



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS
DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE CIRCONIO Y BORO
EN LA RESISTENCIA AL CREEP DE UNA SUPERALEACIÓN BASE COBALTO
DEL SISTEMA Co-Cr-W-Ni”

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

presenta:

M.C. Martin Ricardo Barajas Alvarez

Director de tesis

Dr. Alberto Ruiz Marines

Co-director de tesis

Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde

Morelia, Michoacán mayo 2023



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

Of. Num. IIMM-056-2023

Morelia, Mich., a 03 de Mayo de 2023

M.C. MARTIN RICARDO BARAJAS ALVAREZ

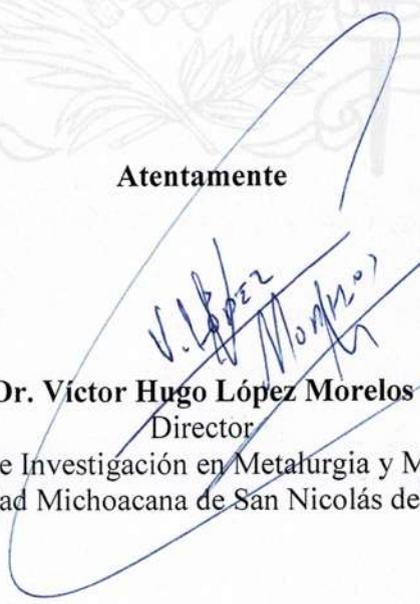
Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada: *“Estudio del Efecto de la Adición de Circonio y Boro en la Resistencia al Creep de una Superaleación Base Cobalto del Sistema Co-Cr-W-Ni”*, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

97003948	DR. ALBERTO RUIZ MARINES	(PRESIDENTE)
01003062	DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE	(CO-PRESIDENTE)
05002699	DR. VICTOR HUGO LOPEZ MORELOS	(Vocal)
12010149	DR. CARLOS RUBIO GONZALEZ	(Vocal)
03003795	DR. HECTOR G. CARREON GARCIDUEÑAS	(Vocal)
01000489	DR. JORGE A. VERDUZCO MARTINEZ	(Suplente)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Atentamente


Dr. Víctor Hugo López Morelos
Director

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



C.c. Archivo

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales • www.iim.umich.mx
Tel. (+52) 322 3500 Ext. 4018 y 4020 • Edificio U Av. Francisco J. Múgica S/N C.U. Morelia, Mich. 58230

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres Elsa y Martín quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir una meta más en mi vida profesional, gracias por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo, dedicación y perseverancia, de no temer las adversidades y enfrentar nuevos retos. Y a mi hermano Oscar por su cariño y apoyo incondicional, durante todo este proceso, por estar conmigo en todo momento gracias. A toda mi familia porque con sus consejos y palabras de aliento hicieron de mí una mejor persona.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en estas líneas la ayuda que me brindaron mis asesores, amigos, compañeros y colegas durante mi formación y trabajo de investigación.

Quiero agradecer a mi asesor el doctor Alberto y co-asesor el doctor Arnoldo, por la confianza que depositaron en mí, su constante apoyo, entusiasmo, sus indicaciones y orientaciones indispensables en el desarrollo de este trabajo de investigación. Quisiera destacar la buena actitud, disponibilidad y disciplina que los caracteriza. Asimismo, agradecer a los doctores que formaron parte de mi comité tutorial que contribuyeron con valiosas aportaciones, consejos y opiniones que fueron enriqueciendo el trabajo de investigación y mi proceso de formación académica.

Agradecer a todos los amigos, compañeros y colegas que me acompañaron durante mi estancia trabajando, aprendiendo, divirtiendo y conviviendo; formando no solo un buen grupo de trabajo sino grandes amistades que hicieron y han hecho una estadía placentera durante esta etapa doctoral.

Quisiera agradecer a mis padres Elsa y Martín que me han ayudado, apoyado, brindado su amor incondicional, dedicación y soportado mi carácter no solo en este proceso, sino durante toda mi vida ya que han sido mis guías en este camino. A mi hermano Oscar por su cariño y apoyo incondicional, por estar conmigo en todo momento.

Por último y no menos importante, agradecer a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, asimismo a CONACYT-México por sustentar mis estudios y trabajo de investigación. También a todas las personas que fueron partícipes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, hoy se reflejado en la culminación de mi paso por esta etapa de posgrado.

