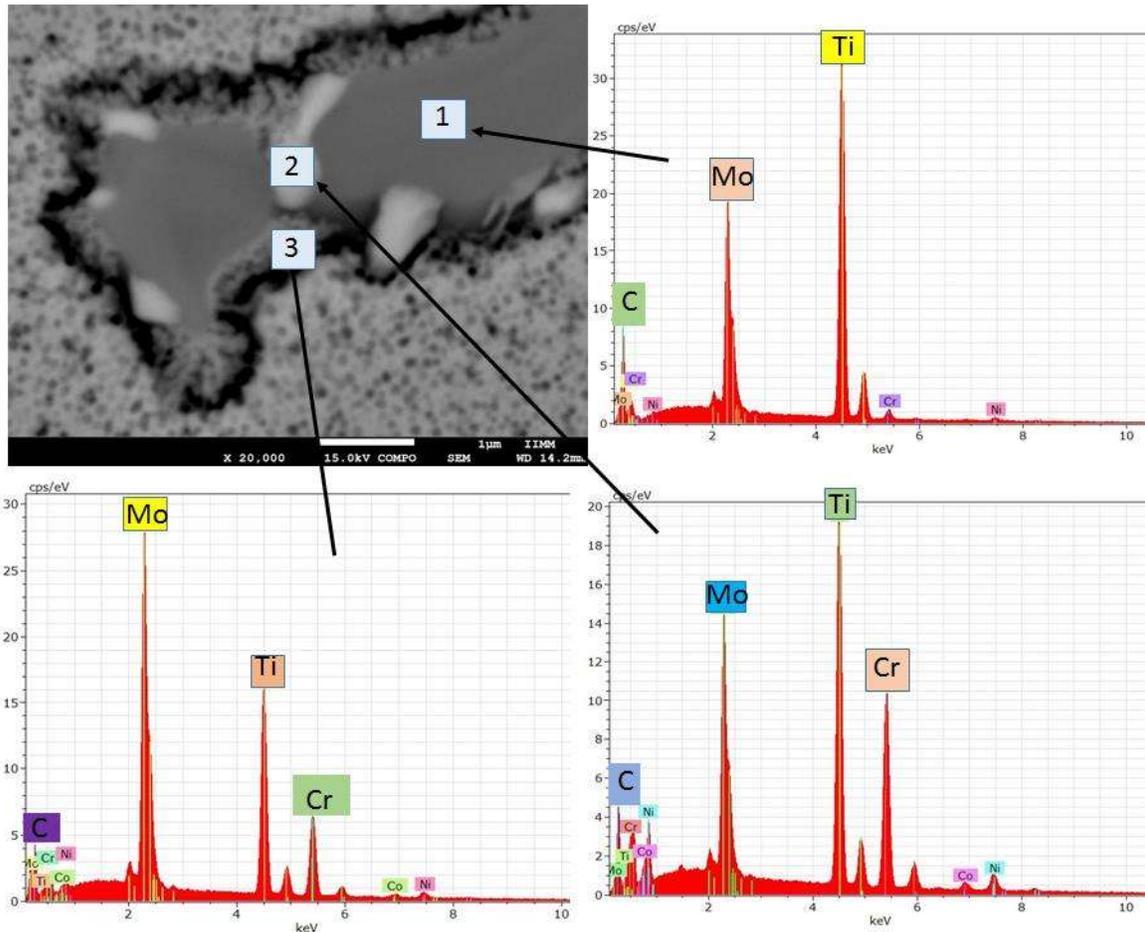


**Figura 4. 41.** Micrografías de MEB de la aleación envejecida por 72 horas.

Para entender que está sucediendo en el carburo se realizó EDS en MEB para observar si se debe a un cambio en la estequiometría del carburo por cambio en su composición química. Se realizó EDS (figura 4.42) en un carburo de estequiometría MoTiC el cual presentaba las tres etapas anteriormente mencionadas. Primero se analizó la zona normal del carburo, justo en el centro del carburo donde no presenta cambio alguno y como se muestra en la imagen 4.42 solo presento los elementos Mo y Ti del carburo MoTiC. Para el segundo EDS se tomó la zona con un cambio de tonalidad que se encuentra junto a la periferia del carburo y en esta ocasión el EDS arroja los elementos base del carburo molibdeno, titanio y carbono, pero adicional un pico muy alto de cromo, lo cual indica que el cromo que se encuentra en la matriz ahora por efectos de difusión entro al carburo MC. Finalmente se analiza con el numero 3 la zona con cambio forma en la periferia del carburo y en este caso los elementos son molibdeno, titanio, carbono y de nuevo pero en menor proporción el cromo. Esto indica que efectivamente el cromo disuelto en la matriz está emigrando al carburo MC para forma parte del carburo primario y producir la transformación del carburo MC a  $M_{23}C_6$ .

Algunos autores [1, 14, 141-143] han observado la formación del carburo  $M_{23}C_6$ , a partir de la degeneración del carburo MC. Se debe principalmente a la fuerte conexión entre el cromo disuelto en la matriz gamma y el carbono. El cromo entra en el carburo MC y tiende a desplazar a los elementos titanio y molibdeno produciendo la siguiente reacción.



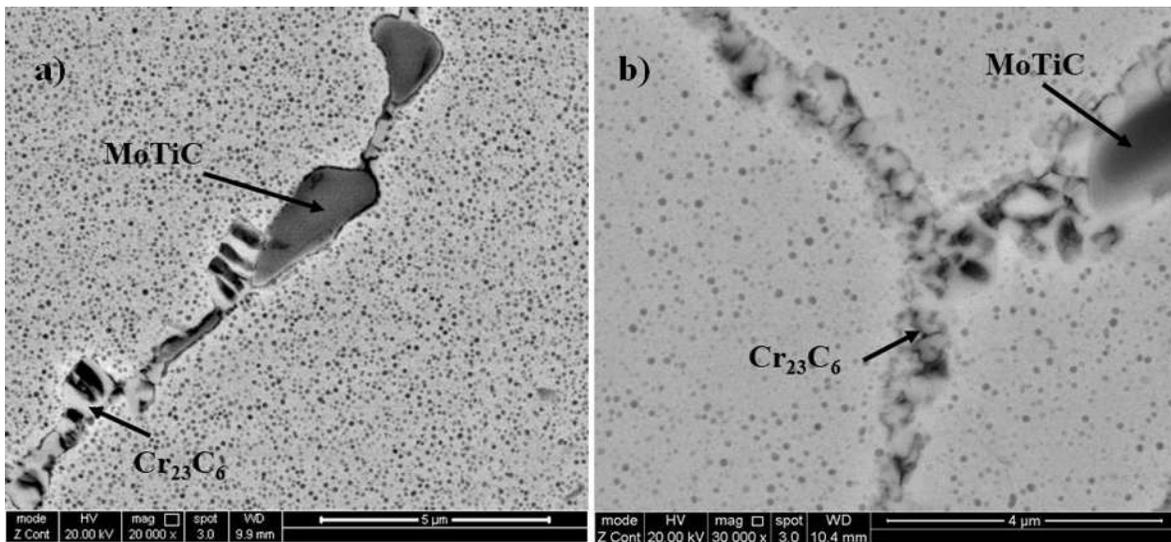


**Figura 4. 42.** Micrografía de SEM y EDS del carburo primario MC (TiMoC) con un cabo en la tonalidad.

#### 4.4.3.5.- Precipitación de carburos de cromo.

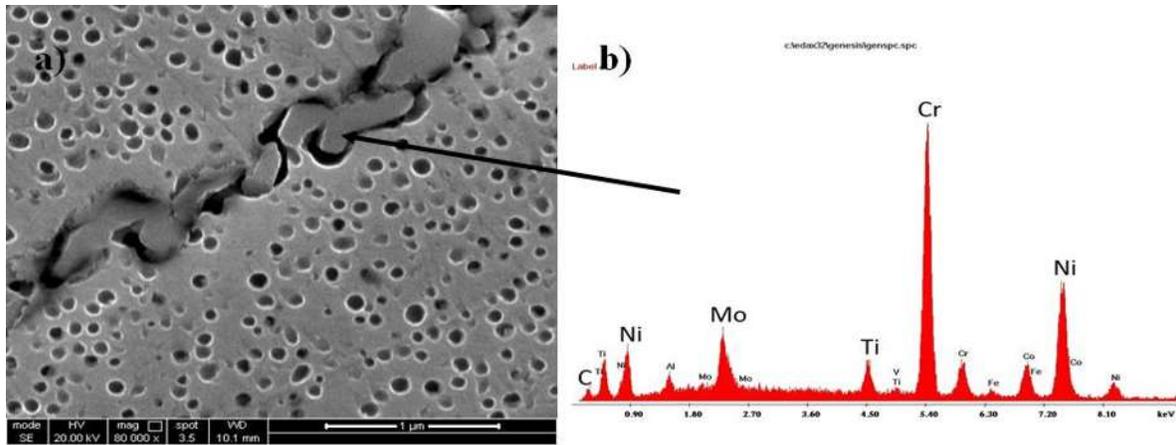
El carbono es un elemento que juega un papel muy importante en aleaciones con altos contenidos de cromo, debido a que el carbono es un elemento intersticial que se posiciona en el frente de solidificación y se sitúa en la última etapa de solidificación. Esto permite que zonas como el eutéctico y límites de grano se enriquezcan en carbono. Aunado a ello el alto contenido de elementos afines al cromo produce carburos en estas zonas [14, 144, 145]. Las zonas eutécticas es donde se concentra la mayor cantidad de carbono, esto permite la precipitación de carburos primarios MC desde el proceso de solidificación. En cambio, los límites de grano son áreas de menor contenido de carbono, pero son zonas de alta energía, la cual se activa con el tratamiento térmico.

Con la aplicación del tratamiento de envejecido se favorece la precipitación de carburos en límites de grano. Estos carburos son ricos en cromo y molibdeno y comúnmente tienen una estequiometría  $M_{23}C_6$ . En la figura 4.43 se observa la formación de carburos ricos en cromo y molibdeno formados en los límites de grano. Los envejecidos de 4, 8 y 16 horas presentan bajos contenidos de estos carburos en límites de grano y el volumen de carburos incrementa gradualmente con el incremento del tiempo de exposición del envejecido. Tener carburos de manera interconectada en límites de granos es perjudicial para la aleación



**Figura 4. 43.** Micrografía de MEB. Se observa formación de carburos ricos en Cr y Mo en límites de grano a) 8 y b) 72 hrs.

Se caracterizaron los carburos mediante la técnica de EDS realizada en MEB (figura 4.44). Se observó que es un carburo rico en cromo y pequeñas cantidades de molibdeno. La morfología de los carburos es una especie de cadena a lo largo del límite de grano. Autores como Reed y Sims [1, 11] mencionan que carburos de estequiometría  $Cr_{23}C_6$  mejoran la resistencia al deslizamiento en límites de grano y con ello la resistencia al creep. La reacción típica para la formación del carburo  $Cr_{23}C_6$ , [1, 14, 141-143].



**Figura 4. 44.** Micrografía de MEB donde se observa el límite de grano y EDS realizado a la fase precipitada.

El carburo MC tiende a una forma más estable, por eso transforma a carburo  $M_{23}C_6$ , esta precipitación se puede dar en límites de grano o dentro del grano. El carburo  $M_{23}C_6$ , tiene una estructura cristalina cúbica similar a la de la matriz  $\gamma$ , pero tres veces mayor al parámetro de red y mantienen la misma orientación cristalográfica [142]. Este carburo está conformado en su parte metálica principalmente por Cr y puede aceptar átomos de Mo y W. Con la formación de carburos  $M_{23}C_6$  en límites de grano, estas regiones tiende a empobrecerse en Cr, lo cual aumenta la solubilidad del Al y facilita la precipitación de  $\gamma'$  en estas zonas [11].

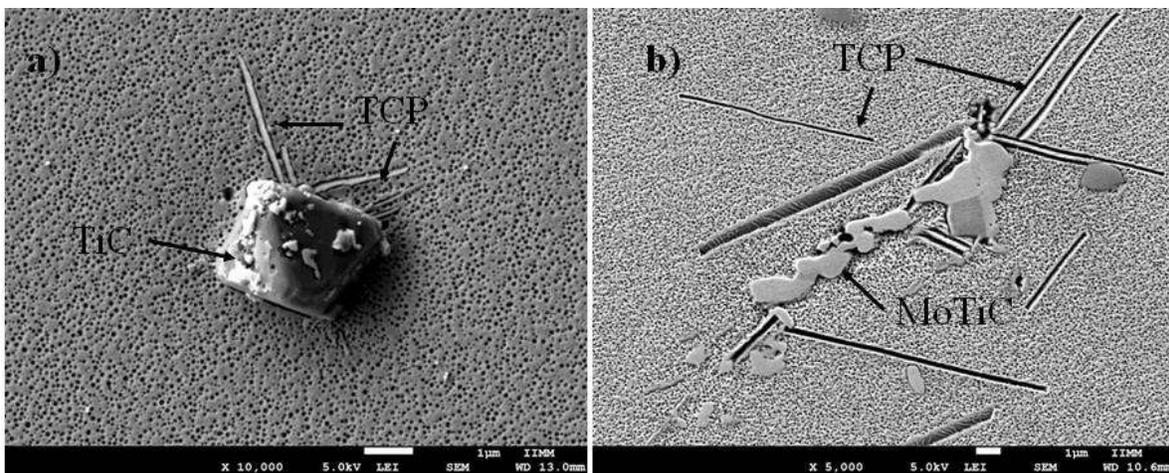
#### 3.4.3.6.- Precipitación de fases TCP.

El alto contenido de elementos en las superaleaciones favorece a estructuras muy complejas. Están conformadas por diferentes fases, algunas estables y algunas metaestables. Las condiciones de trabajo de las superaleaciones a altas temperaturas y sus altos contenidos de elementos de aleación favorecen a la precipitación de las nuevas fases o a la degradación de las ya existentes y lógicamente las altas temperaturas aceleran estos procesos.

Las adiciones de elementos refractarios como cromo se utilizan para mejorar la resistencia a la corrosión por disolución en la fase  $\gamma$ , elementos como molibdeno, cobalto, hierro y también cromo se disuelven en su mayoría a la matriz  $\gamma$ , y pueden aumentar la resistencia por endurecimiento por solución sólida, tal como lo explica Holt y Wallace [30]. Estos investigadores mencionan que estos elementos pueden favorecer la formación de fases malignas a las propiedades mecánicas de la aleación, como son las fases llamadas TCP [129, 146]. Las llamadas fases TCP, están conformadas por las fases llamadas  $\mu$ , P, R,  $\sigma$  y laves. Cada una de estas fases tiene morfologías y composiciones

diferentes y se precipitan en algunas superaleaciones. Los tiempos largos de exposición a temperaturas de envejecido favorecieron a la formación de las fases mencionadas anteriormente.

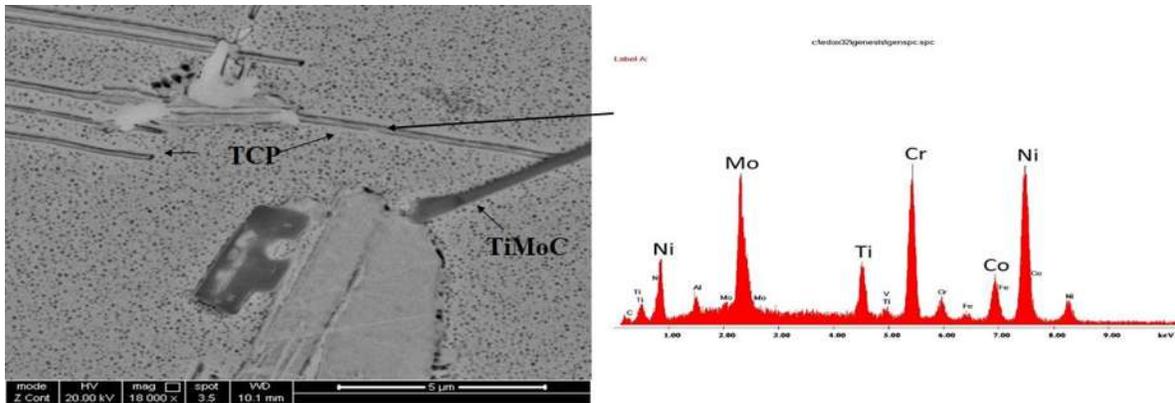
La formación de fases TCP se origina a partir de la composición química a temperaturas específicas. Por la composición química de la aleación en estudio, se favorece a la precipitación de las fases  $\sigma$  y  $\mu$ . Las temperaturas favorables para que se dé la precipitación de estas fases está en un rango entre 700 y 800 °C. Se observó la formación de fases TCP, en la aleación después de los tratamientos de envejecido (figura 3.45), y se produjo a partir de zonas ricas en elementos que favorecen su formación y posterior crecimiento. Estas zonas son límites de grano y carburos primarios MC, dentro de la zona interdendrítica.



**Figura 4. 45.** Micrografías de MEB donde se muestra la formación de fases TCP en forma de barras alargada a) 4 y b) 24 hrs.

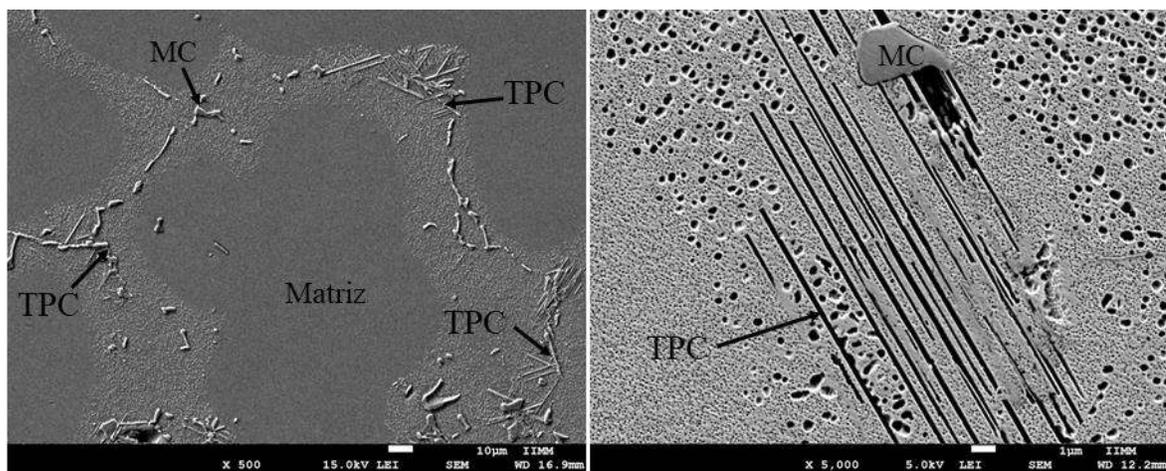
Mediante EDS realizada en MEB (figura 4.46) se observó que es una fase rica en Ni, Cr, Ti, Co y Mo. La literatura indica que estos elementos son formadores de fases TCP [18, 139]. Algunas fases TCP como  $\sigma$  y laves tienen estos elementos en su composición y se forman a partir de la aplicación de un tratamiento de envejecido o después de un tiempo de trabajo a altas temperaturas.

El grado de precipitación de esta fase es pequeño en términos generales. Inicialmente a 4 hrs de envejecidos son barras cortas que no superan los 7  $\mu\text{m}$  de largo por 100 nm de ancho y aparecen en muy pocas regiones. Posteriormente va incrementando la longitud, así como el ancho del precipitado.



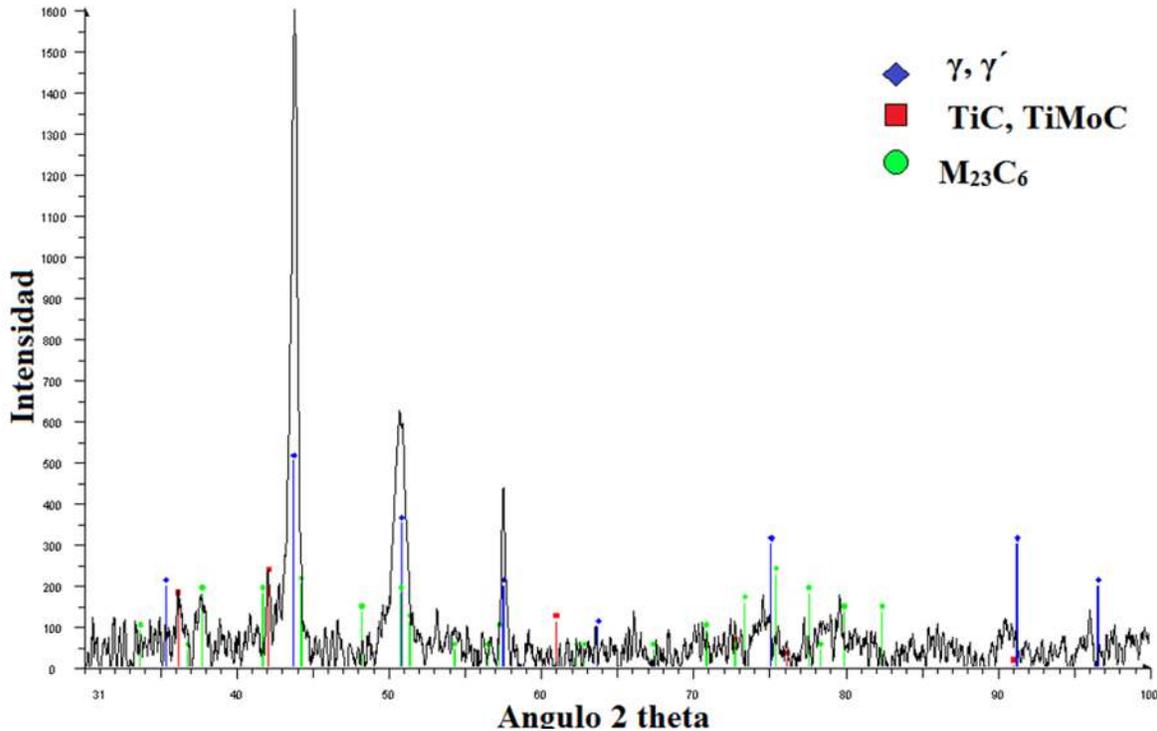
**Figura 4. 46.** Micrografía de MEB y EDS de fase TCP

Minshull [147] y Jones y colaboradores [148] adicionaron Co y Ti en superaleaciones donde observaron que al adicionar Co, favorece la formación de las fase sigma  $\sigma$ . El cromo es otro elemento que favorece a la formación de la fase  $\sigma$ . Lee y colaboradores [141] y Sims [11] observaron que incluso el C puede favorecer la formación de la fase  $\sigma$ , ya que ellos observaron que esta fase crece a partir de un carburo de cromo  $M_{23}C_6$ . En el presente estudio, el material envejecido por 150 hr muestra fases TCP de 16 μm de longitud promedio con una desviación estándar de 2.8 μm y con 634 nm de ancho con una desviación estándar de 145 nm. En la imagen 4.47 se muestran micrografías del envejecido de 150 hr donde se muestra fases TCP características en el máximo tiempo de envejecido. Es importante resaltar que el volumen de fases TCP en 150 hr es menor al 1% de la microestructura de la aleación. Mas adelante se observara como aun siendo baja el volumen impactan en le desgaste de la aleación.



**Figura 4. 47.** Micrografías del envejecido de 150 hr donde se muestran fases TCP.

Con el objetivo de realizar una mejor caracterización se realizó DRX en la muestra envejecida por 150 hr. Se eligió esta muestra debido a que es la que tiene la mayor cantidad de fases anteriormente analizada.

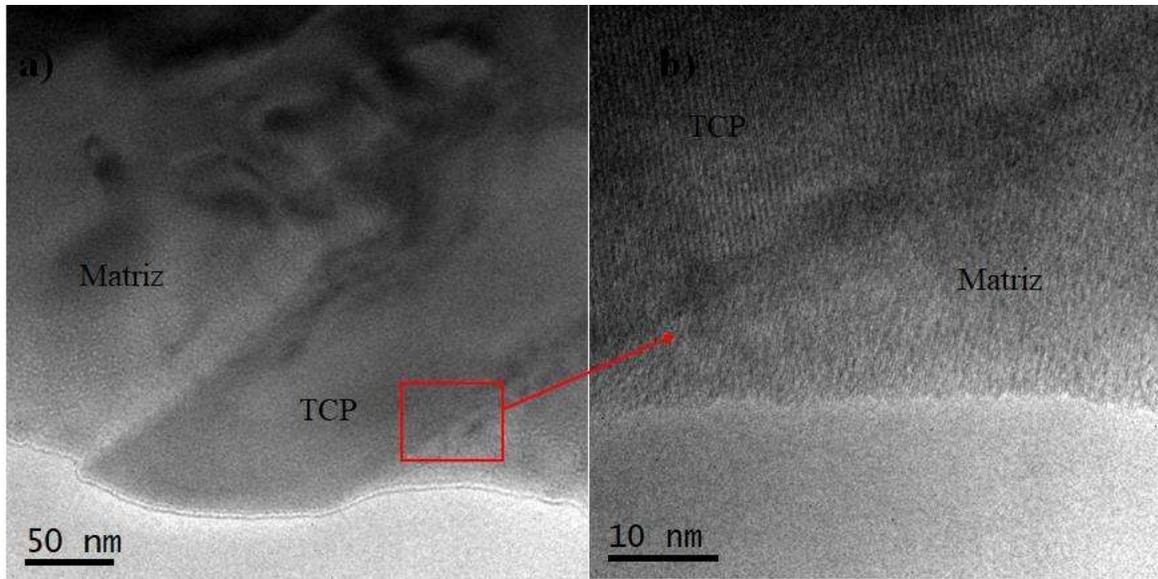


**Figura 4. 48.** Patrón de difracción del envejecido 150 hr.

El patrón de difracción de rayos X arroja los picos característicos de la fase matriz gamma y de la fase gamma prima que se traslapan entre sí. Estos picos son de gran intensidad debido a que son las fases en mayor cantidad. También se puede observar los picos característicos de los carburos MC y  $M_{23}C_6$  que se encuentran en menor cantidad, pero es suficiente para detectarlos. La fase TCP observada no pudo ser caracterizada por esta técnica debido a que se presenta en muy pequeñas cantidades en la aleación y por limitaciones del equipo.

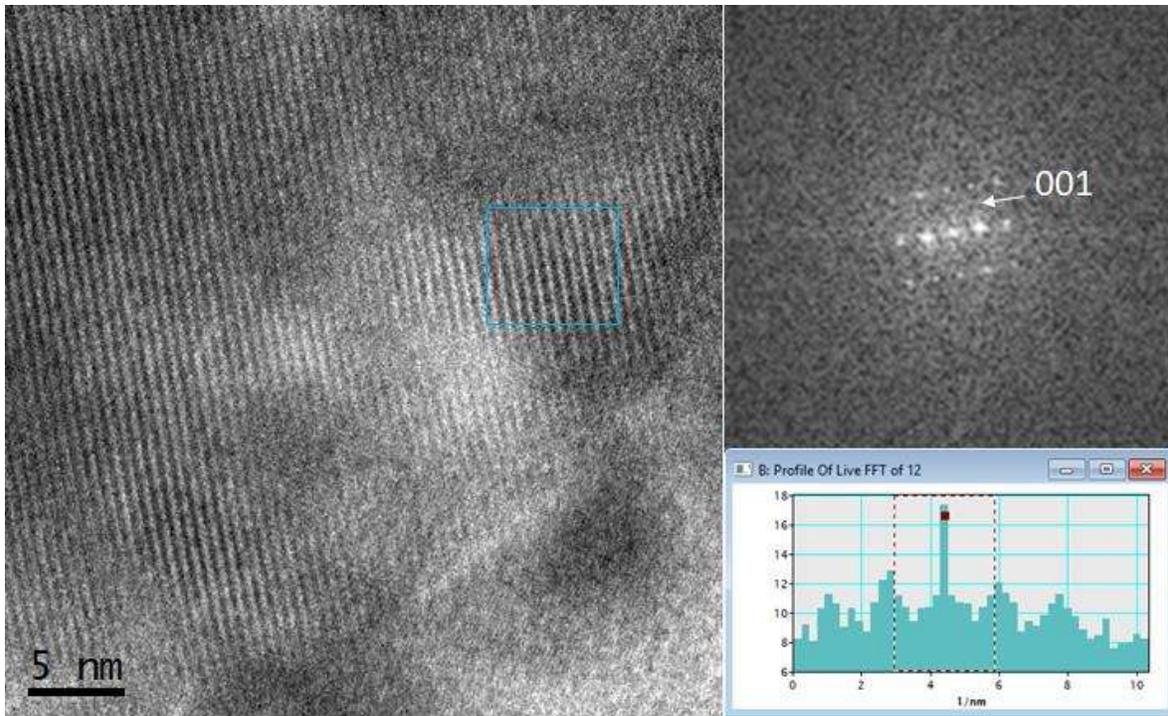
Acharya y colaboradores [145] trabajaron con una superaleación CMSX-10 monocristalina a la cual después de varias horas de envejecido a 950 y 1050°C precipitan una fase TCP, identifican mediante MET que la fase  $\sigma$ , es una fase compuesta por Re, W, Cr, Co y Mo, con una morfología en forma de plaquetas.

Se realizó MET en el envejecido de 150 hr para completar la caracterización de la fase TCP figura 4.49. En la imagen a) se puede observar el precipitado el cual crece hacia dentro de la probeta en forma de barra. Se le realizó alta resolución a la fase para complementar la caracterización.



**Figura 4. 49.** Micrografías de campo oscuro de MET de la fase TCP encontrada en el envejecido de 150 hr.

Se realizó el proceso de medición de espacios interplanares con el programa Digital Micrograph dando los planos 001 correspondientes a la fase sigma  $\sigma$ . La fase sigma presente en la aleación es una fase rica en níquel, titanio, cromo, molibdeno y carbono y crece en lugares integrados por estos elementos. Estos lugares son principalmente regiones interdendríticas y límites de grano.



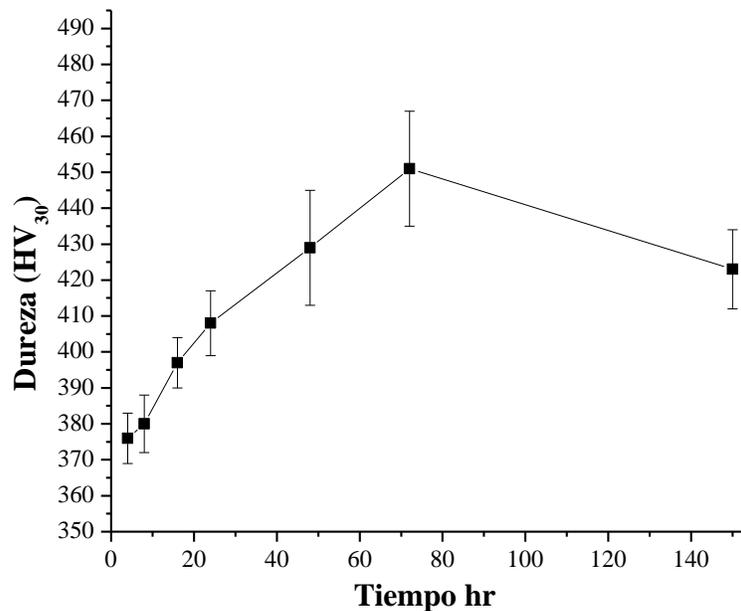
**Figura 4. 50.** Alta resolución de precipitado TCP del envejecido a 150 hr.

#### 4.4.4 Dureza de la aleación después de tratamiento térmico.

La dureza de la aleación A2, en estado de colada es de 346 HV<sub>30</sub>. Esta dureza es cambiada por efecto de los tratamientos térmicos debido a que se presentan cambios microestructurales que repercuten en la medición de esta propiedad. La dureza de colada está asociada a una estructura dendrítica y con precipitados únicamente en la región dendrítica ( $\gamma'$ , MC, límites de grano). Mediante el tratamiento de solubilizado se obtiene una estructura de la siguiente manera: una matriz gamma con ciertas cantidades de elementos (Al, Ti, Co, Fe, y Cr) en solución, que se predisponen a formar precipitados en tratamientos posteriores. Una región interdendrítica, integrada por los carburos primarios MC y con pequeñas cantidades de precipitados gamma formados durante el enfriamiento del solubilizado como se mostró en la figura 4.26. Su valor de dureza es de 234 HV<sub>30</sub> con una desviación estándar de 7 unidades. Como se observa el valor de dureza es menor respecto al de colada y se debe principalmente a que la estructura de solubilizado es de menor energía debido a que, al exponer la aleación a alta temperatura, alivia tensiones en la estructura de colada y permite que los elementos difundan en la estructura y algunos de ellos entre en solución a la matriz. Esto elimina fases ( $\gamma'$ ) que anteriormente aumentaban la dureza de la aleación. Posteriormente se realiza el tratamiento de estabilizado, el cual tiene como objetivo iniciar el proceso de precipitación de

gamma prima secundaria  $\gamma'$ . Se parte de la microestructura de solubilizado y da inicio la precipitación en la matriz (gamma) y regiones interdendríticas. Ahora la matriz está integrada por una gran cantidad de precipitados gamma prima secundaria de tamaños nanométricos los cuales incrementan la dureza general a 358 HV<sub>30</sub> con una desviación estándar de 5 unidades.

En la figura 4.51 se puede observar los valores de dureza Vickers obtenidos para cada tiempo de permanecía durante el envejecido. Como ya se explicó anteriormente la microestructura cambia con la exposición a 760° C (temperatura de envejecido).



**Figura 4. 51.** Dureza Vicker de la aleación A2 después del tratamiento de envejecido.

La dureza del envejecido de 4 hr es de 376 HV<sub>30</sub> con una desviación estándar de 7 unidades, este valor de dureza es ligeramente mayor al valor de las muestras en condición de estabilizado debido a que para 4 hrs de envejecido se ha logrado incrementar un poco el número de precipitados gamma prima. Posteriormente para los envejecidos de 8, 16, 24 y 48 hr, la dureza incrementa con el tiempo de exposición. Incluso se podría decir que la dureza incrementa con una tendencia lineal para los envejecidos de 4 a 72 hr, debido a que, como se observó anteriormente la precipitación de  $\gamma'$  se incrementa con el tiempo de envejecido. La dureza se incrementó con el tiempo de envejecido logrando un pico máximo de 452 HV<sub>30</sub>, en el tratamiento de 72 hr. A partir de 48 hr, se observa una matriz sin espacios vacíos de precipitados gamma prima secundarios, incluso recordando

(figura 4.32) la diferencia del tamaño de precipitados gamma prima de 48 a 72 es únicamente de 4 nm. Se podría decir que la matriz a tiempo de 72 hr de envejecido se encuentra totalmente saturada de precipitados gamma prima secundarios y en el tiempo posterior solo incrementarán su tamaño.

Los valores de dureza para los tratamientos de 48, 72 y 150 hr, se encuentran muy cercanos entre sí, ya que los valores promedio de los tres envejecidos, se encuentran dentro de su desviación estándar de los mismos. Por lo que se concluye que no hay una tendencia clara de la dureza y no se puede asegurar un incremento y una posterior caída de dureza para 150 hr. Incluso si se toma en cuenta únicamente el volumen de gamma prima secundaria precipitada en la matriz podría ser cierta esta conclusión. Pero como se observó anteriormente el tratamiento acarrea otros fenómenos que pueden deteriorar las propiedades de la aleación. Ahora bien, tomando el análisis realizado sobre el engrosamiento de gamma prima, en el tratamiento de 150 hr es demasiado notorio por lo que es posible que la dureza no incremente debido al crecimiento de precipitados de gamma prima. Por otro lado, se presentó la formación de carburos en límites de grano, los cuales son principalmente carburos de Mo y Cr (figuras 4.43 y 4.44). Estos dos elementos se encontraban disueltos en la matriz y producían un endurecimiento por solución sólida y ahora están en forma de precipitados dentro del límite de grano, lo cual tiene un efecto negativo debido a que se fragiliza esta zona. Y finalmente la formación de fases sigma ( $\sigma$ ) a 150 hr en una mayor cantidad y pasa algo similar con los elementos Ti, Mo, Cr, Co, y C que integran la fase sigma y son elementos que contribuía a la dureza general de la aleación en forma de carburo o solución sólida y a ahora se encuentran formado una fase sigma (figura 4.47), la cual es una fase intermetálica muy frágil, nada benéfica para incrementar la dureza de la aleación. Por estas razones el valor de dureza a 150 hr es de 423 HV<sub>30</sub>, un valor por debajo de la dureza de 72 hr, con 28 unidades. Se considera que a 150 hr se comienza a presentar el fenómeno de sobrevejecido de la aleación.

#### **4.5 Comportamiento al desgaste por deslizamiento de la aleación A2**

Las superaleaciones base níquel tienen poca investigación referente a su resistencia al desgaste por deslizamiento, en gran parte se debe a que su estudio, está enfocado a mejorar su resistencia a la fluencia lenta y fatiga a altas temperaturas. Sin embargo, las superaleaciones policristalinas utilizadas en las turbinas, durante su funcionamiento se encuentran sometidas a contacto metal-metal, lo cual ocasiona desgaste en la superficie de las piezas. En la actualidad existe un gran

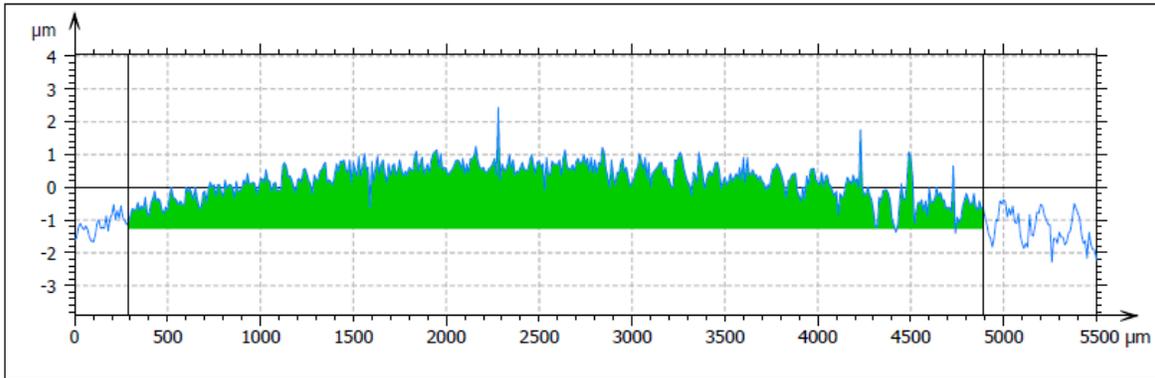
número de superaleaciones base Ni comerciales, que tienen diferentes características microestructurales y propiedades mecánicas. Se utilizan dependiendo de las necesidades de la pieza en servicio. Debido al amplio número de componentes que integran los equipos de producción de energía es necesario contar con superaciones para cada una de estas aplicaciones a diferentes temperaturas de trabajo. Las superaleaciones base Ni policristalinas se utilizan principalmente en alabes, rotores, tornillería y pernos. Por otra parte, las aleaciones con alto contenido de Cr, como la aleación en estudio se caracterizan por tener una alta resistencia a la corrosión, pero no son conocidas por tener una buena resistencia al desgaste. Por lo tanto, es importante investigar el desempeño de estas aleaciones en un sistema tribológico, debido a que pernos, tornillería y rotores se encuentran en contacto metal-metal sometidas a una serie de procesos en los cuales se puede presentar algún mecanismo de desgaste, será de gran importancia poder ver su comportamiento al desgaste por deslizamiento .

Desde el punto de vista de terminados de piezas en el sector metal mecánico, es todo un reto poder encontrar las herramientas correctas para realizar un terminado a superaleaciones base Ni, esto se debe a su alto grado de endurecimiento y resistencia al corte, por lo tanto, desde el punto de vista económico, es muy costoso realizar esta última etapa [149, 150]. Por otro lado el desgaste por deslizamiento entre materiales, es un tanto diferente, en general, tiene un alto grado de dependencia de la dureza del material sometido a desgaste así como de la distribución y morfología de las fases que la componen y de la naturaleza misma de cada configuración tribológica. Específicamente el desgaste por deslizamiento, ocurre cuando piezas en contacto directo, son sometidas a elevados esfuerzos, los cuales provocan la aparición y propagación de grietas bajo la acción repetitiva de estos. En el caso de piezas sometidas a una acción deslizante, las capas superficiales sufren intensas deformaciones como resultado de la acción simultánea de las tensiones de contacto y de la fuerza de fricción. Los esfuerzos a los que están sometidos los materiales particularmente en las capas superficiales, promueven en la mayoría de los casos, alteraciones en la microestructura. Tiende a producir grietas que se originan principalmente en los defectos cristalinos como son límites de grano y precipitación de fases no coherentes.

#### **4.5.1 Perfil de rugosidad previo al desgaste.**

En la figura 4.52 se observa el perfil de rugosidad obtenido del perfilometro óptico. El perfil corresponde a la probeta en condición de colada (AC) en la cual se puede observar datos como son:

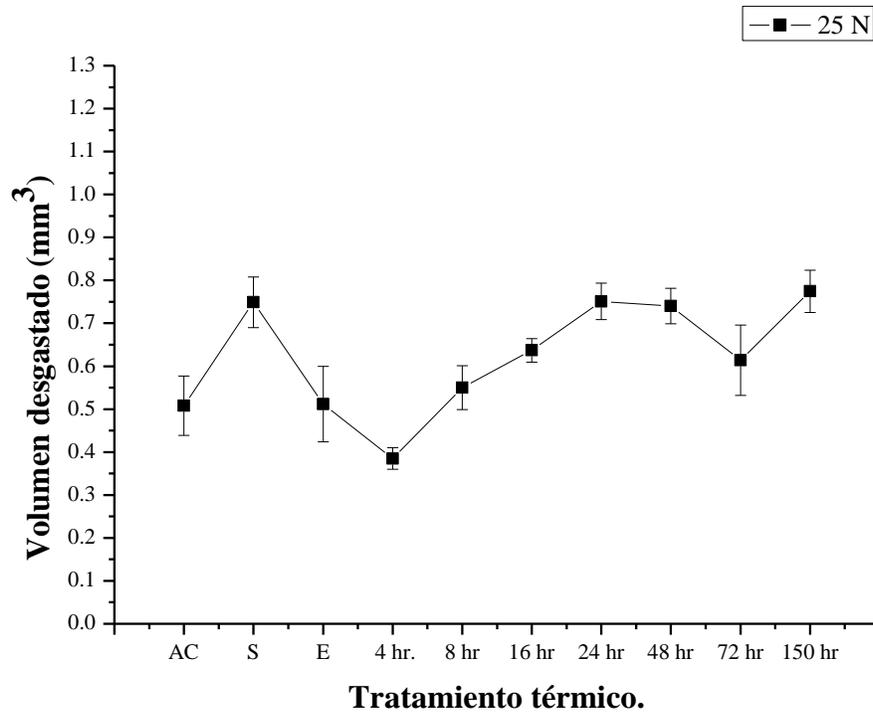
profundidad máxima 0.190  $\mu\text{m}$ , área del hueco 3.423  $\mu\text{m}^2$ , altura máxima 3.652  $\mu\text{m}$ , área del barrido 6675.035  $\mu\text{m}^2$  y finalmente el valor más representativo el perfil de rugosidad 0.163  $\mu\text{m}$ . Estos valores fueron representativos para todas las probetas antes del ensayo de desgaste.



**Figura 4. 52.** Perfil de rugosidad de la muestra en condiciones de colada (AC)

#### 4.5.2 Desgaste a 25 N.

En la figura 4.53 se muestra la gráfica del desgaste a 25 N de carga. La resistencia al desgaste fue reportada en volumen perdido medido en milímetros cúbicos ( $\text{mm}^3$ ), se tomó esta forma de reportarla, debido a que, el cálculo se realizó mediante un perfilómetro óptico, el cual es un cálculo confiable. Como se observa en la figura 4. 53 el desgaste reportado para el estado de colada es de 0.508  $\text{mm}^3$ , con una desviación estándar de 0.078  $\text{mm}^3$ . Este valor de desgaste es considerado el valor de referencia. Después el solubilizado presenta un valor de volumen perdido de 0.749  $\text{mm}^3$ , este valor representa un aumento del 47 % respecto al valor obtenido en condiciones de colada. Este incremento se debe principalmente a que la microestructura es una matriz gamma suave que permite que el material se desgaste más fácilmente. Además si se toma en cuenta el valor de dureza según la ley de Archard [151] a menor dureza, mayor es el desgaste y el tratamiento de solubilizado disminuye la dureza de la aleación (figura 4.51).



**Figura 4. 53.** Gráfica de volumen desgastado (mm<sup>3</sup>) en función del tiempo de envejecido para el ensayo con 25 N de carga.

El valor de desgaste para el tratamiento de estabilizado es de 0.512 mm<sup>3</sup> con una desviación estándar de 0.109 mm<sup>3</sup>, este valor está considerado igual a la condición de colada debido a que la diferencia entre ellas es de 0.004 mm<sup>3</sup> y tomando en cuenta su dureza de estas dos condiciones, son de igual forma de muy cercanos sus valores.

Los cambios microestructurales representan un cambio importante en el comportamiento al desgaste de la aleación. Por lo que los precipitados que se formaron en los diferentes tiempos de envejecidos serán determinantes en los resultados. El incremento en la resistencia al desgaste del estabilizado respecto al solubilizado se debe principalmente a la precipitación de gamma prima secundaria en la matriz de la aleación. Esta precipitación incrementa la dureza de la aleación.