ÍNDICE GENERAL

Oficio de asignación de sinodales	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice general	v
Índice de tablas y figuras	viii
Lista de abreviaturas y tabla de símbolos.....	xiii
Resumen	xv
Abstract	xvi
CAPÍTULO 1. Introducción.....	1
1.1. Objetivo general.....	4
1.2. Objetivos específicos	4
1.3. Justificación	4
1.4. Hipótesis	5
CAPÍTULO 2. Revisión bibliográfica	6
2.1. Superaleaciones	6
2.2. Clasificación de superaleaciones	7
2.2.1. Base níquel	7
2.2.2. Base hierro-níquel.....	8
2.2.3. Base cobalto.....	8
2.3. Microestructura de las superaleaciones	8
2.3.1. Matriz austenítica γ	10
2.3.2. Fases secundarias γ' y γ''	11
2.3.3. Carburos	12
2.3.4. Fases topológicas compactas (TCP).....	13
2.4. Elementos base y aleantes de las superaleaciones	14
2.4.1. Hierro (Fe)	15
2.4.2. Cobalto (Co)	15
2.4.3. Níquel (Ni).....	15
2.5. Superaleaciones base cobalto.....	15
2.5.1. Propiedades y aplicaciones.....	16
2.5.2. Composición química.....	17
2.5.3. Procesos de fabricación	20

2.5.4.	Tratamientos térmicos	21
2.6.	Creep (termofluencia)	22
2.6.1.	Mecanismos responsables del fenómeno de creep	24
2.7.	Estado del arte.....	26
2.7.1.	Fases secundarias y efectos en las propiedades mecánicas	26
2.7.2.	Efecto del B y Zr	28
2.7.3.	Creep.....	31
CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental		33
3. 1.	Cálculo de carga.....	33
3. 2.	Fabricación mediante horno de inducción al vacío.....	33
3. 3.	Análisis de composición química.....	35
3. 4.	Simulación de fases por JMatPro®.....	35
3. 5.	Tratamiento térmico de homogenizado.....	35
3. 6.	Caracterización microestructural.....	35
3.6.1.	Preparación metalográfica de muestras	36
3.6.2.	Microscopía óptica (MO)	36
3.6.3.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	37
3. 7.	Difracción de rayos X (DRX)	37
3. 8.	Cuantificación de micro porosidad	37
3. 9.	Microdureza Vickers (HV).....	38
3. 10.	Pruebas de creep.....	38
CAPÍTULO 4. Resultados y discusión		40
4.1.	Análisis de composición química	40
4.2.	Simulación del proceso de solidificación	40
4.3.	Caracterización microestructural	44
4.3.1.	Microscopía óptica (MO)	45
4.3.2.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	47
4.3.3.	Difracción de rayos X (DRX).....	53
4.4.	Microporosidad	54
4.4.1.	Condición de colada	54
4.4.2.	Condición de homogenizado	58
4.5.	Microdureza Vickers.....	60
4.6.	Comportamiento al creep.....	61
4.6.1.	Superaleación sin adiciones.....	61

4.6.2.	Superalación con adiciones.....	63
4.6.3.	Comparativa entre la superalación sin y con adiciones	65
4.6.4.	Ecuación constitutiva de creep	69
4.6.5.	Modelo de Monkman-Grant	73
4.6.6.	Parámetro de Larson-Miller (LMP).....	74
4.7.	Microestructura después del ensayo de creep.....	76
4.7.1.	Daño de creep en la superalación sin adiciones.....	76
4.7.2.	Daño de creep en la superalación con adiciones.....	80
4.8.	Fractografía.....	84
CAPÍTULO 5. Conclusiones.....		92
Referencias bibliográficas		94

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

Tabla 2.1 Fases presentes en las superaleaciones [27].	9
Tabla 2.2 Correlación de tamaño de grano de ASTM con el diámetro promedio del grano [27].	10
Tabla 2.3 Rangos de composición de elementos aleantes en una superaleación base cobalto [27].	17
Tabla 2.4 Efecto de los elementos de aleación en las superaleaciones base cobalto [27].	18
Tabla 3.1 Composición química de las superaleaciones base cobalto (% en peso).	33
Tabla 4.1 Composición química en porcentaje en peso de las superaleaciones base cobalto por fluorescencia de rayos-X [% peso].	40
Tabla 4.2 Composición química puntal de algunas partículas y matriz de la superaleación sin adiciones (%at).	48
Tabla 4.3 Composición química puntal de algunas partículas y matriz de la superaleación con adiciones (%at).	48
Tabla 4.4 Composición química puntal de fase σ en las superaleaciones base cobalto en condición de colada (%at).	49
Tabla 4.5 Composición química de carburos y matriz de la superaleación sin adiciones en condición de homogenizado (%at).	53
Tabla 4.6 Composición química de carburos y matriz de la superaleación con adiciones en condición de homogenizado (%at).	53
Tabla 4.7 Comparativa entre el tiempo de ruptura calculado con el experimental	75