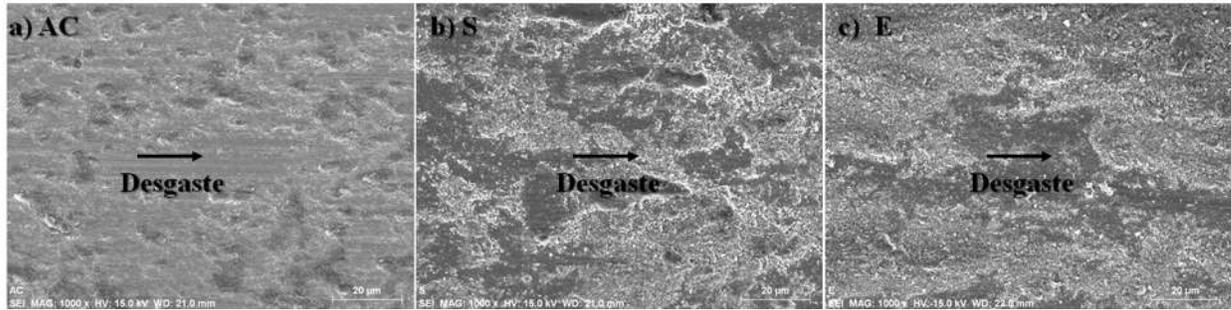
El valor que corresponde al envejecido de 4 hr es de 0.385 mm<sup>3</sup> y representa el valor más pequeño de pérdida de material en el ensayo de 25 N, para el tiempo de 8 hr el volumen perdido es de 0.55 mm<sup>3</sup>, lo cual representa un incremento de 42 % respecto a 4 hr. El envejecido de 16 hr reportó un desgaste de 0.637 mm<sup>3</sup>, y representa un 65 % respecto a 4 hr, de forma similar el envejecido de 24 hr tiene un valor de 0.751 mm<sup>3</sup> con un 85 %. Como se observa el comportamiento de 4 a 24 hr

incrementa de forma lineal. Posteriormente a 48 hr la tendencia cambia ya que el desgaste se mantiene reportando un valor de  $0.74 \text{ mm}^3$  con una desviación estándar de 0.041. Para 72 hr el volumen desgastado se disminuye a  $0.624 \text{ mm}^3$  con una desviación estándar de 0.09 y finalmente a 150 hr el valor es de  $0.775 \text{ mm}^3$  con una desviación de  $0.049 \text{ mm}^3$  y representa el valor máximo de desgaste en todos los ensayos. Más adelante se explicará detalladamente el comportamiento de la aleación.

#### *4.5.2.1 Mecanismo de desgaste (25 N)*

El comportamiento al desgaste en el ensayo de 25 N, es un mecanismo de desgaste oxidativo. La superficie de la aleación en contacto deslizante tiende a formar una capa de óxido en la superficie, por el incremento de temperatura en la superficie, producto del rozamiento entre asperezas de tamaños micrométricos, entre los materiales. El mecanismo de desgaste por oxidación consiste en la formación de una capa de óxido en la superficie que se está desgastando, esta película o capa de óxido incrementa su espesor a medida que avanza el ensayo hasta alcanzar un espesor determinado, para después desprenderse en forma de hojuelas o laminillas. El nivel de desgaste (mayor o menor) depende de la velocidad a la que se forma la capa y de la adherencia que tiene la capa de óxido a la aleación o dicho de otra forma la velocidad con la que se desprende la capa de óxido respecto al espesor.

Para poder correlacionar la formación de la capa de óxido con el desgaste producido, se debe retomar el efecto del tratamiento térmico debido a que la composición de la aleación es la misma para todos los ensayos. Ahora bien es necesario observar que dentro de los elementos de aleación, existen elementos que tienden a formar óxidos más fácilmente. Elementos como el aluminio, titanio tienen una gran afinidad por el oxígeno, pero estos elementos se encuentran formando compuestos estables dentro de la aleación. Por otro lado, se encuentra el cromo que también tienen una afinidad por el oxígeno y que en gran parte se encuentra disuelto en la matriz y está disponible para formar la capa pasivadora en la superficie. Para los primeros tres ensayos se forma una capa de óxido de las mismas características. En la figura 4.54 se puede ver micrografías de la superficie desgastada donde se observa el óxido formado así como la dirección del desgaste de la condición AC, S y E. Se puede observar también como líneas en forma de surcos que indican la dirección del desgaste y son producto de mecanismo de desgaste abrasivo producido por las mismas partículas desprendidas de la capa de óxido.



**Figura 4. 54.** Micrografías de la superficie desgastada de a) condición de colada, b) tratamiento de solubilizado y finalmente c) estabilizado.

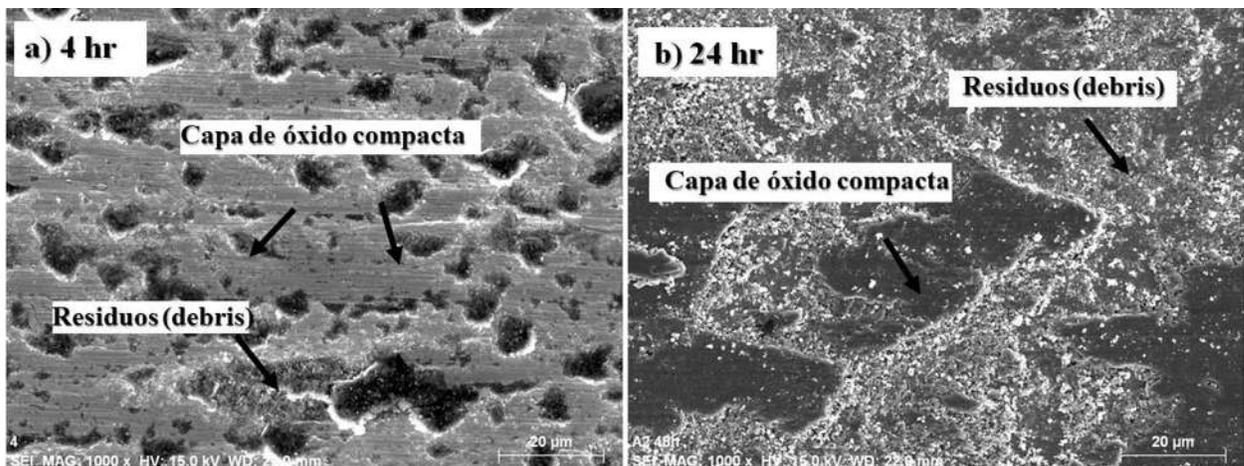
Por otro lado, si se analiza la gráfica 4.53, se nota que a medida que el tiempo de envejecido se incrementa, la resistencia al desgaste deslizante es menor. Como se mencionó anteriormente el mecanismo de desgaste es oxidativo y el desgaste aumenta cuando la capa de óxido se desprende muy fácilmente y no protege a la aleación del contacto metal-metal. También se mencionó que la aleación en estudio tiene un alto contenido de cromo (figura 4.1), y por la gran disponibilidad de cromo en la superficie y el óxido que se forma es preferentemente óxido de cromo. Como se observó en los envejecidos, el envejecido produce precipitación de carburos de cromo y fase sigma. Ambos precipitados consumen cromo disponible durante su formación.

El tratamiento de envejecido produce precipitación de la fase  $\gamma'$ , carburos de cromo en límites de grano  $M_{23}C_6$ , y formación de fases indeseables como TCP. Estas precipitaciones incrementan la dureza de la aleación (Figura 4.51), pero reducen la resistencia a la oxidación ya que al formar precipitados de cromo  $M_{23}C_6$ , el Cr disponible disuelto en la matriz para formar la capa protectora es menor y con ello es menor la formación de dicha capa de óxidos que reducen el desgaste. Por esta razón incrementa el desgaste a tiempos mayores de envejecido. En el envejecido de 4 hr la matriz con precipitados gamma prima secundarios. Esta matriz a diferencia de la matriz de AC, S, y E, es una matriz más resistente que dificulta la deformación mecánica por debajo de la superficie en desgaste y que además tiene una cantidad suficiente de Al, Ti en la matriz y regiones interdendríticas que aún no precipitan como gamma prima secundaria y ayudan a la formación de la capa de óxido. Para tiempos de 8, 16 y 24 hr, la precipitación de gamma prima secundaria es mayor y se reduce el contenidos de Al y Ti, que pueden formar la capa pasivadora. De la misma manera el óxido es menor debido a la precipitación de carburos y la fase sigma.

A partir de 24 hr el desgaste prácticamente se mantiene para los envejecidos posteriores y se debe a que después de 24 hr la precipitación de gamma prima secundaria, se da más lenta debido a que

el Al y Ti disponibles para la precipitación es menor y se puede corroborar como la tendencia del crecimiento de gamma prima secundaria de 4 a 24 hr tiene un comportamiento lineal con una pendiente de  $m=2.35$  mientras que después de 24 a 150 hr también tiene un comportamiento lineal pero la inclinación es mucho más baja  $m=0.08$  la que indica que precipitación de gamma prima secundaria después de 24 hr es baja.

Revisando la huella realizada por el desgaste en la figura 4.55, se muestran características de la capa de óxido formada en la superficie de 4 y 24 hr. Como se dijo anteriormente la composición y características de una capa a otra son diferentes. En la imagen a) se observa una superficie totalmente oxidada, pero se identifican dos zonas. La primera zona es una capa compacta de óxido. Esta capa compacta se encuentra unida a la aleación y la protege de un contacto severo que incrementa gradualmente el desgaste, incluso se puede ver marcas o surcos de desgaste producido por partículas desprendidas. Por otro lado se observa otra zona en forma de isla, integradas por partículas pequeñas de óxidos. Estas partículas son la capa de óxido desprendida y triturada durante el ensayo. Estas islas de residuos son lugares desnudos de la superficie del material, expuestos a un desgaste mayor.

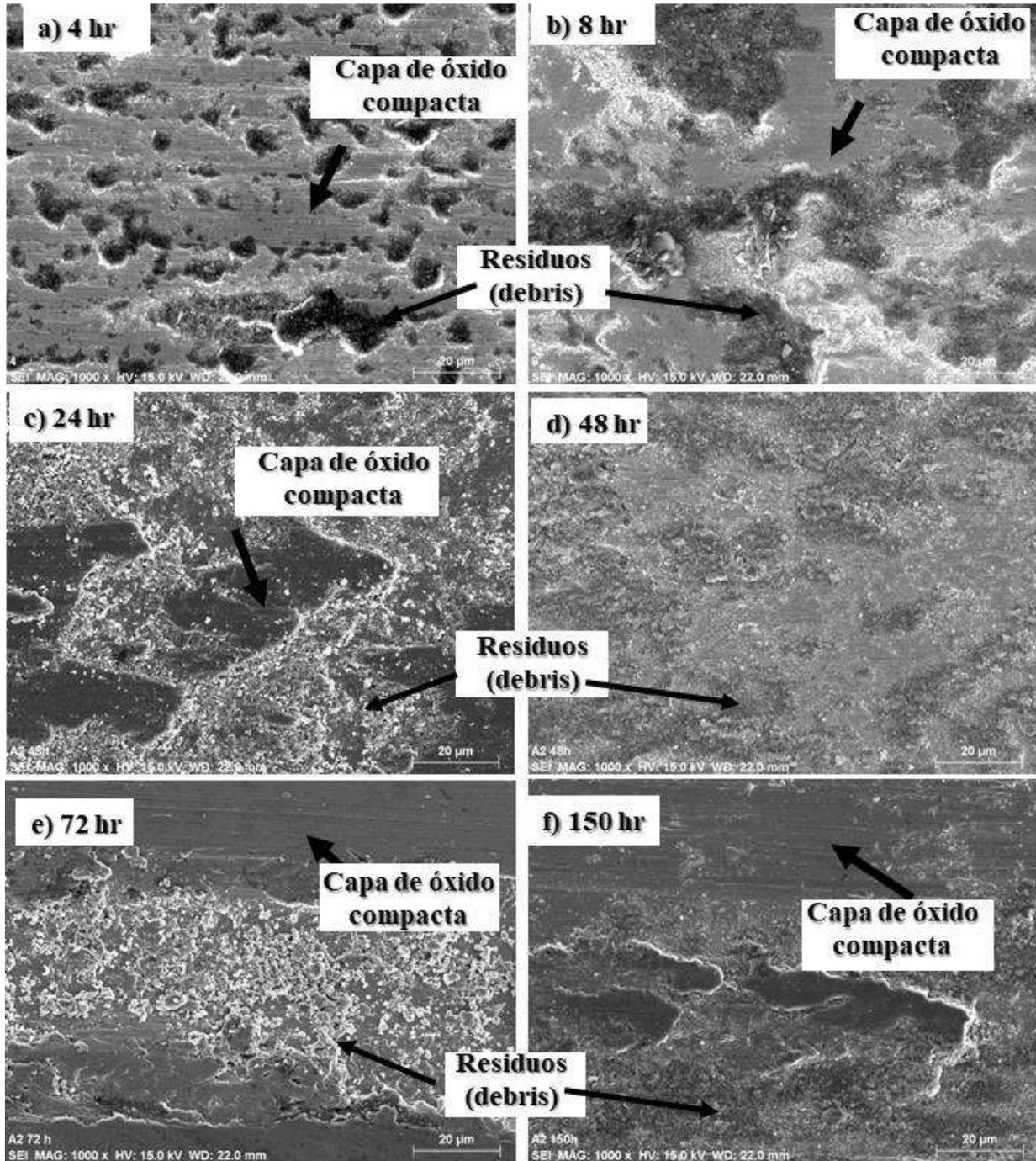


**Figura 4. 55.** Superficie desgastada del envejecido de 4 y 24 hr.

En la imagen b) de la figura 3.55 se observa las mismas dos zonas anteriormente mencionadas una capa compacta y zonas de residuos pero de mayor tamaño que a 4 hr, al tener una mayor cantidad de área desprotegida por la capa de óxido, el desgaste es mayor a 24 hr.

En la imagen 4.56 se observa las micrografías representativas de la superficie desgastada de las probetas envejecidas: a) 4, b) 8, c) 24, d) 48, e) 72 y f) 150 hr, las flechas indican la capa de óxido

compacta, donde se pueden observar las bandas producidas por el deslizamiento. También se aprecia una gran cantidad de pequeñas partículas desprendidas, que corresponde al residuo del desgaste que está conformado principalmente de óxido. Ha sido reportado por diferentes autores [152-154] que esta capa de óxido produce una gran cantidad de residuo de óxido sobre la superficie y depende de la naturaleza de la capa proveerá protección al materia. Los metales al estar en contacto deslizante metal-metal generan una cantidad de calor considerable la cual permite la formación de la capa protectora conformada por óxidos, los materiales con altos contenidos de cromo tienden a formar óxido rico en cromo responsables de proteger estas aleaciones al desgaste severo [153]. Los elementos Al y Cr son los principales formadores de la capa protectora, esta capa está conformada por óxidos muy estables como son  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [154].

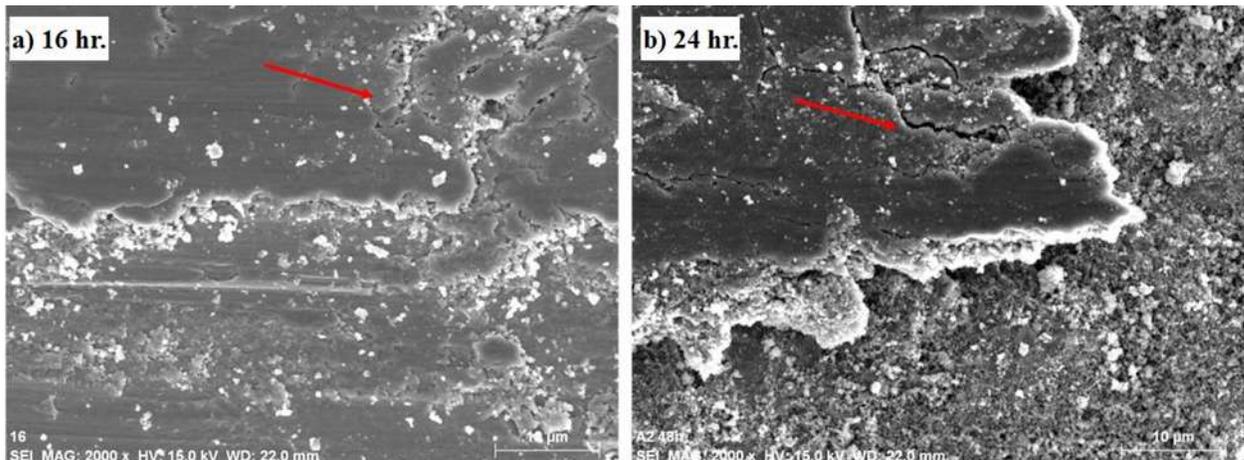


**Figura 4. 56.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada a 25 N. a) 4, b) 8, c) 24, d) 48, e) 72 y f) 150 horas de envejecido.

Descartes y colaboradores [155] menciona que la capa de óxido formada en los materiales se produce por deformación plástica que sufre la superficie durante el desgaste y el contacto deslizante o fricción, desempeñan un papel crucial en la falla de los materiales en contacto. Prácticamente la

capa formada es una nueva estructura o fases que se forma durante el desgaste. Esta nueva estructura tiene diferentes características a las del sustrato o aleación, y dependiendo de la congruencia que tenga con la matriz o aleación, influirá en la adherencia de la capa a la aleación y con ello poder proteger o incrementar su resistencia al desgaste [155]. Se cree que la formación de nuevas estructuras, es una clave para la evolución de la tribocapa durante el desgaste, que también se considera como el primer paso para establecer la capa de residuos de óxido. Además, la capa de óxido estable se puede formar en las superficies de contacto, lo que proporciona una mayor resistencia al desgaste [156, 157].

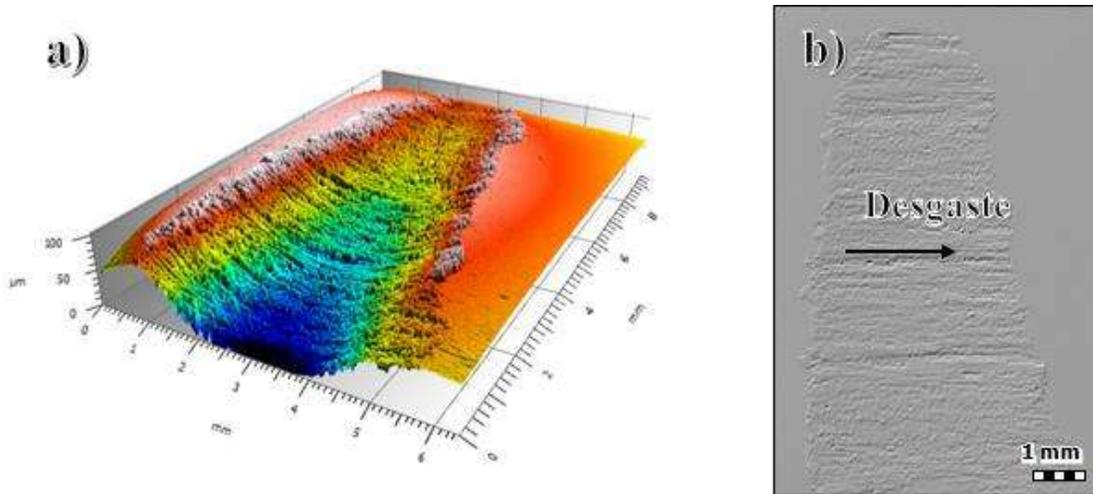
El óxido formado durante el desgaste es un lubricante natural de los metales que puede reducir el desgaste entre metal-metal, pero también puede fungir como un abrasivo, todo dependerá de la naturaleza del óxido que se forma y de los materiales en contacto [158-161]. Se observa en todas las imágenes formación de óxidos en la superficie incluso se observa partículas o aglomerados de la capa de óxido destruidas. En la imagen 4.57 se observa como la capa de óxido se fragmenta por la acción de carga y de ciclos repetitivos durante el ensayo.



**Figura 4. 57.** Micrógrafas de 16 y 24 hr donde se observa corrimiento de grietas.

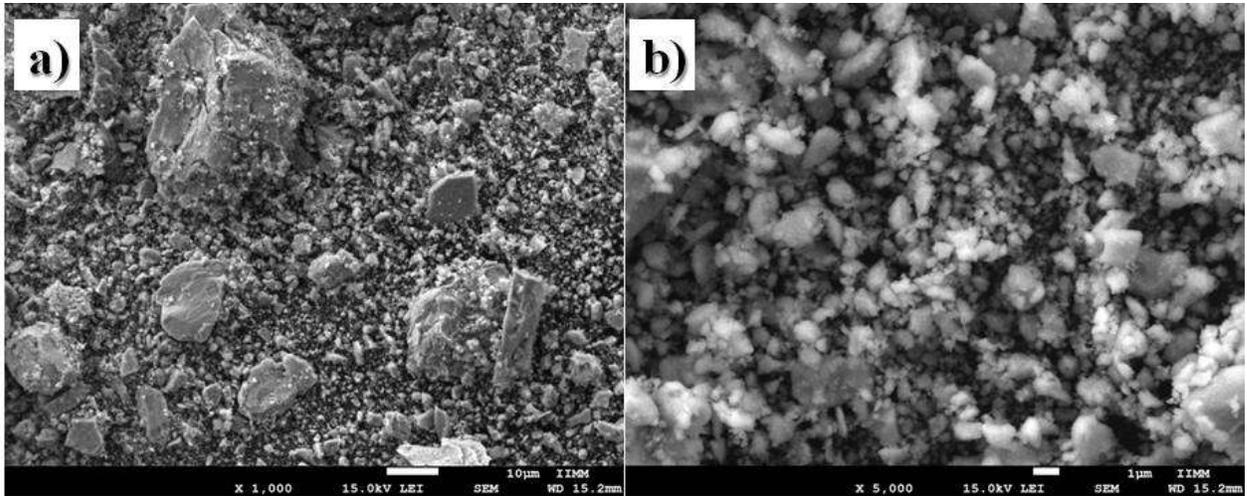
El proceso de delaminación o desprendimiento de la capa de óxido consiste en la deformación plástica de la propia capa, lo que genera el inicio de nucleación de grietas y propagación de las mismas hasta ser arrancada en forma de laminillas u hojuelas de óxido [162, 163].

Al tener una superficie más expuesta, se arranca más material produciendo una huella más profunda y dependiendolo en forma de óxidos. En la imagen 3.58 se observa una imagen de perfilometro óptica con las características generales de la huella de desgaste



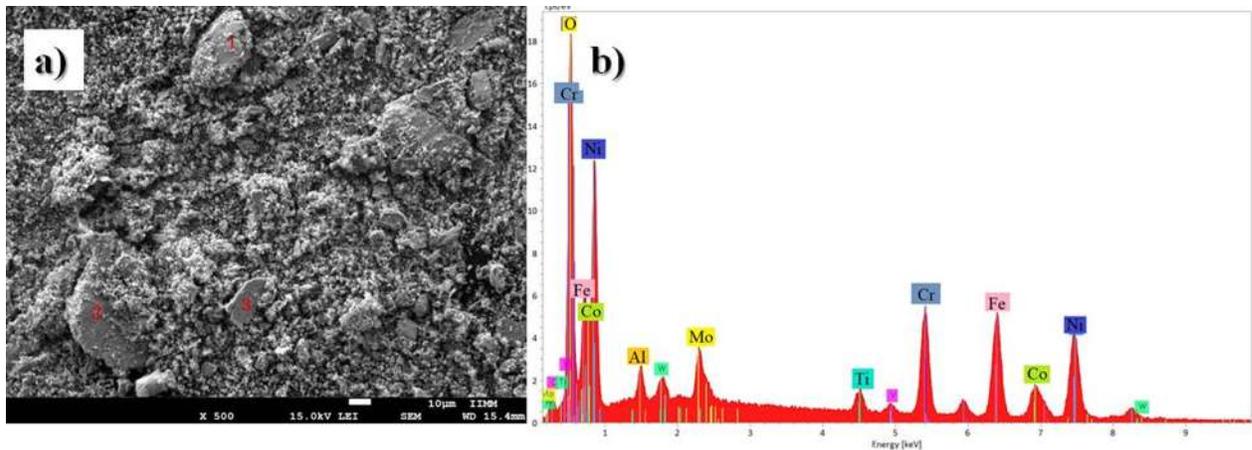
**Figura 4. 58.** Imagen obtenida con el perfilometro óptico de la huella de desgaste realizado a 25 N y de la muestra envejecida por 16 hr.

La imagen 4.58 muestra la huella de desgaste en tres dimensiones, permite observar la profundidad de la huella la cual es de 112  $\mu\text{m}$  así como el ancho y largo de la huella. También se observa en la imagen de dos dimensiones (simulación de foto) en la cual se indica con una flecha la dirección del deslizamiento. La caracterización del residuo del desgaste se realizó por MEB. Primero se observaron las partículas desprendidas mediante electrones secundarios y retrodispersados (figura 4.59), en la imagen a) se puede ver que, se encuentra integrado por partículas de muchos tamaños, desde rangos nanométricos hasta partículas de aproximadamente 20 micrometros. Esta gran variedad en tamaños se debe a que las partículas que se desprende durante el ensayo no salen inmediatamente del tribosistema, se mantienen por un tiempo, actuando como lubricante y como abrasivo (depende de la naturaleza de la partícula) [152, 156, 164], esto hace que, la partícula reduzca su tamaño ciclo tras ciclo, por el impacto y las cargas repetitivas durante el ensayo.



**Figura 4. 59.** Partículas desprendidas del desgaste 16 hr a 25 N.

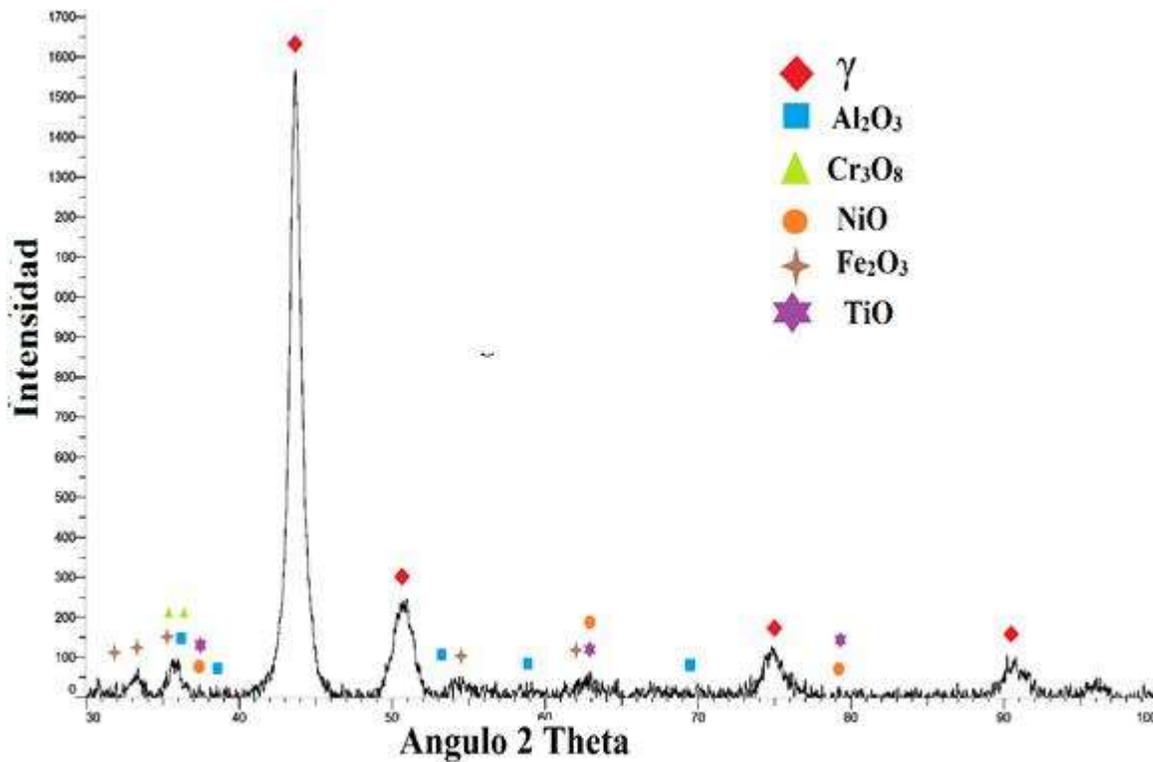
Los residuos fueron caracterizados mediante EDS (figura 4.60) y se muestra un pico muy alto de oxígeno, lo que indica que es un óxido. También se observa el segundo pico por intensidad el del cromo y otros picos de menor tamaño el Fe, Mo, Ti y Al. Por lo que esto indica que se encuentra una mezcla de elementos afines por el oxígeno, pero si resaltar en mayor contenido el contenido de cromo.



**Figura 4. 60.** EDS de los residuos del desgaste del ensayo a 25 N. Donde se muestra los picos representativos de O, Cr y Fe

Finalmente los residuos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, para identificar los óxidos formados durante el deslizamiento. Los picos de mayor intensidad son los de la fase matriz gamma debido a que se desprenden pequeñas partículas del metal. Debido a que los picos de gamma son muy altos, es complicada la identificación de los picos de menor intensidad. Se

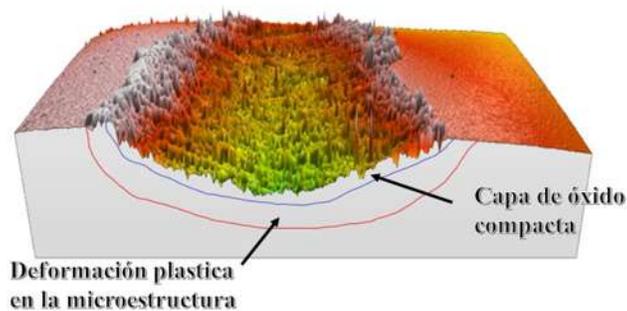
indexaron los siguientes óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Que coincide con los elementos detectados por el análisis realizado por EDS.



**Figura 4. 61** Patrón de difracción de rayos X, de los residuos de 16 hr a 25 N.

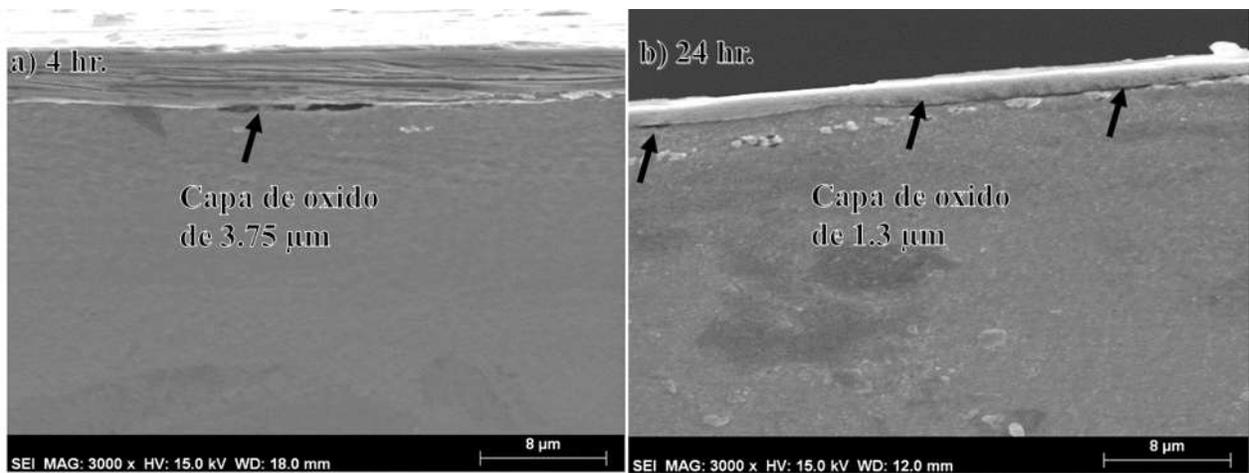
### 3.5.2.2 Comportamiento de la microestructura por debajo de la huella de desgaste a 25 N

Para poder observar la microestructura por debajo de la superficie desgastada, se realiza un corte longitudinal a la probeta como se muestra en la figura 4.62. Por debajo de la superficie se observan dos zonas principales. La primera es la formación de la capa la cual tiene diferente espesor dependiendo del estado de tratamiento térmico y una segunda zona deformada plásticamente por efecto de la carga.



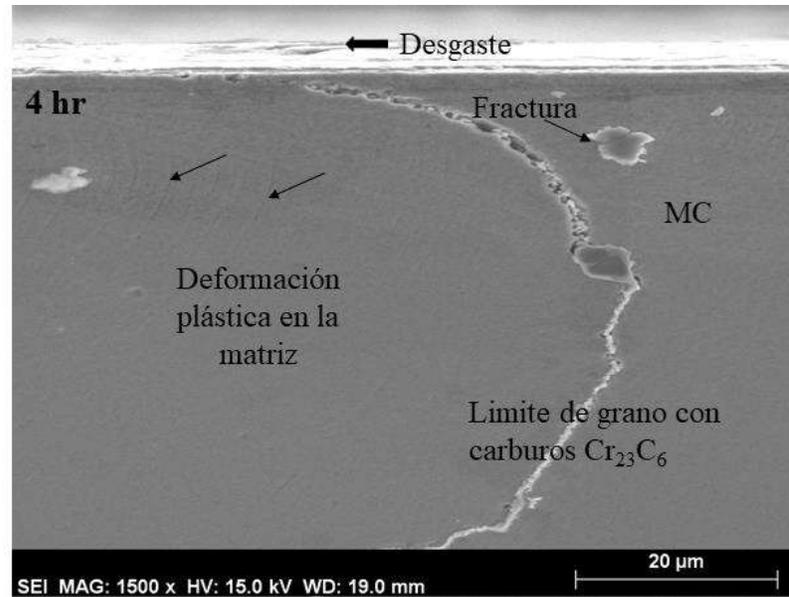
**Figura 4. 62.** Vista de un corte transversal a la superficie desgastada en dirección longitudinal de la muestra a por 4 hr y ensayada con 25 N de carga donde se indican las 2 diferentes zonas.

En la figura 4.63 se observa la capa de óxido compacta por debajo de la huella de desgaste. Se muestra la imagen a) la micrografía de 4 hr de envejecido y se observa una capa de óxido de  $3.75 \mu\text{m}$  de espesor, también se indica con una flecha donde se observa ya desprendida de la microestructura de la aleación. En la imagen b) se observa la capa de óxido formada a 24 hr, esta capa tiene un espesor menor  $1.3 \mu\text{m}$  respecto a 4 hr. Se observa indicado con flechas como la capa de óxido se encuentra ya despegada a la microestructura de la aleación. Esto nos indica que la capa de óxido que se está formando a 24, 48, 72 y 150 hr es una capa óxido que se desprende fácilmente y por esta razón el volumen desgastado incrementa con el tiempo de envejecido.



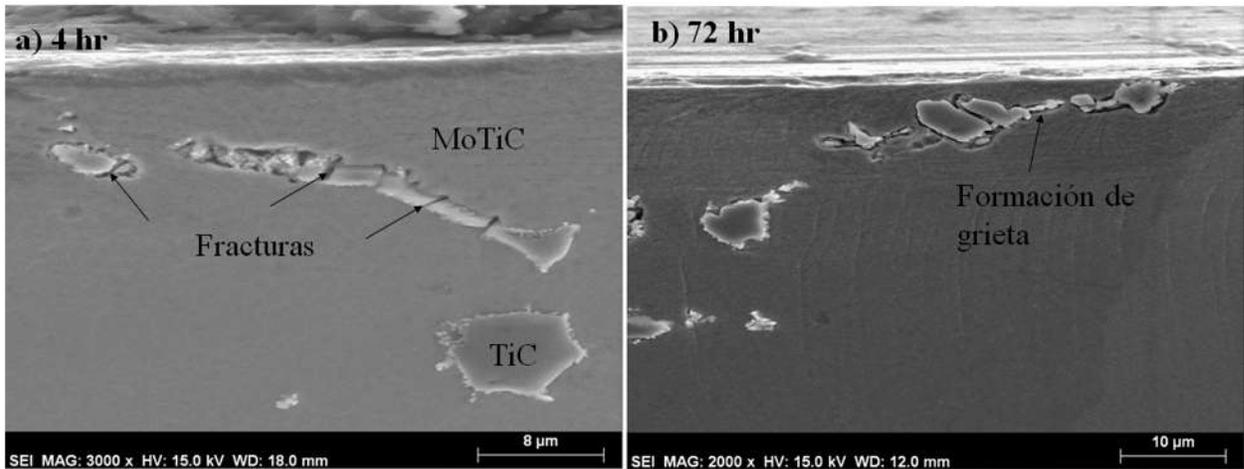
**Figura 4. 63.** Capa de óxido por debajo de la huella de desgaste a) 4 y b) 24 hr de envejecido con 25 N de carga.

Hasta ahora el mecanismo de desgaste predominante es desgaste oxidativo, y gran parte de la justificación de en base a las características de la capa de óxido que se forma. Al desprenderse esta capa de óxido se produce la pérdida de material en forma de óxidos, Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se presenta otro mecanismo de desgaste el cuál es la fatiga superficial debido a la generación y corrimiento de grietas por debajo de la superficie por efecto de cargas cíclicas. En la figura 4.64 se observa una micrografía representativa de la deformación plástica que sufre la microestructura por debajo de la superficie desgastada. En la imagen se indica con una flecha la dirección del deslizamiento, es importante observar esta dirección ya que la matriz y las fases presentes tienden a presentar deformación en esta dirección generando una curvatura de la microestructura. Esta curvatura es un fenómeno natural en desgaste debido a que es la dirección en la que se ejerce la fuerza tangencial respecto a la fuerza normal aplicada (25 N). En la figura se observa como el límite de grano toma una dirección diferente a su posición original. Al cambiar esta dirección se producen esfuerzos que producen tensión entre los precipitados que se forman dentro de los límites de grano. Este reacomodo produce zonas vulnerables para iniciar grietas por el mismo esfuerzo aplicado. Los carburos primarios TiC tienen una morfología facetada con forma de octaedros, triángulos, cubo, etc. Esta geometría no les permite alinearse en la dirección del desgaste y por lo que al ser fases frágiles se fracturan durante la deformación. Finalmente la matriz fluye en dirección del desgaste y en esta parte los precipitados gamma prima secundarios tienden a alinearse en dirección de desgaste, entre mayor número de precipitados tenga la matriz menor deformación plástica se producirá. En la imagen 4.64 se encuentra indicado con flechas dentro de la matriz, unas líneas curvas en dirección del desgaste que se forman por el acomodo de precipitados gamma prima secundarios.



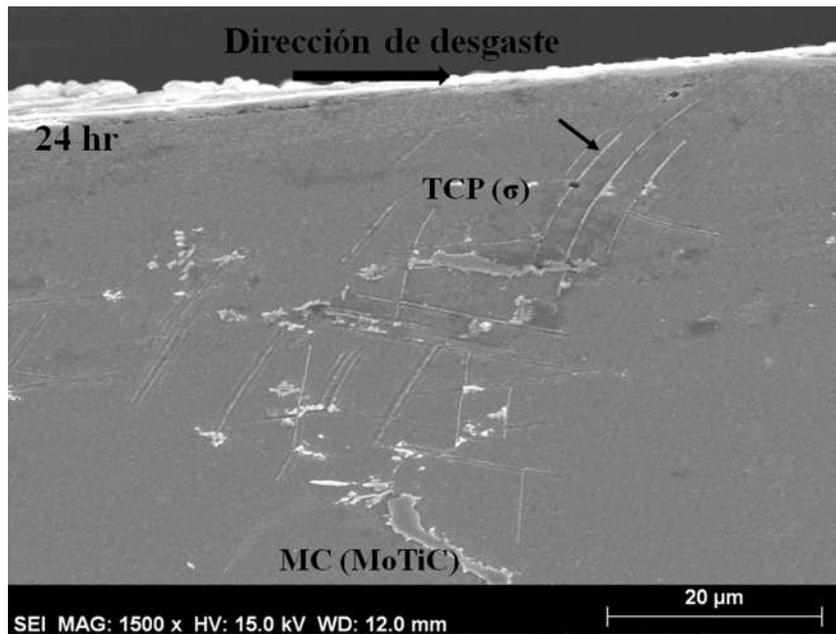
**Figura 4. 64.** Deformación plástica de la microestructura del envejecido de 4 hr a 25 N.

Los carburos primarios aumentan la dureza de la aleación y está comprobado que en resistencia al desgaste mejoran debido a que retrasan la fluencia de la matriz. En la aleación se encuentran dos tipos de carburos primarios (TiC y MoTiC), y la morfología es de vital importancia para incrementar la resistencia de la matriz. En la figura 4.65 se observan en la imagen a) carburos MoTiC fracturados, estos carburos tienden a alinearse con la dirección del desgaste y también se observan carburos TiC libres de fracturas. En La imagen b) se observan carburos TiC libres de fracturas, que se encuentran muy cercanos a la superficie en desgaste, pero ya no se encuentran fijos a la matriz. Esta separación entre la matriz y el carburo forma una grieta, la cual tenderá a crecer subsecuentemente. Cuando el carburo llegue a la superficie durante el ensayo, el carburo se desprenderá dejando un hueco, al cual entraran partículas de óxido, ejerciendo una fuerza en el hueco en forma de cuña que posteriormente se transformara en una grieta, tal como se observa en la figura 4.66



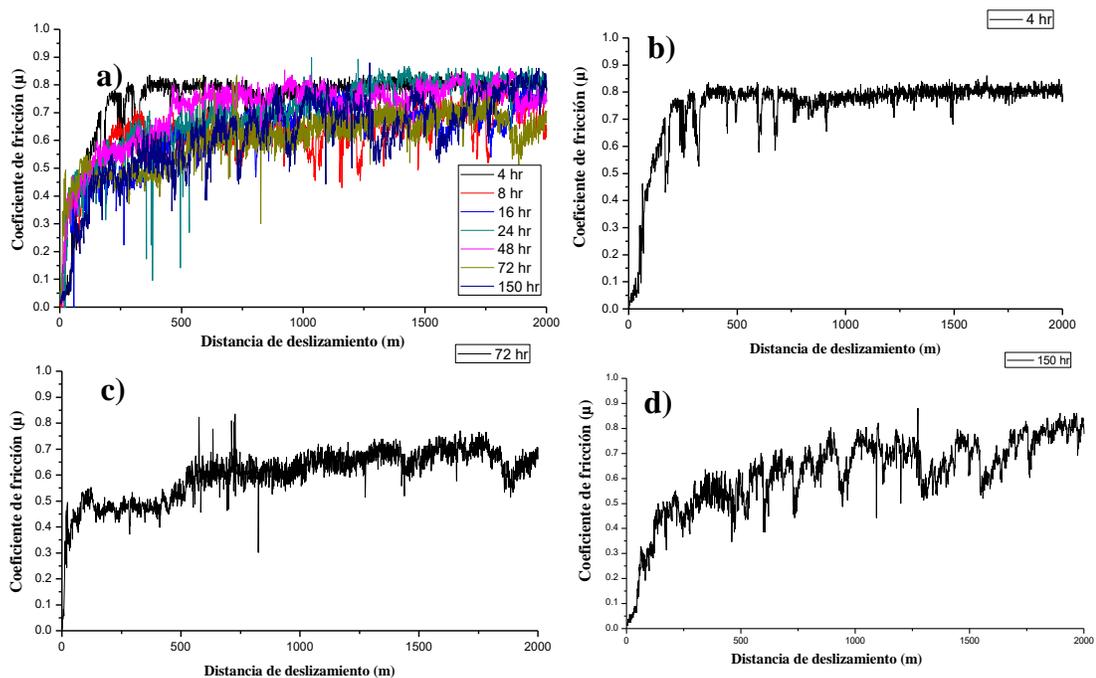
**Figura 4. 65.**Carburos MoTiC y TiC expuestos a la deformación plástica de la matriz.

Los límites de grano forman grietas debido a los carburos de cromo de estequiometría  $M_{23}C_6$ . Autores como Reed y Sims [1, 11] mencionan que carburos de estequiometría  $Cr_{23}C_6$  mejoran la resistencia al deslizamiento de límites de grano y con ello la resistencia al creep. Pero en resistencia al desgaste deslizante, la formación de estos carburos perjudica, debido a que la deformación es mayor. La formación de estos carburos no favorece la resistencia al desgaste ya que es la zona por donde inicia y posteriormente corre la grieta. La fase sigma también tiende a alinearse por la deformación como se observa en la figura 4.66.



**Figura 4. 66.** Fase sigma deformada por la acción del desgaste.

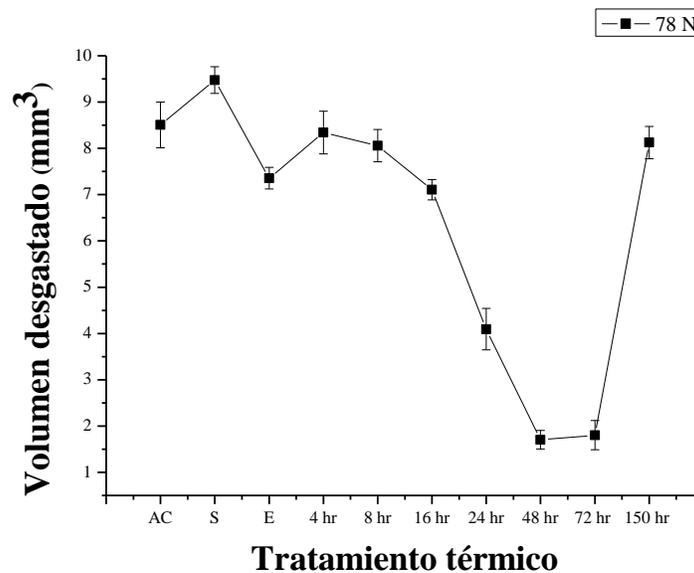
En la figura 4.67 se muestra el coeficiente de fricción del ensayo realizado con 25 N. La imagen corresponde a los coeficientes de fricción, donde se puede apreciar como el coeficiente más alto que corresponde al desgaste de la probeta envejecida por 4 hr y es importante resaltar que el coeficiente de fricción debería ser menor, de hecho el que presenta mayor resistencia al desgaste debe de tener un coeficiente menor y en este caso para el desgaste a 25 N resulta ser lo apuesto. Se puede observar de forma independiente en la imagen b) del coeficiente correspondiente a la muestra envejecida por 4 hr. Además se observa que los coeficientes más irregulares y pequeños corresponden a los envejecidos de 72 c) y d) 150 hr, los cuales representan la mayor pérdida de material.