FIGURAS

Figura 2.1 Comportamiento general del esfuerzo de las superaleaciones [3].	7
Figura 2.2 Morfologías de la fase γ' en diferentes aleaciones (a) B-1900 aleación base níquel en condición de colada. (b) In-100 aleación base níquel. (c) In-738 en condición de colada [27]. ...	12
Figura 2.3 Ejemplos de carburos en superaleaciones base níquel y cobalto, (a) superaleación base cobalto en condiciones de colada, (b) Superaleación Hastelloy X, (c) Superaleación Hastelloy X y (d) Superaleación Rene 41 [27].	13
Figura 2.4 Formación de placas la fase σ adyacentes a los carburos interdendríticos MC en la aleación SX-RR2072 [27].	14
Figura 2.5 Descripción cualitativa de la microestructura y del contenido de cromo de las superaleaciones base níquel [3].	19
Figura 2.6 Representación esquemática de una curva característica de creep [37].	22
Figura 2.7 Representación esquemática de una curva de creep en función del creep rate [35]. ..	23
Figura 2.8 Representación esquemática del efecto del esfuerzo y temperatura en las etapas del creep [35].	24
Figura 2.9 Esquema del mecanismo propuesto por Nabarro-Henrring [38].	25
Figura 2.10 Representación esquemática del mecanismo propuesto por Cobble [38].	25
Figura 2.11 Mecanismo propuesto por la ley de poder de creep [38].	26
Figura 2.12 Curvas esfuerzo-deformación de (a) aleación base y (b) aleación con adiciones de Nb [20].	27
Figura 2.13 Curvas esfuerzo-deformación aleación base cobalto a) sin boro y b) con boro [17]	30
Figura 2.14 Curvas de termofluencia, deformación ϵ vs. tiempo t , de superaleaciones base cobalto bajo mismas condiciones de carga: a) 900°C y b) 1000°C [6].	31
Figura 3.1 (a) Horno de inducción al vacío marca Consarc, (b) crisol de zirconia (ZrO_2).	34
Figura 3.2 Representación esquemática del (a) molde metálico y (b) lingote, cotas en mm.	34
Figura 3.3 Tratamiento térmico de homogenizado.	36
Figura 3.4 Equipo de creep de carga constante Applied Test Systems Lever Arm Tester Serie 2330-MM.	38
Figura 3.5 (a) Orientación y localización de los especímenes de creep; (b) dimensiones del espécimen de creep (dimensiones en mm).	39

Figura 4.1 Solidificación de formación de fases durante el proceso de solidificación de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.	41
Figura 4.2 Simulación de la composición química de la matriz austenítica γ de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.	42
Figura 4.3 Simulación de la composición química de carburos y σ de las superaleaciones (a - c) sin adiciones y (d - f) con adiciones.	43
Figura 4.4 Diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT) simulado de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones.....	44
Figura 4.5 Microestructura dendrítica de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones.	45
Figura 4.6 Regiones de la microestructura dendrítica de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones en condición de colada.....	46
Figura 4.7 Microestructura de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones homogenizadas.	46
Figura 4.8 Microestructura de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones homogenizadas.	47
Figura 4.9 Morfología de los carburos presentes en las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones en condición de colada.	48
Figura 4.10 Fase σ en las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.....	49
Figura 4.11 Mapeo de las superaleaciones (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.	50
Figura 4.12 Morfología de los carburos presentes en las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones en condición de homogenizado.	51
Figura 4.13 Mapeo de las superaleaciones en condición de homogenizado (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.....	52
Figura 4.14 Patrón de difracción de rayos X en condiciones de colada y homogenizado de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.	54
Figura 4.15 Microporosidad por contracción (flecha roja) y desprendimiento de carburos (flecha azul) a diferentes aumentos, en condición de colada de las superaleaciones (a-b) sin adiciones y (c-d) con adiciones.	55
Figura 4.16 Distribución de microporosidad en condición de colada de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.....	56

Figura 4.17 EDS de carburo MC rico en Zr asociado con la microporosidad en la aleación con adiciones (10000X).	58
Figura 4.18 EDS de carburo MC rico en Zr asociado con la microporosidad en la aleación sin adiciones (10000X).	59
Figura 4.19 Distribución de microporosidad en condición de homogenizado de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.	59
Figura 4.20 Microdureza Vickers de las superaleaciones sin adiciones y con adiciones en (a) colada y (b) homogenizado.....	60
Figura 4.21 Historial del ensayo de creep de la superaleación sin adiciones a diferentes temperaturas (a) 700 °C, (b) 750 °C y (c) 800 °C.	61
Figura 4.22 (a) Porcentaje de creep y (b) tiempo de ruptura de la superaleación sin adiciones. .	62
Figura 4.23 Creep rate en función del tiempo de la superaleación sin adiciones a temperaturas de (a) 700, (b) 750 y (c) 800 °C.	63
Figura 4.24 Historial del ensayo de creep de la superaleación con adiciones a diferentes temperaturas (a) 700 °C, (b) 750 °C y (c) 800 °C.	64
Figura 4.25 Creep rate en función del tiempo de la superaleación con adiciones a temperaturas de (a) 700, (b) 750 y (c) 800 °C.	65
Figura 4.26 Comparativa de los resultados de creep de la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.	66
Figura 4.27 Comparativa del (a) porcentaje de creep y (b) tiempo de ruptura de ambas superaleaciones.....	67
Figura 4.28 Creep rate a 700, 750 y 800 °C de la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.	68
Figura 4.29 Minimum creep rate para diferentes pruebas de creep a 700. 750 y 800 °C.	69
Figura 4.30 Creep rate en función del esfuerzo a dos temperaturas de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.....	71
Figura 4.31 Variación de la energía de activación Q como función del recíproco de la temperatura a 300 MPa para superaleaciones (\square rojo) sin adiciones y (\circ azul) con adiciones.....	72
Figura 4.32 Grafica de doble logaritmo de los datos experimentales usando la ecuación modificada de Monkman-Grant (a) pendiente para cada superaleación, (b) pendiente para todos los datos experimentales.	73

Figura 4.33 Parámetro de Larson-Miller a temperatura de 700, 750 y 800 °C a diferentes niveles de esfuerzo para la superaleación (a) sin adiciones y (b) con adiciones.	74
Figura 4.34 Relación entre el esfuerzo y el parámetro de Larson-Miller para la aleación (a) con adiciones de B y Zr y (b) comparativa del cálculo del tiempo de ruptura con el experimental. ...	76
Figura 4.35 Imágenes de barrido de la superaleación sin adiciones homogenizada (a) antes de creep y después de creep a 700 °C por esfuerzos de (b) 400 MPa, (c) 350 MPa y (d) 300 MPa.	77
Figura 4.36 Imágenes de barrido de la superaleación sin adiciones homogenizada a temperaturas de (a-c) 750 °C y (d-f) 800 °C con diferentes esfuerzos.	78
Figura 4.37 Imágenes de MEB del daño de creep en la superaleación sin adiciones con diferentes niveles de esfuerzos a temperaturas de (a-b) 700 °C, (c-d) 750 °C y (e-f) 800 °C.	79
Figura 4.38 Mapeo cercano a la superficie de fractura de la superaleación sin adiciones a (a-c) 700 °C y (d-f) 800 °C.	81
Figura 4.39 Imágenes de la superaleación sin adiciones después del creep a (a-b) 700 °C y (c-d) 800 °C a diferentes esfuerzos.	82
Figura 4.40 Mapeo cercano a la superficie de fractura de la superaleación con adiciones a (a-d) 700 °C y (e-h) 800 °C.	83
Figura 4.41 Superficie de fractura de la aleación sin adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C, (c-d) 750 °C y (e-f) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.	85
Figura 4.42 Centro de la superficie de fractura de la superaleación sin adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C, (c-d) 750 °C y (e-f) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.	86
Figura 4.43 Superficie de fractura de la aleación con adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C y (c-d) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.	87
Figura 4.44 Centro de la superficie de fractura de la superaleación con adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C y (c-d) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.	88
Figura 4.45 Mapeo de las superficies de fractura de las muestras a 700 °C y 300 MPa para la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.	89
Figura 4.46 Mapeo de las superficies de fractura de las muestras a 800 °C y 200 MPa para la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.	90
Figura 4.47 Reducción de área para diferentes ensayos de creep a 700, 750 y 800 °C.	91

LISTA DE ABREVIATURAS Y TABLA DE SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

FCC	Cúbica centrada en las caras
ASTM	American Society for Testing and Materials
HCP	Hexagonal compacta
BCT	Tetragonal centrada en el cuerpo
TCP	Fase topológica compacta
AIM	Fundición por inducción de aire
VIM	Fundición por inducción al vacío
ERS	Refundición por electro-escoria
VAR	Refundición por arco al vacío
IN792	INCONEL 792
IN713C	INCONEL 713C
JMatPro®	Java-based Materials Properties software
MO	Microscopía óptica
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X
DRX	Difracción de rayos X
HV	Dureza Vickers
TTT	Diagrama tiempo-temperatura-transformación
<i>MMG</i>	Ecuación de Monkman-Grant
<i>LMP</i>	Parámetro de Larson-Miller

SÍMBOLOS

T_m	Temperatura de fusión
ε	Deformación
t	Tiempo
$\dot{\varepsilon}$	Creep rate o tasa de deformación
T	Temperatura
σ	Esfuerzo
T_h	Temperatura homologus
A	Valor más alto de la media normal
μ	Media
σ_p	Desviación estándar
% at	Porcentaje atómico
R_B	Radio atómico del boro
R_C	Radio atómico del carbono
t_r	Tiempo de ruptura
$\dot{\varepsilon}_{ss}$	Steady state creep rate o tasa de deformación del estado estable
$\dot{\varepsilon}_{min}$	Minimum creep rate o tasa de deformación mínima
A	Constante del material
n	Exponente de esfuerzo
Q	Energía de activación
R	Constante universal de los gases
t_f	Tiempo de falla
α	Constante
K	Constante
ε_f	Deformación final
C	Constante del material