**Figura 4. 67.** Coeficiente de fricción ( $\mu$ ) del ensayo realizado a 25 N donde a) las 10 condiciones de tratamiento; b) 4 hr; c) 72 hr y d) 150 hr.

### 4.5.3 Desgaste a 78 N

El desgaste producido en el ensayo con 78 N de carga tiene un comportamiento distinto que el observado con 25 N. De entrada las pérdidas de material son mayores, por el solo hecho de utilizar una carga mayor. Pero no solo eso, además el comportamiento es diferente debido a que el mecanismo de desgaste predominante ha es distinto. En las figura 4.68 se observa la gráfica de pérdida de volumen en función del tiempo de envejecido. Para esta carga el desgaste más grande es el que sufre la probeta de condición de solubilizado debido a que es la probeta con menor dureza general.



**Figura 4. 68.** Gráfica del volumen perdido en función del tiempo de envejecido para el ensayo con 78 N.

El volumen perdido de la condición de colada (AC) es de 8.5 mm<sup>3</sup> y una desviación estándar de 0.49 mm<sup>3</sup>, valores que representan el punto de partida para comparar con los siguientes ensayos. El solubilizado incrementa la pérdida de material un valor de 1 mm<sup>3</sup> respecto al valor de AC, esta condición es la de menor dureza debido a que su matriz se encuentra libre de precipitados por lo que fácilmente se deforma, con la fuerza aplicada durante el desgaste. Posteriormente la condición de estabilizado que es la primer etapa de la precipitación de gamma prima secundaria, tiene un valor de 7.35 mm<sup>3</sup>, con una desviación de 0.23 mm<sup>3</sup>. La resistencia al desgaste incrementa ligeramente respecto al solubilizado. Los siguientes valores en la gráfica representan la resistencia al desgaste contra tiempo de envejecido de la aleación. Se observa como los envejecidos a 4, 8, 16

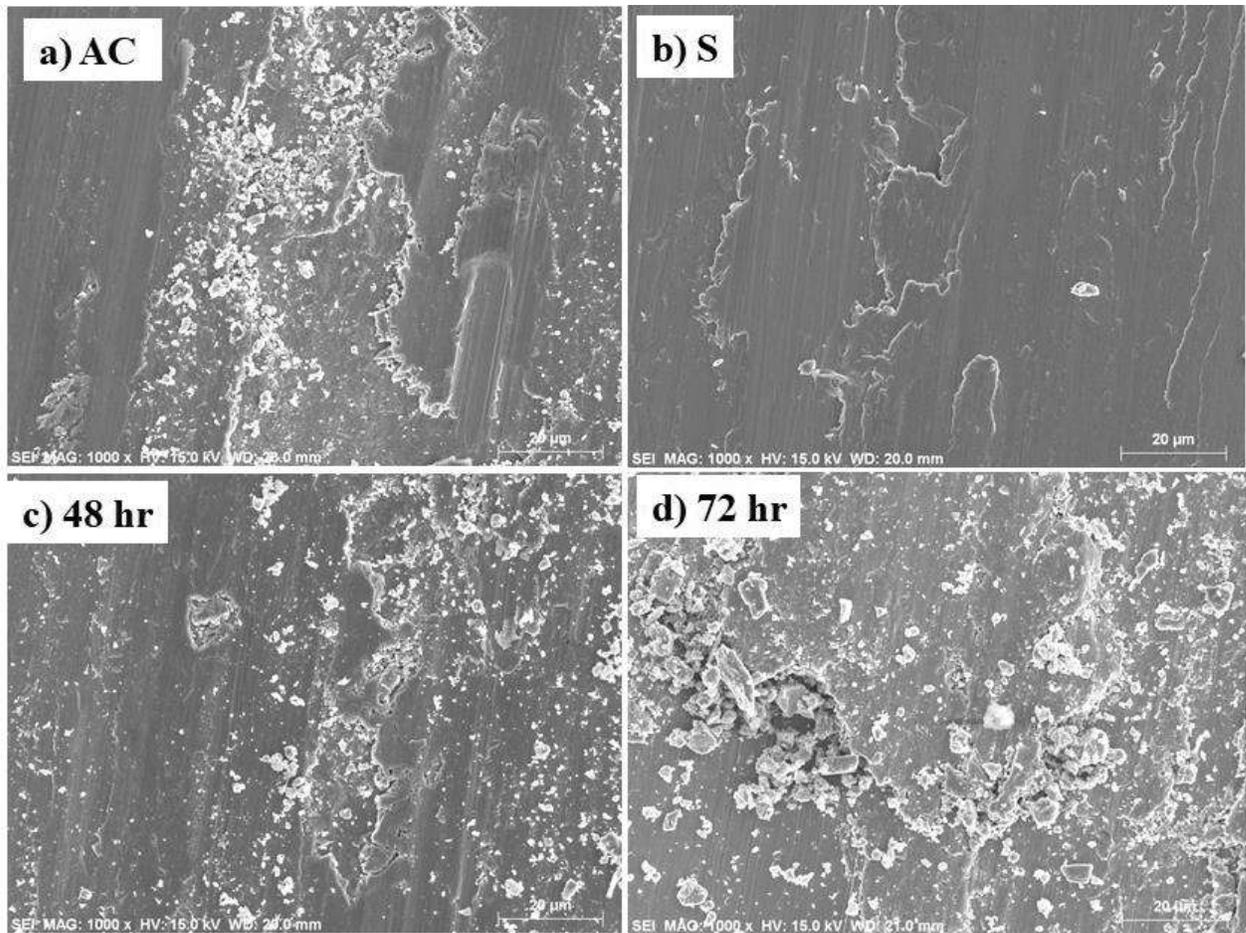
y 24 hr tienden a perder más material. La resistencia al desgaste muestra una tendencia congruente según la ley de Archard [151].

Los envejecidos de 48 y 72 hr, son los tiempos con menor pérdida de volumen 1.7 y 1.8 mm<sup>3</sup> respectivamente. Finalmente el envejecido de 150 hr muestra un incremento hasta 8.1 mm<sup>3</sup> de volumen perdido. A continuación se describe el comportamiento de la gráfica según el mecanismo de desgaste y el comportamiento de la microestructura.

### *3.5.3.1 Mecanismo de desgaste a 78N.*

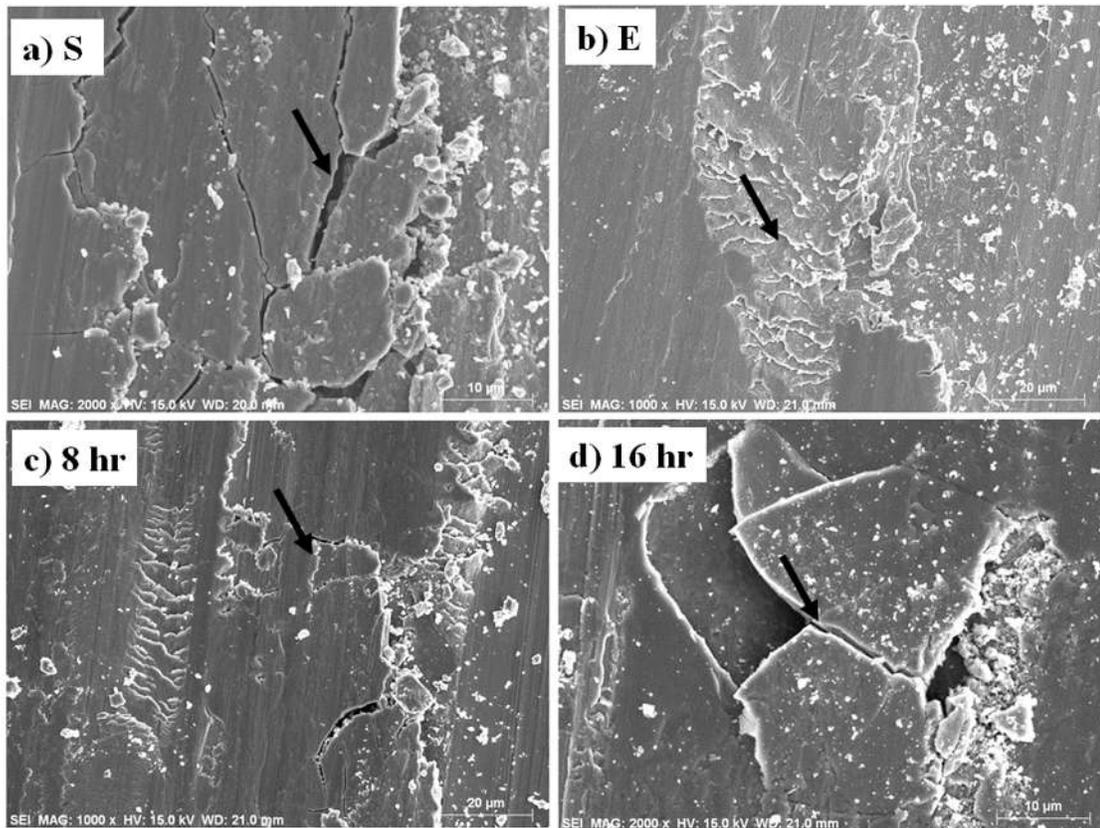
El mecanismo de desgaste observado en el ensayo con 78 N de carga es poco oxidativo y la fatiga por deformación plástica y propagación de grietas es predominante.

La velocidad en m/s con la que se corrieron ambos ensayos de desgaste es constante, por lo que no influye en la temperatura que se pudiera presentar en los ensayos. Pero aun así, la formación de la capa de óxido es menor a 78 N, se debe, a que la superficie en desgaste recibe una carga más alta que produce que mecanismo de formación y desprendimiento de la capa de óxido sea más rápido y esto no permite la formación de una capa gruesa de óxido que proteja la aleación al desgaste. Al reducir la posibilidad de formar una capa de óxido protectora, la matriz de la aleación recibirá más deformación plástica, lo que incrementa la fatiga por debajo de la superficie desgastada. En la figura 4.69 se observan micrografías de las condiciones AC, S, 48 y 72 hr de envejecido. Se observa una superficie oxidada totalmente. Se observan surcos sobre la capa de óxidos producidos por abrasión de las mismas partículas que se desprenden durante el ensayo. También se observa pequeñas partículas de residuos sobre la superficie desgastada. Pero es una pequeña cantidad para que produzcan un efecto de lubricante durante el desgaste.



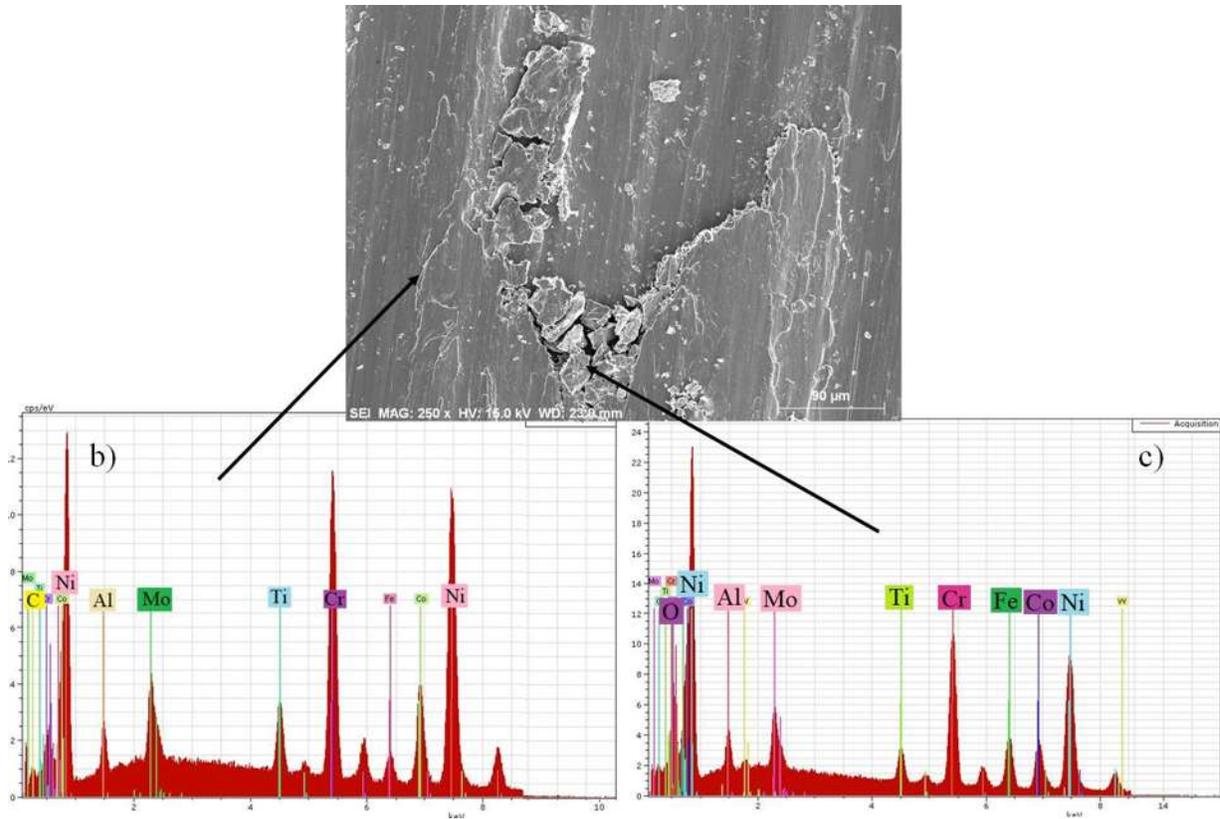
**Figura 4. 69.** Superficie desgastada de las condiciones AC, S, 48 y 72 hr.

La formación de una capa protectora es de vital importancia para poder reducir el desgaste, pero no siempre es posible que se produzca dicha capa y es más difícil a una carga mayor. Altas velocidades de deslizamiento favorecen a la formación de la capa protectora y de igual forma un incremento en la temperatura. Los óxidos formados dependen principalmente de los componentes de la aleación como es el caso del cromo el cual favorece la formación de dicha capa [165]. En la figura 4.70 se observan micrografías donde se observa, cómo se fractura la capa de óxido por efecto de la carga. Se observan partículas de  $10 \mu\text{m}^3$  de volumen. Muchas de estas partículas se quedan dentro del tribosistema, reduciendo su tamaño y siguiendo el proceso de oxidación y a su vez reducen el contacto metal-metal. Pero por algunas otras partículas salen del tribosistema por ser partículas de gran tamaño y se pierde el material más rápidamente.



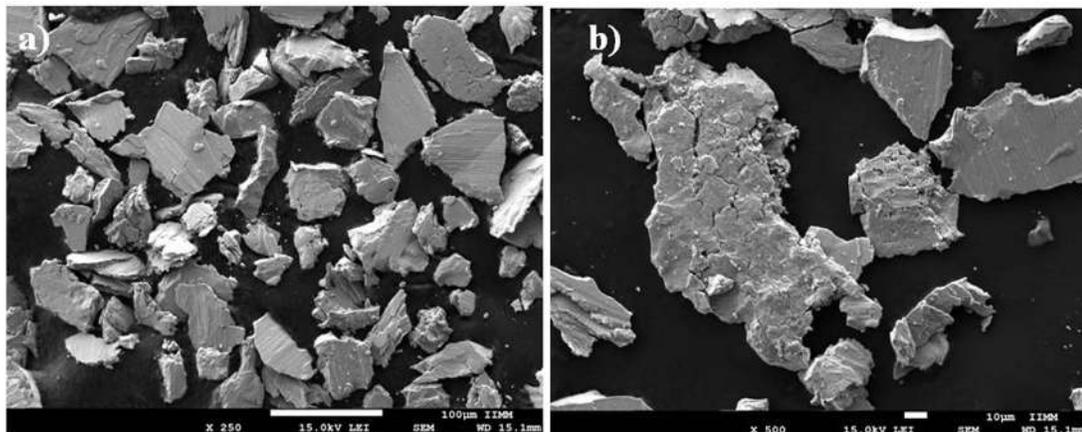
**Figura 4. 70.** Fractura de la capa de óxido. a) S; b) E; c) 8 y d) 16 hr.

Se caracterizó la capa de óxido mediante EDS en MEB figura 4.71, en la capa pulverizada y en la zona donde esta deformado. A diferencia del ensayo con 25 N donde se formaba la capa de óxido, a 78 N se realizó EDS en dos zonas, primero donde se observa la capa de óxido compacta a) y en la zona de partículas de residuo b). El EDS a) muestra picos de cromo y níquel en mayor intensidad, y también titanio, molibdeno y aluminio, pero no muestra el pico característico de oxígeno. De entrada se conoce que la superficie desgastada esta oxidada, pero el contenido de oxígeno no es el suficiente para detectarlo en ciertas zonas de la superficie. Esto quiere decir que es probable que esta capa de óxido se haya desprendido y recién comience el proceso de formación de una nueva capa. A diferencia del EDS de la figura 4.71 a), en la figura 4.71 b) el cual corresponde a las partículas residuo (debris) del desgaste, se observan los picos de los elemento mencionados anteriormente, pero en este caso si se observa el pico característico de oxígeno, los cual nos indica que son óxidos las partículas desprendidas.



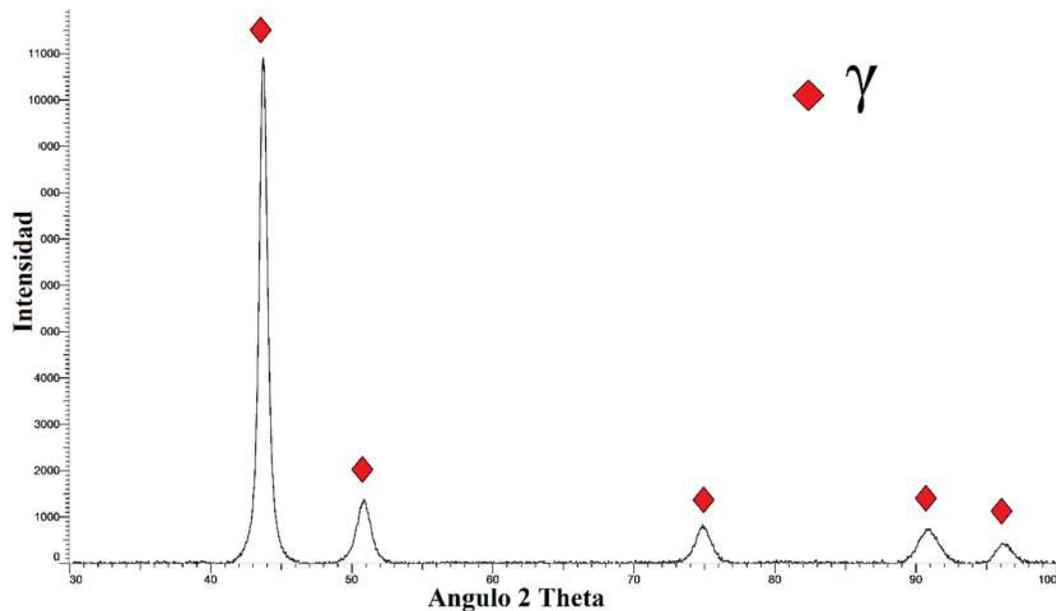
**Figura 4. 71.** Micrografía de MEB de la superficie desgastada y su caracterización con EDS.

Los residuos colectados del ensayo fueron analizados en MEB figura 4.72. Se muestran partículas de más de  $20 \mu\text{m}^2$  de superficie en su mayoría, se puede ver muchas similitudes con la superficie desgastada, lo cual nos indica que son partículas que fueron desprendidas por corrimiento de grietas por debajo de la superficie. En la imagen b) incluso podemos ver una partícula de más de  $100 \mu\text{m}$  de longitud donde se observa la superficie oxidada y la formación de la capa de óxido fragmentada.



**Figura 4. 72.** Partículas desprendidas (debris) del desgaste a 78 N envejecida por 150 hr.

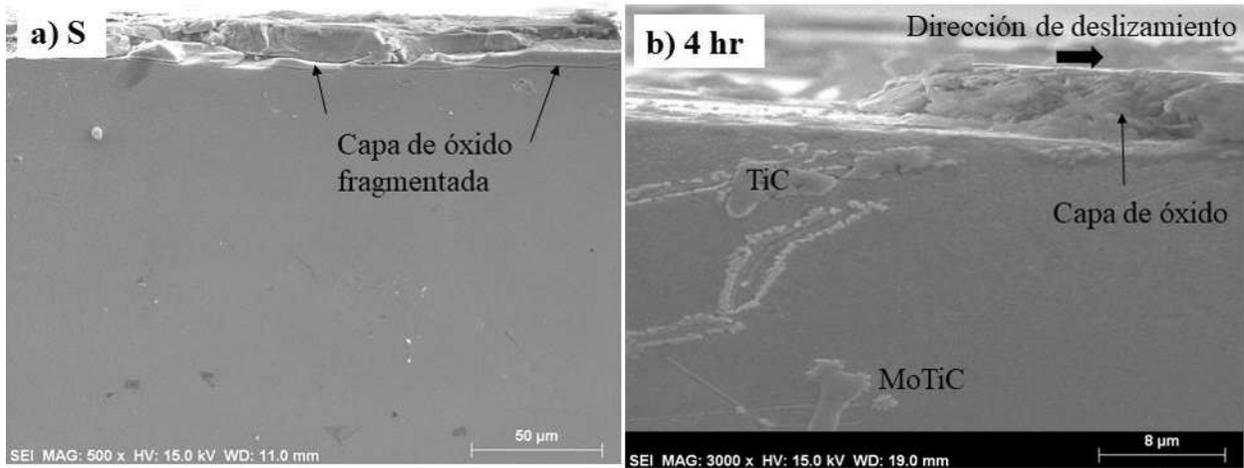
Finalmente se realizó la caracterización mediante difracción de rayos X. La figura 4.73 muestra el patrón de difracción correspondiente, en el cual solo se detectó la fase matriz gamma, esto nos indica que las partículas arrancadas son parte de la matriz y debido al bajo contenido de oxígeno, no fue posible identificar la presencia de óxidos.