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se estudió el efecto de las adiciones de boro y circonio en la microestructura, propiedades mecánicas y porosidad de una fundición de la superaleación base cobalto del sistema Co-Cr-W-Ni y colada en condiciones de alto vacío. Los resultados fueron comparados con una superaleación sin adiciones base cobalto del sistema Co-Cr-W-Ni fabricada con las mismas condiciones. La caracterización microestructural se realizó en condiciones de colada y de homogenizado. Para ello se utilizó microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX). Los resultados experimentales indicaron que la microestructura de ambas superaleaciones está compuesta de una estructura dendrítica y la formación de carburos tipo MC y $M_{23}C_6$. También, se observó que la porosidad causada por micro contracciones durante la solidificación se redujo en la superaleación con adiciones de boro y circonio. La disminución de la porosidad se atribuyó a la formación de carburos ricos en *circonio* que producen una expansión en volumen cuando son formados al final del proceso de solidificación. También se encontró que las adiciones de boro y circonio y el tratamiento de homogeneizado modifican la morfología de los carburos tipo $M_{23}C_6$ de ser tipo esqueleto a ser volumétricos.

El comportamiento al creep de las superaleaciones con y sin adiciones fue investigado haciendo pruebas de carga constante en tres temperaturas diferentes (700, 750 y 800 °C) y esfuerzos axiales aplicados en un rango que va de 200 a 400 MPa. Para ambas superaleaciones, la primera y segunda etapa de deformación de creep fueron analizados en términos de la tasa mínima de creep para calcular la energía de activación. Los resultados de creep mostraron que para las mismas condiciones de carga y temperatura las muestras con adiciones de boro y circonio mostraron una mayor deformación y tiempo de vida al creep. Los mecanismos de falla fueron investigados mediante imágenes de MEB, la microestructura sin adiciones mostró que los mecanismos de falla fueron por la nucleación y crecimiento de micro huecos entre los carburos $M_{23}C_6$ tipo esqueleto localizados en los espacios dendríticos. En el caso de la superaleación con adiciones la falla se debió a la nucleación y crecimiento de micro huecos en la interfase entre los carburos volumétricos del tipo $M_{23}C_6$ y la matriz.

Palabras clave: *Termofluencia, Análisis de Monkman-Grant, Porosidad, Tasa de deformación, Daño por termofluencia.*

ABSTRACT

In this study, the effects of small additions of boron and zirconium in the microstructure, mechanical properties, and porosity of cobalt-based superalloys of Co-Cr-W-Ni system fabricated under vacuum conditions. The results were investigated and compared to a cobalt-based superalloy with no additions of Co-Cr-W-Ni system. The characterization was performed in the as-cast and homogenized conditions. The microstructural characterization was conducted using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The experimental results indicate that the microstructure of the superalloys is composed of a dendritic structure and the formation of MC and $M_{23}C_6$ carbides. Also, the porosity caused by micro-shrinkage during solidification was observed to be reduced by the boron and zirconium additions. Such a reduction was caused by the formation of zirconium carbides that produce an expansion in volume when they are formed at the end of the solidification process. Also, it was found that additions of boron and zirconium and homogenization treatment modify the morphology of $M_{23}C_6$ carbides from skeleton-type to bulky.

The creep deformation behavior of homogenized cobalt-based superalloy with and without additions was investigated using temperatures of 700, 750, and 800 °C and stresses ranging from 200 to 400 MPa. For both superalloys, the primary and secondary creep strains were analyzed in terms of minimum creep rate for to calculated activation energy. Creep results showed that for the same loading condition, the samples with B and Zr additions exhibited remarkably higher creep strain and longer creep life. The failure mechanism was investigated by SEM images, the microstructure without additions shows that the failure mechanisms was caused by nucleation and growth of voids around and within skeleton-type $M_{23}C_6$ carbides. In the case of the alloy with additions, it was caused by nucleation and growth of voids around bulk $M_{23}C_6$ carbides and matrix.

Key words: Creep, Monkman-Grant analysis, Porosity, creep rate, creep damage.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la industria aeroespacial, petroquímica y geotérmica; han presentado un avance tecnológico muy importante en procesos de generación de energía, propiciando el uso de superaleaciones en la producción de componentes mecánicos y estructurales capaces de resistir ambientes con condiciones extremas por largos periodos de tiempo [1]. Actualmente, el avance en el desarrollo de las superaleaciones, como las base cobalto y base níquel, ha permitido mejorar sus propiedades físicas y mecánicas soportando altas temperaturas de servicio a diferentes niveles de carga. Sin embargo, la variedad de ambientes agresivos presentes en los diversos procesos industriales genera gran interés científico, tecnológico e industrial en no solo conocer el comportamiento de sus propiedades mecánicas a altas temperaturas; sino también la respuesta a problemáticas como la oxidación, corrosión en caliente y degradación de propiedades [1, 2].