**Figura 4. 73.** Patrón de difracción de rayos X de las partículas desprendidas del desgaste con 78 N de carga.

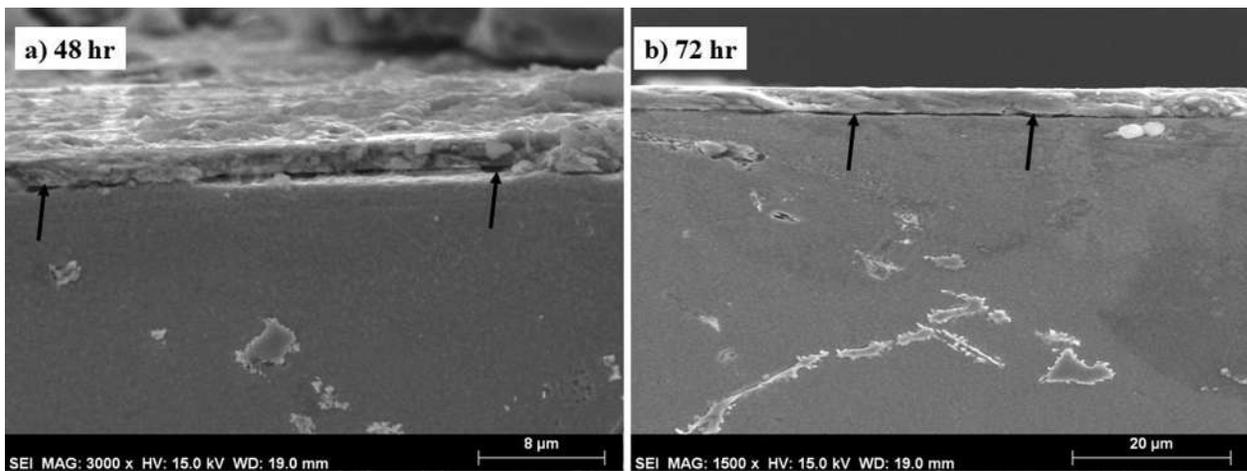
### 3.5.2.2 Comportamiento de la microestructura por debajo de la huella de desgaste a 78 N.

Como ya se observó las partículas o residuos del desgaste a 78 N son partículas de matriz desprendidas por el mecanismo de desgaste conocido como fatiga superficial. La microestructura por debajo de la huella de desgaste se observa en la figura 4.74. Inicialmente se observa partes de la capa de óxido y otras partes se pueden ver la superficie del material sin capa de óxido. En la figura 4. 74 la figura a) muestra la capa de óxido se encuentra ya desprendida de la matriz, incluso se observan fracturada. En la figura de 4 hr se observa dos zonas en superficie, una con capa de óxido y otra donde se ve que la capa ya se desprendió y de nuevo comenzará la formación de la capa.



**Figura 4. 74.** Micrografías debajo de la superficie desgastada, donde se observa la formación de la capa de óxido correspondiente a la estructura solubilizada y después de 4 horas de envejecido respectivamente.

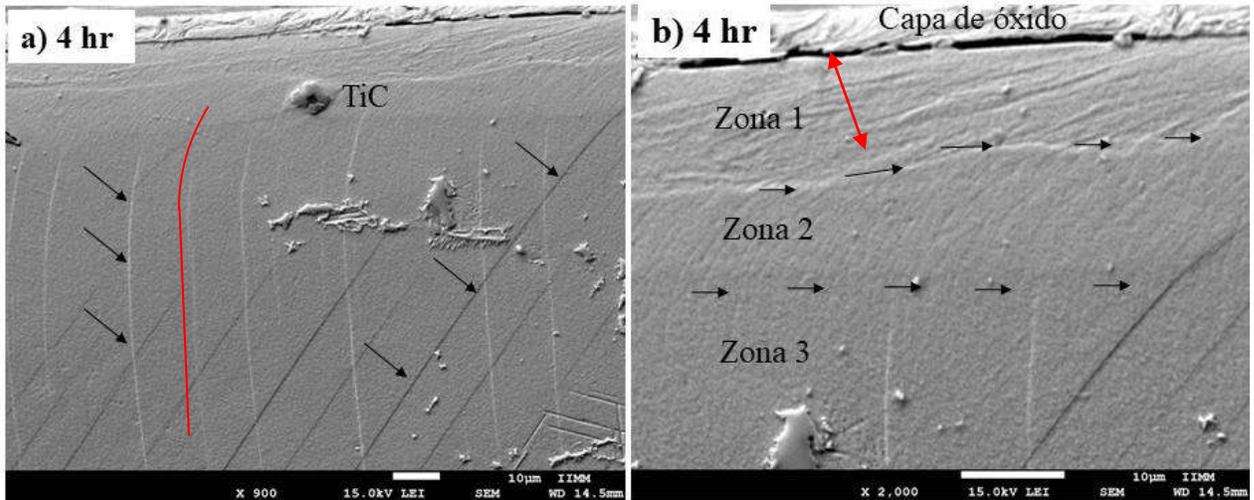
Como se ha observado el mecanismo de desgaste por oxidación es poco debido a que la capa formada se desprende fácilmente y el material no se protege con la formación de la capa. En cambio, el mecanismo de corrimiento de grietas por fatiga superficial es más importante para la pérdida del material. En los envejecidos a 48 y 72 hr también hay formación de capa de óxido y de la misma manera se observa la capa de óxido desprendida (Ver figura 4.75).



**Figura 4. 75.** Capa de óxido despegada de la matriz de la aleación.

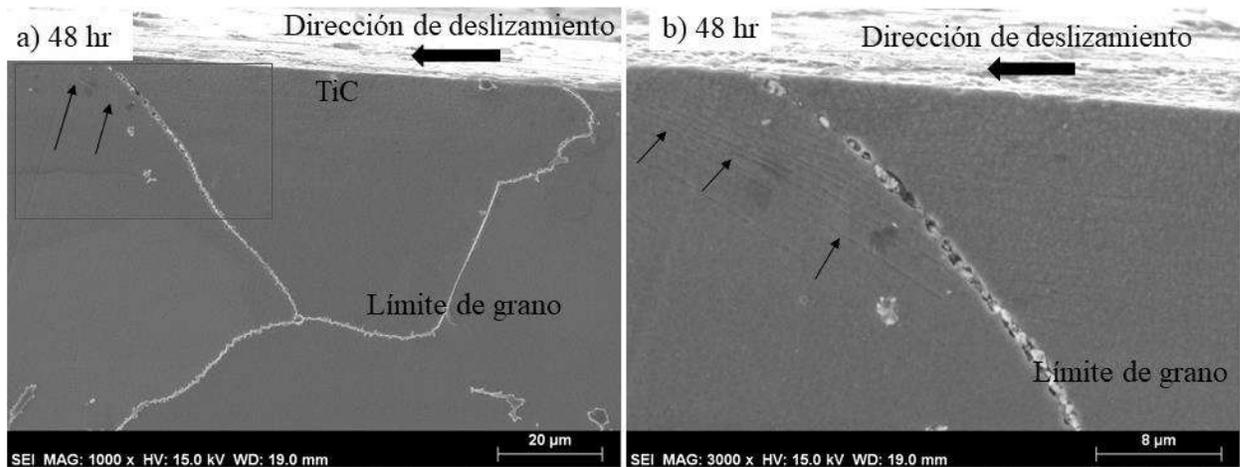
En el mecanismo oxidativo mejoraba la resistencia al desgaste debido a que la capa de óxido era más eficiente a tiempos cortos de envejecido. Por otra parte, en el caso del ensayo a 78 N de carga, el comportamiento es contrario debido que a tiempos cortos la resistencia es menor. Esto se debe, a que en el mecanismo de fatiga superficial, el factor más importante es tener una matriz gamma

más resistente que soporte mayor cantidad de deformación. Esta matriz contiene precipitados homogéneamente distribuidos que puedan evitar el movimiento de dislocaciones y límites de granos durante la deformación. El factor resistencia en superaleaciones está ligado al número de precipitados  $\gamma'$  producidos por el envejecido. La matriz saturada de precipitados puede resistir cargas mayores. La aleación en condición de colada y solubilizado tiene una matriz libre de precipitados gamma prima, por lo es más propensa al desgaste debido a que no hay precipitados que retrasen u obstaculicen la deformación plástica. Por otro lado, la matriz producto del tratamiento de estabilizado y la correspondiente a los diferentes tiempos de envejecidos tienen una considerable cantidad de precipitados gamma prima secundarios, los cuales impiden el movimiento de las dislocaciones, lo que disminuye la deformación plástica. En las 4.76 y 4.77 se observan imágenes representativas de 4 y 48 hr de envejecido, donde se puede observar la deformación en la matriz de la aleación en la parte cerca a la superficie desgastada. En estas figuras se encuentra indicado con flechas las bandas producidas por la deformación plástica. Estas bandas son columnas de precipitados gamma prima secundarios impidiendo la deformación plástica para los tiempos de 4, 8 y 16 hr, la formaciones de estas bandas es más notoria como se observa en la imagen a) de la figura 4.76. Son de una mayor longitud y se forman en dos direcciones y adoptan una curvatura en la parte más cercana a la superficie, hacia la dirección del desgaste. Esto se debe principalmente al espacio entre precipitados gamma prima secundarios en la matriz. En la imagen b) de la figura 4.76 se puede ver a más detalle la curvatura de las columnas y además se observan 3 zonas de deformación. Las flechas indican una línea que diferencia una zona de otra. Esta separación es la zona favorable para corrimiento de granos dentro de la matriz.



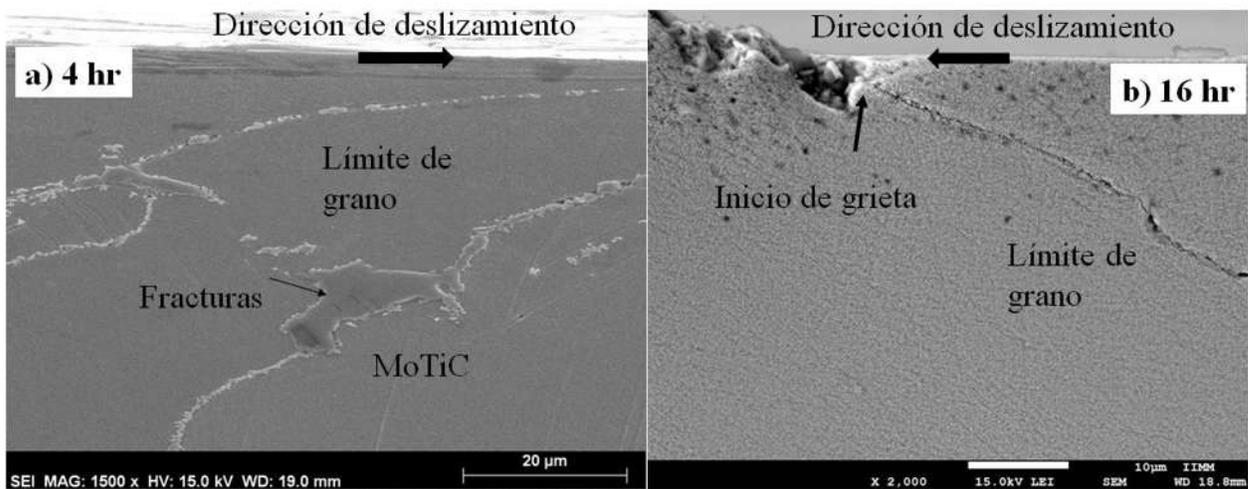
**Figura 4. 76.** Deformación plástica en la matriz del envejecido de 4 hr.

En la figura 4.77 se observa la deformación en la matriz del envejecido a 48 hr. La matriz es más resistente a la deformación plástica ya que tiene muy poca formación de columnas de precipitados gamma prima secundaria. Se debe a que la matriz está saturada de precipitados lo cual dificulta el movimiento de la matriz y de ellos mismos. Al estar saturada la matriz de precipitados la deformación misma, produce un endurecimiento adicional que ayuda a la resistencia al desgaste. En la imagen b) es parte de la imagen a) y se encuentra indicada con el cuadro rojo. Se observan las columnas de precipitados en la zona cercana al límite de grano, debido a que los límites de grano se mueven más fácilmente por deformación.



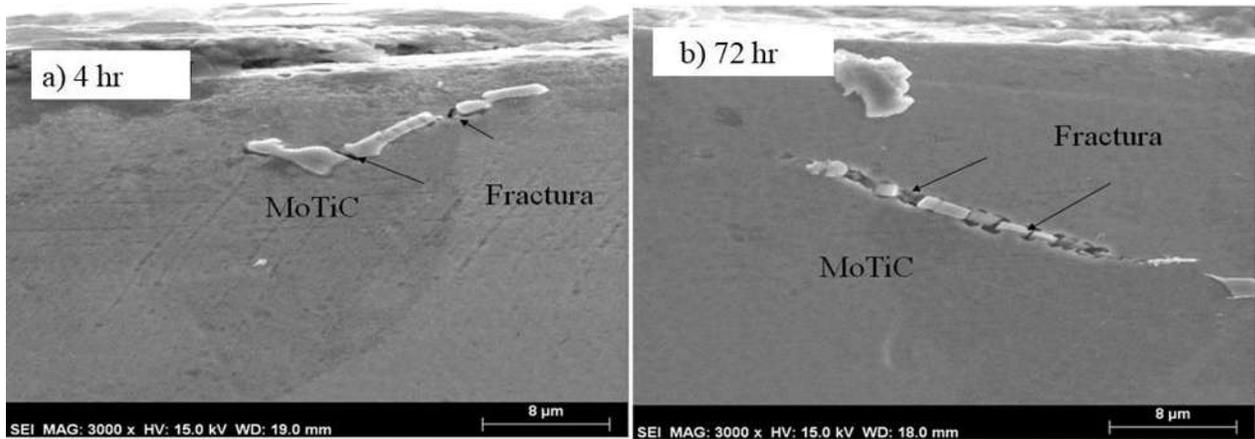
**Figura 4. 77.** Deformación plástica en la matriz en el envejecido de 48 hr.

Dentro de la matriz es difícil que se inicie una grieta, pero si podría correr una vez iniciada en zonas deformadas. Por lo contrario los límites de grano y carburos primarios se pueden iniciar las grietas con mayor facilidad. En la figura 4.78 se muestra como se inicia una grieta, cuando un carburo o límite de grano toca la superficie desgastada. Los límites de grano se mueven por la deformación que sufre la matriz, el tener carburos dentro de ellos se limita su movimiento, pero una vez que el límite de grano toca la superficie desgastada ocurre fácilmente la formación de la grieta y su crecimiento por límite de grano como se observa en la imagen b) de la figura 4.78. La fractura se produce debido a la presencia de fases frágiles dentro del límite de grano, formando una especie de cuña en el límite de grano.



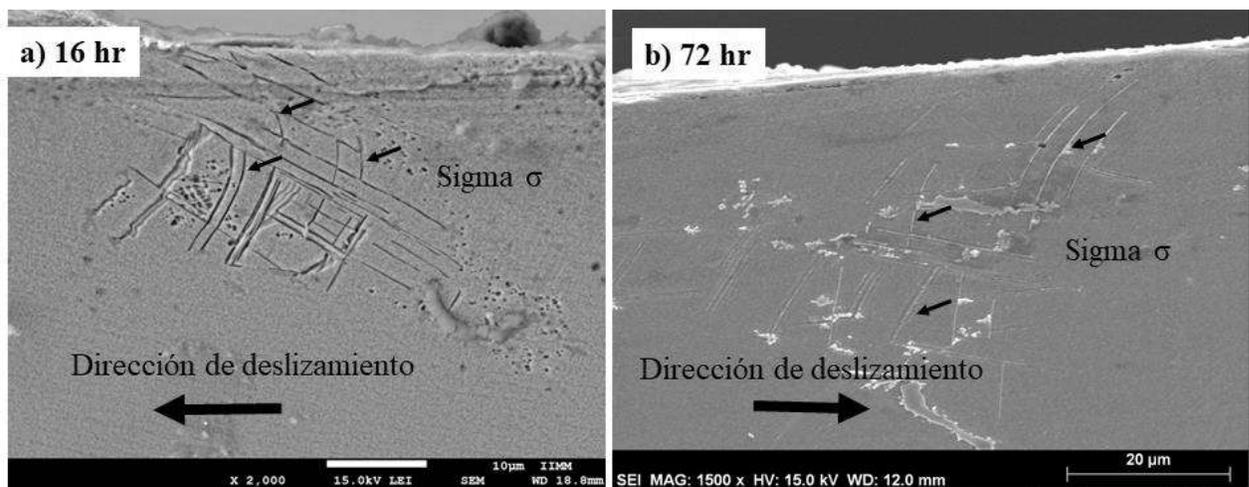
**Figura 4. 78.** Alineamiento de límites de grano en dirección del desgaste correspondientes a la aleación envejecida por 4 y 16 hr respectivamente.

Los carburos producen el mismo efecto de formación de grieta y posterior crecimiento, pero en menor medida que los límites de grano. Los carburos primarios MoTiC por su morfología son más susceptibles a la fractura por la deformación plástica de la matriz. En la imagen 4.79 se observan carburos MoTiC muy cerca de la superficie, donde la deformación es mayor y estos se encuentran totalmente fracturados. Estos carburos no son tan detrimentales.



**Figura 4. 79.** Fractura de carburos primarios MoTiC.

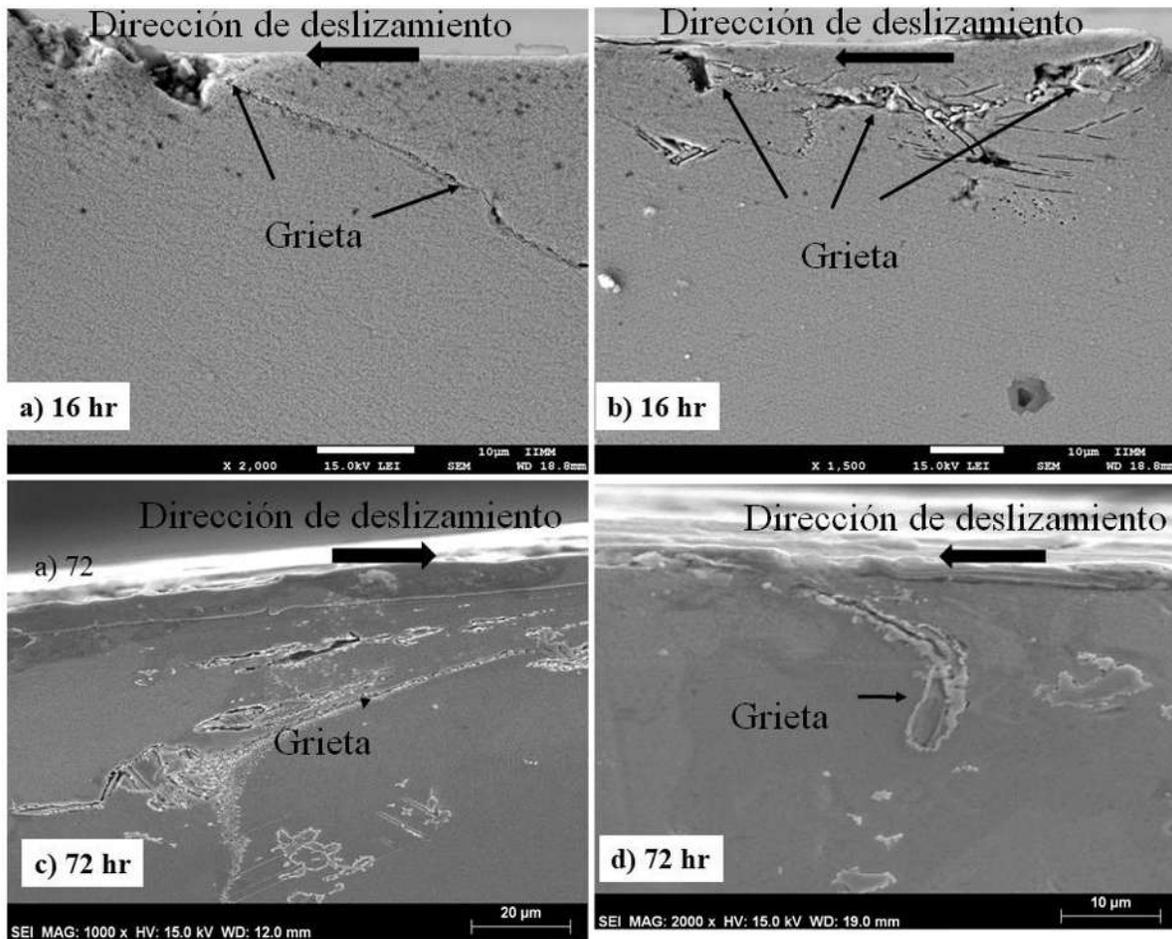
La fase sigma es una fase frágil en forma de barras alargadas y no permiten mucha deformación. En la figura 4.80 se observan como la fase sigma tiende a direccionarse con el desgaste, formando zonas favorables para la formación de grietas. La fase sigma precipita en bajos porcentajes por debajo de 16 hr de envejecido, incluso se podría decir que el tamaño y volumen de las barras es despreciable. Pero en el envejecido de 150 hr se obtiene un volumen mayor de precipitación y la longitud de las barras alcanza la 10  $\mu\text{m}$ , lo que produce que sea un factor a considerar en la formación y crecimiento de grietas.



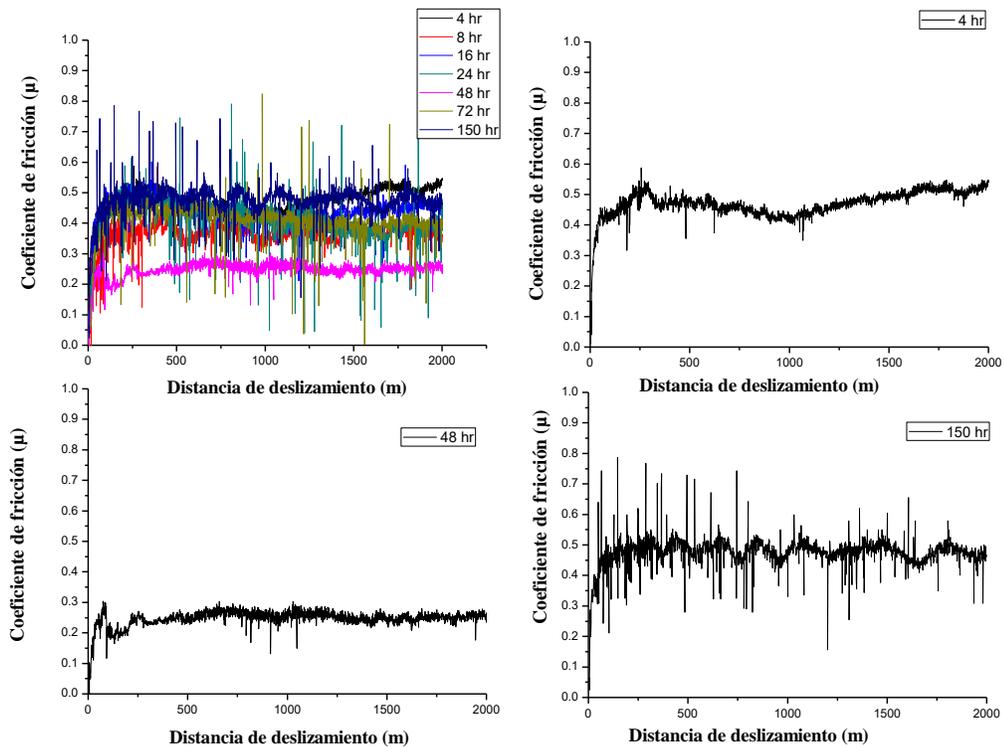
**Figura 4. 80.** Deformación de la fase sigma en el ensayo a 78 N de carga. a) 16 y b) 72 hr.

La formación de grietas como se menciona anteriormente se da por la deformación plástica que sufre la matriz por efecto de la carga y las zonas favorables. En la imagen 4.81 se muestra zonas donde iniciaron las grietas y se pueden ver los límites de grano a), precipitación de carburos

primarios b), formación de fase sigma c) y finalmente la matriz por el acomodo de columnas de precipitados de gamma prima secundaria d).