Durante las últimas décadas, en condiciones extremas de operación las superaleaciones base cobalto han sido una opción viable para la fabricación de diversos componentes mecánicos y estructurales, como en alabes o en cámaras de combustión en turbinas de gas (en sectores aeronáuticos y de generación de energía). La composición química de las superaleaciones base cobalto está enfocado principalmente en proveer resistencia mecánica mediante mecanismos de endurecimiento de solución sólida, precipitación de carburos y de fases secundarias [2, 3]. Debido a su mecanismo de endurecimiento, estas se pueden clasificar en dos grupos, en el primero se encuentran las aleaciones endurecidas por solución sólida y precipitación de carburos; el segundo endurecidas por la precipitación de partículas de la fase γ' [3, 4].

Las superaleaciones base cobalto presentan generalmente en su microestructura una matriz austenítica γ (cúbica centrada en las caras, FCC por sus siglas en inglés), en ciertas ocasiones y dependiendo del porcentaje en peso de los elementos aleantes, presentan una mezcla de matriz γ y de cobalto hexagonal. El mecanismo de precipitación de carburos es el más importante en las superaleaciones base cobalto con altos contenidos de cromo (Cr). La cantidad, morfología y tipo de carburos presentes juegan un papel decisivo en sus propiedades y resistencia mecánica a altas temperaturas, siendo los principales tipos de carburos del tipo MC, M_6C , $M_{23}C_6$ y M_7C_3 , principalmente ricos en cromo (Cr), tungsteno (W), niobio (Nb) y circonio (Zr) [2, 3, 5, 6].

Generalmente, la fabricación y manufactura de las superaleaciones base cobalto es mediante piezas fundidas y en raras ocasiones de placas laminadas o mediante forja [2, 3]. En el caso de las funciones, durante el proceso de solidificación se presenta un fenómeno de agrietamiento en

caliente (conocido en inglés como hot cracking), este problema se caracteriza por presentarse en límites de grano en aleaciones solidificadas direccionalmente y generalmente es un defecto que se presenta en la última etapa de solidificación. El agrietamiento en caliente es la formación de grietas por falta de metal líquido a consecuencia del efecto del alto arrastre de soluto en las zonas interdendríticas [7, 8]. Otra problemática que es inevitable y se encuentra presenta durante la solidificación de piezas coladas es la porosidad, debido a la contracción asociada con la disminución de volumen durante la solidificación; particularmente en las aleaciones fundidas en condiciones de vacío. El factor importante de la reducción de volumen durante la solidificación es controlado por la segregación de elementos que promueven la formación de porosidades [9-12]. Se ha reportado que la aplicación de tratamientos térmicos a las aleaciones en condición de colada incrementa el tamaño y cantidad de porosidades; así como, tamaño, forma y distribución de las porosidades [9, 11, 13]. Investigaciones recientes han reportado que la adición de elementos aleantes como boro (B), carbono (C) y circonio (Zr) en superaleaciones ayudan a la reducción de porosidades debido a la contracción durante el proceso de solidificación que suelen ocurrir cerca de límites de grano [11, 14-18]. Además, se ha encontrado que presenta un impacto benéfico en refinamiento de grano y a su vez en las propiedades mecánicas, tales como la ductilidad, resistencia a la tensión y termofluencia [7, 8].

Las superaleaciones base cobalto de sistema Co-Cr-W-Ni, en particular Co-20Cr-15W-10Ni (similar a la composición de la norma ASTM F90), es muy recurrente en condiciones de trabajo extremas y agresivas; como en alabes de turbina de gas y en la industria de vidrio para construir herramientas para modelado de vidrio [6, 19, 20]. El tratamiento térmico empleado en la industria para esta aleación es el recocido de 2 a 3 horas a más de 1100 °C enfriando rápidamente en agua para mantener la fase austenítica γ (FCC). La exposición progresiva a temperaturas elevadas puede afectar el rendimiento mecánico de esta superaleación debido a la degradación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 y M_6C ; sin embargo, la presencia de los carburos MC al ser más estables a temperaturas elevadas se consideran con frecuencia un factor importante que contribuye en el fortalecimiento de las superaleaciones base de cobalto [3, 5, 6]. Convirtiendo a las superaleaciones base cobalto como una opción viable para emplearse en condiciones extremas donde se presenta fenómenos como la deformación a alta temperatura (termofluencia) o *creep* en inglés. El fenómeno de creep es una deformación permanente en un material, la cual aumenta conforme transcurre el tiempo en el que el material es sometido a la acción de una carga constante o de un esfuerzo

constante; en materiales de ingeniería ocurre generalmente a temperaturas elevadas, el fenómeno causa que las dimensiones del componente aumenten. El creep se caracteriza por la generación de micro huecos que dan inicio a microgrietas y por lo tanto disminuyen el área efectiva del espécimen, lo cual conduce a la fractura del material. Se asocia a la deformación plástica y depende del tiempo de aplicación de la carga a una temperatura elevada, (para los metales es aproximadamente a 0.5 de la temperatura de fusión (T_m) del material [21, 22]. Conocer el comportamiento de las aleaciones a éste tipo de fenómeno es muy importante para el diseño y selección de las temperaturas de operación de componentes, por lo cual, para el análisis, se emplean modelos teóricos que dan como resultado ecuaciones que predicen el comportamiento entre las que tenemos, la *ley de potencia de creep* usada para relacionar los datos experimentales de la tasa de deformación de estado estable, el esfuerzo que actúa en la probeta y un exponente del esfuerzo en un ensayo a temperatura y carga constantes [23, 24].

Este trabajo de investigación pretende determinar el efecto de la adición de pequeñas cantidades de elementos como el boro (B) y el circonio (Zr) a una superaleación base cobalto; y de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, determinar la factibilidad del uso de estos elementos para aumentar el desempeño al creep en este sistema de aleación en la resistencia a la termofluencia. Además de esto, reducir o eliminar el fenómeno de agrietamiento en caliente durante la etapa de solidificación.

1.1. Objetivo general

Determinar el efecto de los elementos boro y circonio como elementos de aleación en la formación, distribución y morfología de carburos en una fundición de una superaleación base cobalto tratada térmicamente para mejorar su resistencia a la termofluencia.

1.2. Objetivos específicos

- Fabricar dos superaleaciones base cobalto con y sin adiciones de B y Zr.
- Identificar fases y carburos presentes en ambas superaleaciones en condición de colada.
- Realizar tratamiento térmico de homogeneizado en ambas superaleaciones.
- Obtener el porcentaje de la posible micro-porosidad por micro contracción en ambas superaleaciones.
- Cuantificar el incremento de la vida al creep en ambas superaleaciones después del tratamiento de homogeneizado.
- Mediante la ley de potencia calcular el exponente de esfuerzo en ambas superaleaciones usando los datos experimentales de diferentes temperaturas y esfuerzos.
- Usando la ecuación de Arrhenius, calcular la energía de activación para ambas superaleaciones.
- A partir de las teorías descritas en la literatura, determinar el mecanismo responsable del fenómeno de creep.

1.3. Justificación

El aumento en la demanda de materiales capaces de resistir condiciones de temperaturas elevadas en diferentes sectores industriales como el aeroespacial y generación de energía; exigen el desarrollo de nuevos materiales o modificación de aleaciones que las hagan ser capaces de brindar una mayor resistencia mecánica impactando en la seguridad e integridad estructural de equipos y con ello permitan mejorar la eficiencia de los procesos. El desarrollo de superaleaciones base cobalto son empleadas en una diversa variedad de aplicaciones, en las últimas décadas los componentes fabricados a partir de este tipo de superaleaciones han permitido que trabajen satisfactoriamente a temperaturas cercanas de los 1200 °C.

Sin embargo, uno de los principales problemas que presentan las superaleaciones base cobalto durante su vida útil es la degradación térmica y fractura de carburos del tipo $M_{23}C_6$, M_7C_3 y M_6C

dando inicio a la formación de micro grietas. Estas superaleaciones presentan menor resistencia a esfuerzos elevados en comparación con las superaleaciones base níquel. Por ello, es de gran interés científico y tecnológico, determinar si la adición de elementos contribuya a mejorar sus propiedades mecánicas; entre ellas la resistencia al fenómeno de creep.

1.4. Hipótesis

Los elementos B y Zr son adicionados en superaleaciones y tienden a segregarse en la última etapa de la solidificación, reduciendo la porosidad por contracción al cubrir los huecos generados durante el proceso de solidificación. Además, promueven la formación de carburos y boruros no interconectados cercanos o en los límites de grano, retardando la movilidad de dislocaciones, logrando un aumento en la resistencia al creep. Por lo que, al adicionar B y Zr en una superaleación base cobalto se espera contribuyan aumentando la resistencia al creep, debido a la formación de carburos y boruros en los límites de grano no interconectados, los cuales funcionen como barreras a la movilidad de dislocaciones permitiendo una mayor deformación.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Superaleaciones

El término “superaleación” fue utilizado poco después de la segunda guerra mundial, para describir un grupo de aleaciones desarrolladas para su uso en motores de turbinas y turbocompresores que requieren alto rendimiento a elevadas temperaturas. Además de ello, han sido usadas en otras aplicaciones como componentes de cohetes, reactores nucleares, equipo petroquímico, intercambiadores de calor, equipos para producción de petróleo y dispositivos biomédicos. Las superaleaciones son adecuadas para estas aplicaciones, ya que exhiben características claves como excelente resistencia mecánica, resistencia a la termofluencia, fatiga, desgaste y corrosión; combina alta resistencia con buena ductilidad a baja temperatura, incluso después de largos tiempos de exposición por encima de 650 °C [5, 25, 26].