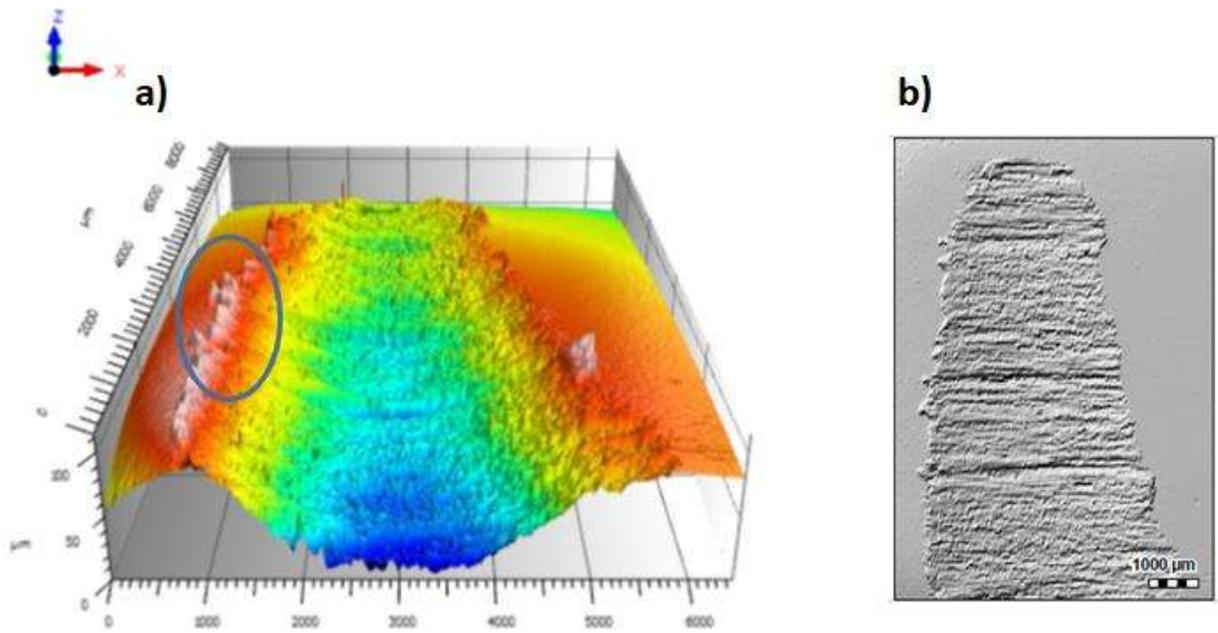


**Figura 4. 81.** Crecimiento de grieta en la matriz de las muestras ensayadas con 78 N de carga.



**Figura 4. 82.** Coeficiente de fricción ( $\mu$ ) de los ensayos realizados con 78 N donde a) representa el conjunto de las probetas envejecidas. b) 4, c) 48 y d) 150 horas de envejecido.

En la figura 4.82 se puede ver el coeficiente de fricción del ensayo realizado con 78 N de carga, en la imagen a) se observa el conjunto de todo de los coeficiente de las probetas envejecidas, y sobresale en un tono rosa el coeficiente de 48 hr con una valor de 0.26 el cual representa el coeficiente más bajo de todo el ensayo. El coeficiente de fricción del envejecido de 4 hr es de 0.49 el cual corresponde a la mayor pérdida en volumen de las aleaciones envejecidas. Cabe resaltar que el ensayo de 78 N presenta coeficientes de fricción menores que el ensayo de 25 N, esto se debe a que la pérdida de material durante el desgaste es mayor en el ensayo a mayor carga. También es importante mencionar que para este ensayo el coeficiente de fricción si corresponde a la resistencia al desgaste ya que la probeta con menor desgaste presenta el coeficiente menor.



**Figura 4. 83.** Imágenes obtenidas con el perfilometro óptico de la huella de desgaste realizado con 78 N en las muestras envejecidas por 48 hr.

La imagen 4.83 corresponde al análisis realizado a la probeta de 48 hr por perfilometría donde se pueden observar características de la huella del ensayo. Prácticamente se observa las dimensiones de la huella, una pequeña elevación de material el cual corresponde a residuos de óxido, mismo que no se presenta para los desgaste de 4 y 150 hr ya que el material es desgastado por un mecanismo diferente.

## CAPÍTULO 5.

### CONCLUSIONES.

- El análisis realizado en las probetas en condición de colada de las aleaciones A1 y A2, mostró la ruta de solidificación que siguieron las aleaciones. La aleación A1 solidificó de la siguiente manera: Líquido (L)  $\rightarrow \gamma + L$ ,  $L \rightarrow L + \gamma +$  carburo de TiC,  $L \rightarrow L +$  el eutéctico  $\gamma/\gamma'$ ,  $L \rightarrow M_{23}C_6$ . El alto contenido de Ti en la aleación A2 permitió que la ruta de solidificación cambiara para esta aleación A2. La aleación A2 solidificó: Líquido (L)  $\rightarrow \gamma + L$ ,  $L \rightarrow L + \gamma +$  carburo de TiC,  $L \rightarrow L +$  eutéctico  $\gamma/\gamma'$ ,  $L \rightarrow MoTiC$ .
- Durante la solidificación de la aleación A1 y A2 se formó el eutéctico gamma-gamma prima ( $\gamma/\gamma'$ ) en zonas interdendríticas. Pero la aleación A2 precipitó mayor cantidad debido al contenido de titanio de 3,5 %, que durante la solidificación una parte forma carburos primarios TiC y MoTiC y el restante se sitúa en la última etapa de solidificación favoreciendo la formación del eutéctico y la formación de gamma prima.
- Durante el proceso de solidificación se formaron microhuecos en la microestructura de las aleaciones A1 y A2. Los microhuecos se forman por el alto contenido de elementos solutos en el frente de solidificación, lo cual produce que cambie la temperatura de solidificación del líquido enriquecido dando lugar a la formación de pequeñas islas atrapadas de líquido entre los brazos dendríticos. Estas pequeñas islas de metal líquido al solidificar producen un microhueco debido a que el líquido no es suficiente para llenar el espacio atrapado por la contracción.
- Se cuantificó el volumen de microhuecos formados durante el proceso de solidificación en la aleación A1, el cual fue de 0.08 %, con un tamaño promedio de 8 micrómetros. Por otro lado el volumen de microhuecos en la aleación A2 fue de 0.02 % con un tamaño promedio de 4 micrómetros. Se observó un menor contenido de microhuecos en la aleación A2 debido a los elementos microaleantes C, Zr y B.
- El análisis semicuantitativo elemental en la región del eutéctico de la aleación A1 reportó un contenido de 0.8 % de carbono y para la aleación A2 fue de 2.8 %. Lo cual indica que para la aleación A2 el carbono se concentró en el frente de solidificación, el último metal

líquido y este carbono disponible precipitó carburos, los cuales contribuyeron a reducir volumen de microhuecos formados en la aleación A2, así como el tamaño de los mismos.

- El análisis químico semicuantitativo elemental realizado en ambas aleaciones no detectó el elemento boro. Pero se cree que el contenido de 0.01 % contenido en la aleación A2 contribuyó a reducir el volumen de microhuecos formados. Además que se observó que incremento la mezcla eutéctica justo en las zonas cercanas al microhueco en la aleación A2 con mayor contenido de boro.
- El microanálisis realizado en el eutéctico formado junto a los microhuecos de la aleación A2, presentaron altos contenidos de circonio, lo cual mostró que el circonio promovió la formación de estas colonias nodulares o eutéctico en estas zonas reduciendo el tamaño del microhueco. Además de que también se observó que el circonio se combina con el carbono para formar carburos para de igual forma reducir el tamaño del microhueco.
- La microestructura de la aleación A1, se integró por una estructura dendrítica, con la formación del eutéctico gamma-gamma prima con precipitación en el centro de la dendrita de carburos primarios TiC y la precipitación de carburos de cromo  $M_{23}C_6$  en los límites de grano, los cuales son dañinos por la forma interconectada en que se encuentran precipitados.
- La microestructura de la aleación A2, se integró por una estructura dendrítica, con la formación del eutéctico gamma-gamma prima, carburos TiC de morfología facetada precipitados en el centro de la dendrita y MoTiC de morfología alargada con puntas redondeadas, además se observaron zonas libres de precipitados en los límites de grano.
- La microestructura de la aleación A1 mostró una dureza baja de 155 HV<sub>30</sub>, mientras que la aleación A2 con mayor contenido de titanio y con elementos microaleantes reportó una dureza de 346 HV<sub>30</sub> y por la baja dureza de la aleación A1 se decidió retirarla de la investigación después de la caracterización en condición de colada.
- El tratamiento de solubilizado en la aleación A2 produjo una disolución parcial de la fase  $\gamma'$  primaria formada durante el proceso de solidificación. Se observaron precipitados de gamma prima formados durante el proceso de enfriamiento posterior al tratamiento de solubilizado. Los carburos primarios MC (TiC y TiMoC) no se disolvieron por el tratamiento de solubilizado y además se observó el centro de las dendritas zonas libres de precipitados.

- El tamaño de precipitados a 4 hr fue de 46 nm y creció de forma lineal hasta 24 hr 93 nm. Posteriormente el crecimiento fue más lento debido a que la matriz comenzó a saturarse después de 24 hr, el tamaño final de precipitados gamma prima secundaria es de 103 para 150 hr.
- Los primeros precipitados formados de gamma prima secundaria presentaron una forma ovoide, lo que en gran parte se debe al poco número de precipitados encontrados en la matriz. Al incrementar el número de precipitación por efecto de tiempo de envejecido, se observó que los precipitados adoptaron una forma semi-esférica hasta saturar la matriz para adoptar una forma de cubo, justo antes de comenzar el proceso de crecimiento por coalescencia.
- A partir de 16 hr de envejecido se observó un crecimiento o engrosamiento de gamma prima primaria (formada en el enfriamiento de solubilizado) por efectos difusivos. Se observaron colonias donde por coalescencia dos o más precipitados de gamma prima primaria se juntaron para formar uno solo. Estas colonias aumentaron con el incremento del tiempo 24 hr de envejecido incrementaron su tamaño. Para 48 hr de envejecido los precipitados tienden a alinearse en una columna para posteriormente incrementar su tamaño.
- Los carburos primarios TiC y MoTiC que se encuentran en el centro de la dendrita se degradaron con el tratamiento térmico de envejecido. A partir de 16 horas de exposición a 760 °C los carburos primarios presentaron cambios en la periferia del carburo. Este fenómeno incrementó con el tiempo de envejecido y a las 48 horas de exposición el carburo presentó cambio de tonalidad en las zonas cercanas al cambio en la periferia. Se produjo por el cambio de estequiometría del carburo por la intromisión del cromo al carburo. La alta afinidad del cromo por el carbono produjo que el cromo disuelto en la matriz por efectos difusivos entre a los carburos primario MC y este posteriormente se transforme en carburo  $M_{23}C_6$  más el precipitado gamma prima.
- El tratamiento térmico de envejecido promovió la precipitación de carburos secundarios de estequiometría  $M_{23}C_6$  en los límites de grano. Estos carburos son dañinos a las propiedades de resistencia al desgaste por deslizamiento de la aleación, debido a que se forman una especie de cadena a lo largo de límite de grano. La precipitación del carburo inicia desde las 4 horas de tratamiento y aumenta el volumen de precipitados con el tiempo de exposición del tratamiento.

- Se precipitaron fase sigma producto del tratamiento de envejecido. Se observó la presencia de éstas fases desde 4 hr de tratamiento en muy bajo contenido. La formación de fase sigma incrementó con el tiempo de envejecido. Las fases tienen una morfología de barras alargadas y crecen a partir de zonas ricas en Cr, Ti, Mo, y Co. La caracterización por EDS mostró que es una fase rica en Ni, Cr, Ti, Co y Mo. La caracterización realizada por DRX no pudo detectar la presencia de las fases sigma por su bajo contenido y por las limitaciones del equipo.
- La dureza general de la aleación incrementó de forma lineal de desde el inicio del envejecido a 4 horas hasta las 72 horas, debido a la precipitación de  $\gamma'$  se incrementa con el tiempo de envejecido. La dureza logró un pico máximo de 452 HV<sub>30</sub>, en 72 horas de tratamiento. A partir de 48 horas de tratamiento la dureza se estabiliza y para tratamientos posteriores el incremento es mínimo. Se debe a que a 48 horas la matriz gamma se encuentra saturada de precipitados gamma prima secundaria. Posteriormente a 72 horas de tratamiento finaliza la precipitación. A partir de 72 hr la dureza comienza a disminuir hasta 150. Se debe a que la aleación después de 72 horas presentó un sobrevejecido, por engrosamiento de gamma prima y la precipitación de carburos de cromo y fase sigma.
- La condición de 4 hr de envejecido reportó la condición de tratamiento con mayor resistencia al desgaste con la carga de 25 N. Esto se debe a que el mecanismo de desgaste dominante a 25 N fue desgaste oxidativo. En gran parte porque el envejecido de 4 horas es la condición de tratamiento con mayor cantidad de cromo y aluminio disueltos en la matriz disponible para formar una capa protectora de óxido que reduce el desgaste severo a la aleación.
- El envejecido de 24 horas fue la condición que reportó menor resistencia al desgaste a 25 N, debido a que la capa de óxido formada en la superficie se desprende fácilmente de la aleación y protege a la aleación de desgaste. también el mecanismo de desgaste por fatiga superficial incremento a 24 horas lo que representó una mayor pérdida de material por desprendimiento de partículas metálicas por efecto de deformación plástica por debajo de la superficie desgastada.
- La caracterización realizada a la capa de óxido desprendida en el ensayo con 25 N presentó un contenido de oxígeno de 20 % en volumen y los óxidos observados por DRX son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, TiO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> además de la fase matriz  $\gamma$ . Los óxidos tienen una morfología

indefinida, son pequeñas partículas desprendidas y pulverizadas por el mismo proceso de desgaste. Pero también podemos encontrar partículas de mayor tamaño (50  $\mu\text{m}$ ) que corresponden a partículas metálicas de la matriz desprendida por la fatiga superficial.

- El mecanismo de desgaste predominante en el ensayo de 78 N, en términos generales para todas las condiciones de tratamiento térmico, fue desgaste por fatiga superficial y en menor porcentaje desgaste oxidativo. Las muestras envejecidas por 48 y 72 hr presentaron la mayor resistencia al desgaste deslizante en el ensayo con 78 N de carga. Se debe a que el mecanismo de desgaste dominante es fatiga superficial y la microestructura correspondiente a los envejecidos por 48 y 72 horas, obtuvieron una matriz saturada de precipitados gamma prima que dificulta el movimiento de la matriz por efecto de la carga superficial durante el desgaste. Por lo contrario el envejecido de 4 horas reportó las menores pérdidas en peso para el ensayo con 78 N de carga, debido a que la matriz gamma es la que presenta menor número de precipitados gamma primas secundaria.
- Se observó la formación de la capa de óxido formada en la superficie desgastada a 78 N, dicha capa se observa desprendida de la aleación en la mayoría de las ocasiones y tiene un espesor promedio de 3 micrometros. Esta capa se desprende fácilmente debido a que la carga de 78 N, es muy alta para que pueda proteger a la aleación del desgaste.
- El análisis realizado por EDS a los residuos del ensayo con 78 N, presentó solo el 2 % de oxígeno en volumen, lo cual indica que la cantidad de óxidos es mínima y la caracterización realizada por DRX no identificó presencia de óxidos.
- Las partículas desprendidas del ensayo con 78 N tienen un tamaño micrométrico que se encuentran en un rango ente 10 y 100  $\mu\text{m}$  y son partículas metálicas de la matriz, en este caso se observó una baja formación de óxidos. El estudio de DRX realizado a los polvos producidos durante el desgaste con 78 N arrojó únicamente la fase matriz gamma y por limitaciones del equipo no se detectaron los picos de los óxidos.
- La microestructura del envejecido por 4 horas presentó deformación plástica por debajo de la superficie desgastada, se formaron bandas de deformación que se extienden hasta 100 micrómetros por debajo de la superficie. Estas bandas se forman por columnas de dislocaciones retenidas por los precipitados de gamma prima secundaria.



## REFERENCIAS

1. Reed., R.C., *The superalloys fundamentals and applications*. 2006: Cambridge NY.
2. Durand-Charre, M., *The microstructure of superalloys*. 1998, france: CRC PRESS.
3. Xiang, S., et al., *Selective evolution of secondary  $\gamma'$  precipitation in a Ni-based single crystal superalloy both in the  $\gamma$  matrix and at the dislocation nodes*. Acta Materialia, 2016. **116**: p. 343-353.
4. Sakai, Y., et al., *SCC Growth Behavior of Materials for Geothermal Steam Turbine*. Zairyo-to-Kankyo, 2004. **53**(3): p. 143-148.
5. Nomoto, H., et al., *Recent Development of Steam Turbines with High Steam Temperatures*. JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering, 2006. **49**(2): p. 218-223.
6. Viswanathan, R. and W. Bakker, *Materials for ultrasupercritical coal power plants—Turbine materials: Part II*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001. **10**(1): p. 96-101.
7. J. Rösler, M.G., D. Del Genovese, B. Böttger, R. Kopp, M. Wolske, F.Schubert, H-J. Penkalla, T. Seliga, A. Thoma, A. Scholz and C. Berger, ” , 5 7, . *Wrought Ni-base superalloys for steam turbine applications beyond 700 °C*. Advanced Engineering Materials, 2003. **7**(5): p. 469-483.
8. Yamamoto, R., et al., *Alloy Design and Material Properties of Ni-based Superalloy with Low Thermal Expansion for Steam Turbine*. Tetsu-to-Hagane, 2004. **90**(1): p. 37-42.
9. D. Locq, P.C., *On Some Advanced Nickel-Based Superalloys for Disk Applications*. AerospaceLab, 2011(3).
10. Cha, D.-J., et al., *Hot shape forging of gas turbine disk using microstructure prediction and finite element analysis*. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2011. **12**(2): p. 331-336.
11. Chester T. Sims, N.S.S., William C. Hagel, *SUPERALLOYS 2: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*. 1987. 640.
12. Davis, J.R. and A.S.M.I.H. Committee, *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*. 1997: ASM International.
13. Heydari, D., et al., *Hot tearing in polycrystalline Ni-based IN738LC superalloy: Influence of Zr content*. Journal of Materials Processing Technology, 2014. **214**(3): p. 681-687.
14. Jahangiri, M.R. and M. Abedini, *Effect of long time service exposure on microstructure and mechanical properties of gas turbine vanes made of IN939 alloy*. Materials & Design, 2014. **64**: p. 588-600.
15. Jena, A.K. and M.C. Chaturvedi, *The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(10): p. 3121-3139.

16. Geddes, B., H. Leon, and X. Huang, *Superalloys: Alloying and Performance*. 2010: ASM International.
17. Caron, P. and T. Khan, *Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications*. *Aerospace Science and Technology*, 1999. **3**(8): p. 513-523.
18. Penkalla, H.J., J. Wosik, and A. Czyska-Filemonowicz, *Quantitative microstructural characterisation of Ni-base superalloys*. *Materials Chemistry and Physics*, 2003. **81**(2-3): p. 417-423.
19. Pollock, T.M. and S. Tin, *Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties*. *Journal of Propulsion and Power*, 2006. **22**(2): p. 361-374.
20. Donachie, M.J. and S.J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition*. 2002: ASM International.
21. Reed, R.C., *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. 2006: Cambridge University Press.
22. Ochial, S., Y. Oya, and T. Suzuki, *Alloying behaviour of Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ga, Ni<sub>3</sub>Si and Ni<sub>3</sub>Ge*. *Acta Metallurgica*, 1984. **32**(2): p. 289-298.
23. Ricks, R.A., A.J. Porter, and R.C. Ecob, *The growth of  $\gamma'$  precipitates in nickel-base superalloys*. *Acta Metallurgica*, 1983. **31**(1): p. 43-53.
24. Sinha, A.K., *Topologically close-packed structures of transition metal alloys*. 1972, New York: Pergamon.
25. S. Tin, T.M.P.a.W.T.K., *Carbon additions and grain boundary formation in high refractory nickel-base single crystal superalloys*, Metals and Materials Society, 2000(201-210).
26. STICKLER, R.S.G.P. and W.R.L.P. PA., *Microstructure of Nickel-based Superalloys*. 1969: Defense Technical Information Center.
27. Sims, C.T., N.S. Stoloff, and W.C. Hagel, *Superalloys II*. 1987: Wiley.
28. Birks, N., G.H. Meier, and F.S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. 2006: Cambridge University Press.
29. Antonov, S., et al., *Precipitate phase stability and compositional dependence on alloying additions in  $\gamma$ - $\gamma'$ - $\delta$ - $\eta$  Ni-base superalloys*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **626**: p. 76-86.
30. Holt, R.T. and W. Wallace, *Impurities and trace elements in nickel-base superalloys*. *International Metals Reviews*, 1976. **21**(1): p. 1-24.
31. Thuvander, M. and K. Stiller, *Microstructure of a boron containing high purity nickel-based alloy 690*. *Materials Science and Engineering: A*, 2000. **281**(1-2): p. 96-103.
32. Zhang, J. and R.F. Singer, *Effect of Zr and B on castability of Ni-based superalloy IN792*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004. **35**(4): p. 1337-1342.
33. Murata, Y., K. Suga, and N. Yukawa, *Effect of transition elements on the properties of MC carbides in IN-100 nickel-based superalloy*. *Journal of Materials Science*, 1986. **21**(10): p. 3653-3660.

34. H. Q. Zhu, Y.J.T., Y. G. Li., *Effect Of Boron And Zirconium On Directional Solidification Behavior And Segregation Of Ds-in738 Superalloy*. *Materials At High Temperatures*, 1992. **10**(1): p. 39-44.
35. Moteff, J., F.D. Kingsbury, and A.J. Lovell, *Dual Role of Boron in the Elevated Temperature Embrittlement of Irradiated Complex Heat-resistant Alloys*. *Nature*, 1964. **202**(4936): p. 997-998.
36. Xie, J., et al., *Thermodynamics analysis and precipitation behavior of fine carbide in K416B Ni-based superalloy with high W content during creep*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015. **25**(5): p. 1478-1483.
37. Zhang, J., *Effect of Ti and Ta on hot cracking susceptibility of directionally solidified Ni-based superalloy IN792*. *Scripta Materialia*, 2003. **48**(6): p. 677-681.
38. Zhang, J. and R. Singer, *Effect of grain-boundary characteristics on castability of nickel-base superalloys*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004. **35**(3): p. 939-946.
39. Zhang, J. and R.F. Singer, *Hot tearing of nickel-based superalloys during directional solidification*. *Acta Materialia*, 2002. **50**(7): p. 1869-1879.
40. He, L.Z., et al., *Effect of heat treatment on microstructures and tensile properties of Ni-base superalloy M963*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **398**(1-2): p. 128-136.
41. T.M., et al., *Grain defect formation during directional solidification of nickel base single crystals*. *Metals and Materials Society*, 1992: p. 125-134.
42. Tin, S. and T.M. Pollock, *Stabilization of thermosolutal convective instabilities in Ni-based single-crystal superalloys: Carbide precipitation and rayleigh numbers*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003. **34**(9): p. 1953-1967.
43. Zhou, Y. and A. Volek, *Effect of carbon additions on hot tearing of a second generation nickel-base superalloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 2008. **479**(1-2): p. 324-332.
44. Zhou, Y., A. Volek, and R. Singer, *Influence of solidification conditions on the castability of nickel-base superalloy IN792*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005. **36**(3): p. 651-656.
45. Y.Z. Zhou, A.V., *Effect of grain boundary fraction on castability of a directionally solidified nickel alloy*. *Scripta Materialia*, 2006. **54**: p. 2169-2174.
46. Zhou, Y.Z. and A. Volek, *Effect of dendrite arm spacing on castability of a directionally solidified nickel alloy*. *Scripta Materialia*, 2007. **56**(6): p. 537-540.
47. Fuchs, G.E., *Improvement of creep strength of a third generation, single-crystal Ni-base superalloy by solution heat treatment*. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2002. **11**(1): p. 19-25.
48. Fuchs, G.E., *Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni-base superalloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 2001. **300**(1-2): p. 52-60.
49. M. Dehmas, J.L., N. Niang, B. Viguier, *TEM study of high-temperature precipitation of delta phase in Inconel 718 alloy*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011: p. 1-9.

50. Kuo, C.M., et al., *Aging effects on the microstructure and creep behavior of Inconel 718 superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 2009. **510–511**(0): p. 289-294.
51. Rao, G.A., et al., *Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy inconel 718*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **355**(1–2): p. 114-125.
52. El-Bagoury, N., M. Waly, and A. Nofal, *Effect of various heat treatment conditions on microstructure of cast polycrystalline IN738LC alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **487**(1–2): p. 152-161.
53. Kim, M.T., S.Y. Chang, and J.B. Won, *Effect of HIP process on the micro-structural evolution of a nickel-based superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **441**(1–2): p. 126-134.
54. Chamanfar, A., et al., *Microstructural characteristics of forged and heat treated Inconel-718 disks*. Materials & Design, 2013. **52**(0): p. 791-800.
55. Nazmy, M. and M. Staubli, *Embrittlement of several nickel-base alloys after high-temperature exposure*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990. **24**(1): p. 135-138.
56. Wilson, B.C., E.R. Cutler, and G.E. Fuchs, *Effect of solidification parameters on the microstructures and properties of CMSX-10*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **479**(1–2): p. 356-364.
57. Sajjadi, S.A., et al., *Microstructure evolution of high-performance Ni-base superalloy GTD-111 with heat treatment parameters*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **175**(1–3): p. 376-381.
58. Li, P., S.-s. Li, and Y.-f. Han, *Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni3Al base single crystal superalloy IC6SX*. Intermetallics, 2011. **19**(2): p. 182-186.
59. Srinivasa, N. and Y.V.R.K. Prasad, *Hot working characteristics of nimonic 75, 80A and 90 superalloys: a comparison using processing maps*. Journal of Materials Processing Technology, 1995. **51**(1–4): p. 171-192.
60. Xu, Y., et al., *Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti modified superalloy Nimonic 80A*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **530**(0): p. 315-326.
61. Xu, S., J.I. Dickson, and A.K. Koul, *Grain growth and carbide precipitation in superalloy, UDIMET 520*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998. **29**(11): p. 2687-2695.
62. Machlin, E.S. and J. Shao, *SIGMA-SAFE: A phase diagram approach to the sigma phase problem in ni base superalloys*. Metallurgical Transactions A, 1978. **9**(4): p. 561-568.
63. Saunders, N., M. Fahrman, and C. Small, *The application of CALPHAD calculations to Ni-based superalloys*. ROLLS ROYCE PLC-REPORT-PNR, 2000: p. all-all.
64. Tsuno, N., et al., *Effect of Ruthenium on Creep Strength of Ni-Base Single-Crystal Superalloys at 750 °C and 750 MPa*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009. **40**(2): p. 269-272.

65. Latief, F.H. and K. Kakehi, *Effects of Re content and crystallographic orientation on creep behavior of aluminized Ni-base single crystal superalloys*. *Materials & Design*, 2013. **49**(0): p. 485-492.
66. Gaubert, A., et al., *Three-dimensional imaging and phase-field simulations of the microstructure evolution during creep tests of  $\gamma$ -oriented Ni-based superalloys*. *Acta Materialia*, 2015. **84**(0): p. 237-255.
67. M. V. Nathal, J.O.D.a.R.V.M., *High Temperature Creep Behavior of Single Crystal Gammpraim and Gamm Laloys*. , 133, 269 doi:10.1557/PROC-133-269. *MRS Proceedings*, 1988. **133**: p. 133-269.
68. Harada, H., M. Yamazaki, and Y. Koizumi, *A Series of Nickel-Base Superalloys on gamma-gamma' Tie Line of Alloy Inconel 713 C*. *Tetsu-to-Hagane*(Journal of the Iron and Steel Institute of Japan), 1979. **65**(7): p. 1049-1058.
69. Ro, Y., Y. Koizumi, and H. Harada, *High temperature tensile properties of a series of nickel-base superalloys on a  $\gamma/\gamma'$  tie line*. *Materials Science and Engineering: A*, 1997. **223**(1-2): p. 59-63.
70. Murakumo, T., et al., *Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various  $\gamma'$  volume fraction*. *Acta Materialia*, 2004. **52**(12): p. 3737-3744.
71. le Graverend, J.B., et al., *Effect of fine  $\gamma'$  precipitation on non-isothermal creep and creep-fatigue behaviour of nickel base superalloy MC2*. *Materials Science and Engineering: A*, 2010. **527**(20): p. 5295-5302.
72. Cormier, J., X. Milhet, and J. Mendez, *Non-isothermal creep at very high temperature of the nickel-based single crystal superalloy MC2*. *Acta Materialia*, 2007. **55**(18): p. 6250-6259.
73. G.L. Drew, R.C.R., K. Kakehi\*\*, and C.M.F. Rae, *Single crystal superalloys the transition from primary to secondary creep*. *TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 2004.
74. Nabarro, F.N., *Rafting in Superalloys*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996. **27**(3): p. 513-530.
75. Z. Peng, U.G., T. Link, *Change of phase morphologies during creep of CMSX-4 at 1253K*. *Scripta Materialia*, 1996. **34**(2): p. 221-226.
76. Nathal, M.V., R.A. MacKay, and R.V. Miner, *Influence of precipitate morphology on intermediate temperature creep properties of a nickel-base superalloy single crystal*. *Metallurgical Transactions A*, 1989. **20**(1): p. 133-141.
77. Pyczak, F., et al., *The influence of different alloying elements on the development of the  $\gamma/\gamma'$  microstructure of nickel-base superalloys during high-temperature annealing and deformation*. *Acta Materialia*, 2005. **53**(14): p. 3879-3891.
78. Li, H., et al., *Coarsening behavior of  $\gamma'$  particles in a nickel-base superalloy*. *Rare Metals*, 2009. **28**(2): p. 197-201.
79. R. A. Mackay, M.V.N.,  *$\gamma'$  coarsening in high volume fraction nickel-base alloys*. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1990. **38**(6): p. 993-1005.

80. Volek, A., et al., *Partitioning of Re between  $\gamma$  and  $\gamma'$  phase in nickel-base superalloys*. Scripta Materialia, 2005. **52**(2): p. 141-145.
81. Zhang, J.X., et al., *Dependence of creep strength on the interfacial dislocations in a fourth generation SC superalloy TMS-138*. Scripta Materialia, 2003. **48**(3): p. 287-293.
82. Warren, P.J., A. Cerezo, and G.D.W. Smith, *An atom probe study of the distribution of rhenium in a nickel-based superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **250**(1): p. 88-92.
83. Tan, X.P., et al., *Effect of ruthenium on high-temperature creep rupture life of a single crystal nickel-based superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **528**(29-30): p. 8381-8388.
84. Chen, J.Y., Q. Feng, and Z.Q. Sun, *Topologically close-packed phase promotion in a Ru-containing single crystal superalloy*. Scripta Materialia, 2010. **63**(8): p. 795-798.
85. Ge, B.H., et al., *Distribution of rhenium in a single crystal nickel-based superalloy*. Scripta Materialia, 2010. **63**(10): p. 969-972.
86. Makuch, N., M. Kulka, and A. Piasecki, *The effects of chemical composition of Nimonic 80A-alloy on the microstructure and properties of gas-borided layer*. Surface and Coatings Technology, (0).
87. Xu, Y., et al., *Strengthening mechanisms of carbon in modified nickel-based superalloy Nimonic 80A*. Materials Science and Engineering: A, 2011. **528**(13-14): p. 4600-4607.
88. Xu, Y., et al., *Strengthening behavior of Al and Ti elements at room temperature and high temperature in modified Nimonic 80A*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **134**(2-3): p. 706-715.
89. Xu, Y., et al., *Microstructure evolution and stress-rupture properties of Nimonic 80A after various heat treatments*. Materials & Design, 2013. **47**(0): p. 218-226.
90. Xu, Y., et al., *Strengthening behavior of Nb in the modified Nimonic 80A*. Materials Science and Engineering: A, 2013. **569**(0): p. 27-40.
91. Hardwicke, C.U. and Y.-C. Lau, *Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review*. Journal of Thermal Spray Technology, 2013. **22**(5): p. 564-576.
92. Tawancy, H.M. and L.M. Al-Hadhrami, *Comparative performance of turbine blades used in power generation: Damage vs. microstructure and superalloy composition selected for the application*. Engineering Failure Analysis, 2014. **46**: p. 76-91.
93. Korashy, A., et al., *Characterization of fretting wear of cobalt-based superalloys at high temperature for aero-engine combustor components*. Wear, 2015. **330-331**: p. 327-337.
94. Bill, R.C., *The role of oxidation in the fretting wear process*, in *Metallic Materials*. 1981: United States.
95. Xue, Q. and J. Lu, *Physical and chemical effects of CeF<sub>3</sub> compact in sliding against Hastelloy C in temperature to 700°C*. Wear, 1997. **211**(1): p. 9-14.
96. Lu, J. and Q. Xue, *Sliding friction, wear and oxidation behavior of CeF<sub>3</sub> compact in sliding against steels at temperatures to 700°C in air*. Wear, 1998. **219**(1): p. 73-77.

97. Lu, J., Q. Xue, and G. Zhang, *Effect of silver on the sliding friction and wear behavior of CeF3 compact at elevated temperatures*. *Wear*, 1998. **214**(1): p. 107-111.
98. F.H. Stott, J.G., Joseph Glascott, G.C. Wood, *The sliding wear of commercial Fe12%Cr alloys at high temperature*. *Wear*, 1985. **4**: p. 311-324.
99. Hurricks, P.L., *The fretting wear of mild steel from 200° to 500°C*. *Wear*, 1974. **30**(2): p. 189-212.
100. Stoyanov, P., et al., *Friction and Wear Characteristics of Single Crystal Ni-Based Superalloys at Elevated Temperatures*. *Tribology Letters*, 2018. **66**(1): p. 47.
101. Waterhouse, R.B., *Plastic Deformation in Fretting Processes &mdash; a Review*, D.W. Hoepfner, V. Chandrasekaran, and C. Elliott, Editors. 2000, ASTM International: West Conshohocken, PA. p. 3-18.
102. Yi, J.Z., et al., *Ultrasonic fatigue of a single crystal Ni-base superalloy at 1000°C*. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. **443**(1): p. 142-149.
103. He, L.Z., et al., *Effect of carbides on the creep properties of a Ni-base superalloy M963*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **397**(1): p. 297-304.
104. Liu, L.R., et al., *Effect of carbon addition on the creep properties in a Ni-based single crystal superalloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 2004. **385**(1): p. 105-112.
105. Lavella, M., *Contact Properties and Wear Behaviour of Nickel Based Superalloy René 80*. *Metals*, 2016. **6**(7): p. 159.
106. Przybyla, C.P. and D.L. McDowell, *Microstructure-sensitive extreme value probabilities for high cycle fatigue of Ni-base superalloy IN100*. *International Journal of Plasticity*, 2010. **26**(3): p. 372-394.
107. Hyzak, J.M. and I.M. Bernstein, *The effect of defects on the fatigue crack initiation process in two p/m superalloys: part i. fatigue origins*. *Metallurgical Transactions A*, 1982. **13**(1): p. 33-43.
108. Pang, H.T. and P.A.S. Reed, *Fatigue crack initiation and short crack growth in nickel-base turbine disc alloys—the effects of microstructure and operating parameters*. *International Journal of Fatigue*, 2003. **25**(9): p. 1089-1099.
109. Miao, J., T.M. Pollock, and J. Wayne Jones, *Microstructural extremes and the transition from fatigue crack initiation to small crack growth in a polycrystalline nickel-base superalloy*. *Acta Materialia*, 2012. **60**(6): p. 2840-2854.
- 110. A. Shyam, C.J.T., S. K. Jha, J. M. Larsen, M. J. Caton, C. J. Szczepanski, T. M. Pollock. J. W. Jones, DEVELOPMENT OF ULTRASONIC FATIGUE FOR RAPID, HIGH TEMPERATURE FATIGUE STUDIES IN TURBINE ENGINE MATERIALS** TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004.
111. Bettge, D. and W. Oesterle, *``Cube slip`` in near-[111] oriented specimens of a single-crystal nickel-base superalloy*. *Scripta Materialia*, 1999: p. Medium: X; Size: pp. 389-395.

112. Anton, D.L. and A.F. Giamei, *Porosity distribution and growth during homogenization in single crystals of a nickel-base superalloy*. Materials Science and Engineering, 1985. **76**: p. 173-180.
113. Chang, L., H. Jin, and W. Sun, *Solidification behavior of Ni-base superalloy Udimet 720Li*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **653**: p. 266-270.
114. Whitmore, L., et al., *The microstructure of heat-treated nickel-based superalloy 718Plus*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **610**: p. 39-45.
115. R.J. Michels and M. Preuss, *Inter-relationships between composition,  $\gamma'$  morphology, hardness, and  $\gamma$ - $\gamma'$  mismatch in advanced polycrystalline nickel-base superalloys during aging at 800°C*, . Metallurgical and Materials Transactions A, 2007(38): p. 615-627.
116. Durand-Charre, M., *The microstructure of superalloys*. 1997, Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers.
117. Kim, H.T., et al., *Gamma prime ( $\gamma'$ ) precipitating and ageing behaviours in two newly developed nickel-base superalloys*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(18): p. 4917-4923.
118. Zhao, X., et al., *Evolution of the microstructure and microhardness of a new wrought Ni-Fe based superalloy during high temperature aging*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **644**: p. 66-70.
119. Kotval, P.S., *The microstructure of superalloys Metallography*, 1969. **1**: p. 251-258.
120. Youdelis, W.V. and O. Kwon, *Carbide phases in nickel base superalloy: nucleation properties of MC type carbide*. Metal Science, 1983. **17**(8): p. 385-388.
121. Liu, L., F. Sommer, and H.Z. Fu, *Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel-base superalloy IN 738 LC*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994. **30**(5): p. 587-591.
122. Z. Weiguo, L.L.a.F.H., *Effect of cooling rate on MC carbide in directionally solidified nickel-based superalloy under high thermal gradient*. China Foundry, 2012. **9**: p. 11-14.
123. Handa, S.S., *Precipitation of carbides in Ni-based superalloys*, in *Department of Engineering Science*, . 2014, University West: Sweden.
124. Chen, J., et al., *MC carbide formation in directionally solidified MAR-M247 LC superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 1998. **247**(1-2): p. 113-125.
125. Szeliga, D., et al., *Influence of silicon carbide chills on solidification process and shrinkage porosity of castings made of nickel based superalloys*. International Journal of Cast Metals Research, 2014. **27**(3): p. 146-160.
126. Chen, Q.Z., N. Jones, and D.M. Knowles, *The microstructures of base/modified RR2072 SX superalloys and their effects on creep properties at elevated temperatures*. Acta Materialia, 2002. **50**(5): p. 1095-1112.
127. Chen, Q.Z., et al., *Porosity reduction by minor additions in RR2086 superalloy*. Scripta Materialia, 2004. **51**(2): p. 155-160.
128. L. Letelier, S.C., P. Duval and D. Blavette, , *Grain boundary segregation in nickel base superalloy Astroloy: an atom-probe study*. Applied Surface Science, 1993. **67**: p. 305-310.

129. Tin, S. and T.M. Pollock, *Phase instabilities and carbon additions in single-crystal nickel-base superalloys*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **348**(1–2): p. 111-121.
130. Jianting, G., et al., *Proceedings of the Second International ASM Conference on High Temperature Aluminides and Intermetallics Behaviour of boron in poly- and monocrystalline Ni<sub>3</sub>Al and its effect strength at room and high temperature*. Materials Science and Engineering: A, 1992. **152**(1): p. 120-125.
131. Jianting, G., et al., *Behaviour of boron in poly- and monocrystalline Ni<sub>3</sub>Al and its effect strength at room and high temperature*. Materials Science and Engineering: A, 1992. **152**(1): p. 120-125.
132. Yan, B.C., J. Zhang, and L.H. Lou, *Effect of boron additions on the microstructure and transverse properties of a directionally solidified superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **474**(1–2): p. 39-47.
133. Murata, Y. and N. Yukawa, *Solid-state reaction for ZrC formation in a Zr-doped nickel-based superalloy*. Scripta Metallurgica, 1986. **20**(5): p. 693-696.
134. Zhou, P.-j., et al., *Roles of Zr and Y in cast microstructure of M951 nickel-based superalloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**(7): p. 1594-1598.
135. Metals Handbook, *ASM International*. Vol. 4. 1990.
136. Liu, L.R., et al., *Formation of carbides and their effects on stress rupture of a Ni-base single crystal superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **361**(1–2): p. 191-197.
137. Baldan, A., *Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(11): p. 2171-2202.
138. Baldan, A., *Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the  $\gamma'$ -precipitates in nickel-base superalloys Part II Nickel-base superalloys*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(12): p. 2379-2405.
139. L. Lirong, Z.G.a.J.T., *Effect of titanium on the partition behavior of alloying elements in single crystal superalloys containing rhenium*. Adv. Mater. Res, 2013. **635-638**: p. 1724-1728.
140. Thirugnanasambantham, K.G. and S. Natarajan, *Mechanistic studies on degradation in sliding wear behavior of IN718 and Hastelloy X superalloys at 500°C*. Tribology International, 2016. **101**: p. 324-330.
141. H. S. Lee, D.S.K., K. B. Yoo and K. S. Song, *Quantitative analysis of carbides and the sigma phase in thermally exposed GTD-111*  
Met. Mater. Int, 2012. **18**(2): p. 287-293.
142. Tawancy, H.M., *On the Role of Microstructural Characterization in Damage Analysis of Turbine Blade Superalloys*. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2016. **5**(5): p. 435-449.

143. Lvov, G., V.I. Levit, and M.J. Kaufman, *Mechanism of primary MC carbide decomposition in Ni-base superalloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004. **35**(6): p. 1669-1679.
144. Zhao, S., et al., *Gamma prime coarsening and age-hardening behaviors in a new nickel base superalloy*. Materials Letters, 2004. **58**(11): p. 1784-1787.
145. Acharya, M.V. and G.E. Fuchs, *The effect of long-term thermal exposures on the microstructure and properties of CMSX-10 single crystal Ni-base superalloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **381**(1–2): p. 143-153.
146. Qin, X.Z., et al., *Effects of Long-Term Thermal Exposure on the Microstructure and Properties of a Cast Ni-Base Superalloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007. **38**(12): p. 3014-3022.
147. Minshull, J., *Al-L12 alloys based on the Al–Co–Ni–Ti quaternary system*. 2010, University of Cambridge.
148. N. G. Jones, K.A.C., P. M. Mignanelli, J. P. Minshull, M. and C.H.a.H.J. Stone, *Influence of elevated Co and Ti levels on polycrystalline powder processed Ni-base superalloy*. Mater. Sci. Technol, 2014. **30**(15): p. 1853-1861.
149. Choudhury, I.A. and M.A. El-Baradie, *Machinability of nickel-base super alloys: a general review*. Journal of Materials Processing Technology, 1998. **77**(1–3): p. 278-284.
150. Wayne, S.F. and S.T. Buljan, *Wear of Ceramic Cutting Tools in Ni-Based Superalloy Machining*. Tribology Transactions, 1990. **33**(4): p. 618-626.
151. Archard, J.F., *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*. Vol. 24. 1953. 981-988.
152. Shin, J.-C., et al., *Effect of molybdenum on the microstructure and wear resistance of cobalt-base Stellite hardfacing alloys*. Surface and Coatings Technology, 2003. **166**(2): p. 117-126.
153. Stott, F.H., *High-temperature sliding wear of metals*. Tribology International 2002. **35**: p. 489-95.
154. Okazaki, M., *High-temperature strength of Ni-base superalloy coatings*. Science and Technology of Advanced Materials, 2001. **2**(2): p. 357-366.
155. Descartes, S., M. Busquet, and Y. Berthier, *An attempt to produce ex situ TTS to understand their mechanical formation conditions – The case of an ultra high purity iron*. Wear, 2011. **271**(9): p. 1833-1841.
156. Stott, F.H., D.S. Lin, and G.C. Wood, *The structure and mechanism of formation of the 'glaze' oxide layers produced on nickel-based alloys during wear at high temperatures*. Corrosion Science, 1973. **13**(6): p. 449-469.
157. Du, H.L., et al., *Microscopy of wear affected surface produced during sliding of Nimonic 80A against Stellite 6 at 20°C*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **357**(1): p. 412-422.
158. Yin, H., et al., *Design of friction and wear resistant titanium- and cobalt-modified nickel-base repair alloys by spray forming*. Materials & Design, 2017. **116**(Supplement C): p. 403-410.

159. Xin, L., et al., *Microstructural evolution of subsurface on Inconel 690TT alloy subjected to fretting wear at elevated temperature*. *Materials & Design*, 2016. **104**(Supplement C): p. 152-161.
160. Xin, L., et al., *Effect of normal force on fretting wear behavior and mechanism of Alloy 690TT in high temperature water*. *Wear*, 2016. **368-369**(Supplement C): p. 210-218.
161. Thirugnanasambantham, K.G. and S. Natarajan, *Mechanistic studies on degradation in sliding wear behavior of IN718 and Hastelloy X superalloys at 500°C*. *Tribology International*, 2016. **101**(Supplement C): p. 324-330.
162. Suh, N., *An Overview of the Delamination Theory of Wear*. Vol. 44. 1977. 1-16.
163. Jahanmir, S. and N.P. Suh, *Mechanics of subsurface void nucleation in delamination wear*. *Wear*, 1977. **44**(1): p. 17-38.
164. Barry, J. and G. Byrne, *TEM study on the surface white layer in two turned hardened steels*. *Materials Science and Engineering: A*, 2002. **325**(1): p. 356-364.
165. Wood, G.C. and B. Chattopadhyay, *Transient oxidation of Ni-base alloys*. *Corrosion Science*, 1970. **10**(7): p. 471-480.