Las superaleaciones se constituyen de elementos pertenecientes al grupo VIII B y usualmente consisten de varias combinaciones de hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) y cromo (Cr), tanto como tungsteno (W), molibdeno (Mo), tántalo (Ta), niobio (Nb), titanio (Ti) y aluminio (Al) en menores proporciones. La clasificación es de acuerdo a los elementos base de aleación en su composición, siendo los tres metales básicos el níquel (Ni), cobalto (Co) y hierro (Fe) [3, 5, 25, 27].

La familia de superaleaciones comparte una microestructura básica en común, que es una matriz austenítica denominada gama (γ) con estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés), con un número de fases secundarias endurecedoras. El níquel es el único metal base de las superaleaciones que presenta una estructura cristalina fcc a todas las temperaturas. El hierro y cobalto experimentan transformaciones alotrópicas, presentando una estructura fcc a altas temperaturas de 912 y 412 °C, respectivamente. Por lo cual, en las aleaciones base hierro y cobalto la estructura cristalina fcc se estabiliza con la adición de elementos de aleación, como el níquel [3, 27].

La matriz austenítica fcc de las superaleaciones tienen solubilidad para algunas adiciones de elementos de aleación, excelente ductilidad y características favorables para la precipitación de segundas fases de refuerzo. Estas propiedades son controladas mediante ajustes en la composición y proceso de fabricación. En la Figura 2.1 se compara el comportamiento del esfuerzo de las superaleaciones [3, 25, 26]. Las aleaciones con mayores elementos de aleación se procesan como

piezas de fundición. La complejidad de su composición permite el desarrollo de una gran variedad de aleaciones que pueden optimizarse con el proceso de fabricación para las diferentes aplicaciones [3].

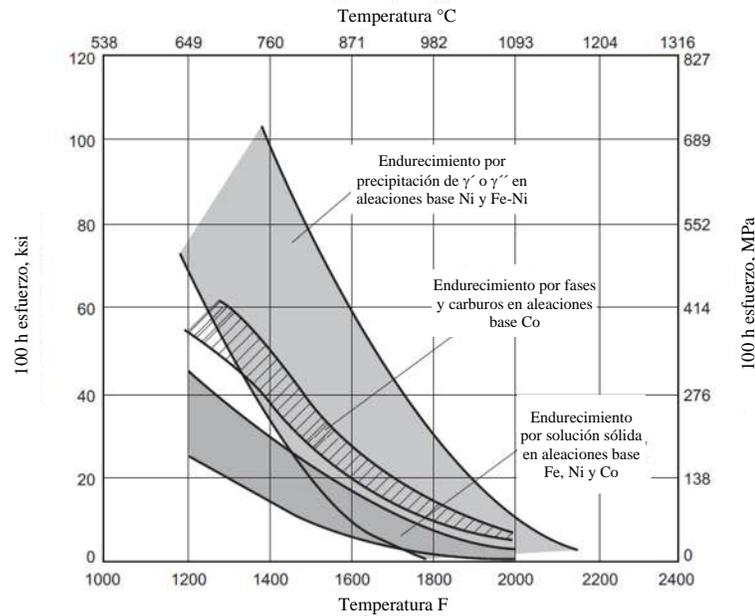


Figura 2.1 Comportamiento general del esfuerzo de las superaleaciones [3].

2.2. Clasificación de superaleaciones

Las superaleaciones se dividen en tres clasificaciones, dependiendo de su elemento base de la matriz:

- Base níquel.
- Base hierro-níquel.
- Base cobalto.

2.2.1. Base níquel

Las superaleaciones base níquel presentan buena combinación de resistencia a temperaturas elevadas, siendo una opción viable para aplicaciones de gran exigencia, como partes mecánicas de turbinas. El incremento en su resistencia mecánica se debe a la precipitación de compuestos intermetálicos en una matriz austenítica γ , como la fase gama prima (γ') $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$; sin embargo, esta fase al estar expuesta a temperaturas superiores de 700 °C por periodos de tiempo prolongados empieza a transformarse o disolverse provocando un decremento en su resistencia mecánica. Algunas

superaleaciones base níquel dependen principalmente del endurecimiento por solución sólida y no por precipitación de segundas fases. Este grupo de superaleaciones es posible controlar sus propiedades mediante tamaño de grano [3, 27].

2.2.2. Base hierro-níquel

Son caracterizadas por su gran tenacidad y ductilidad, siendo útiles principalmente en aplicaciones como discos de turbina o rotores. Las superaleaciones base hierro-níquel consisten en aceros inoxidable modificados principalmente reforzados con un endurecimiento por solución sólida. Existen tres grupos de superaleaciones base hierro-níquel. El primero son los endurecidos por precipitación. El segundo es el de bajo coeficiente de expansión térmica. El tercero son los aceros inoxidable modificados, principalmente para ser endurecidos por solución sólida y carburos en menor proporción [3, 5, 27].

2.2.3. Base cobalto

Presentan ventajas respecto a las superaleaciones base níquel, al presentar mayor contenido de Cr adquiere mayor temperatura de fusión, resistencia a la corrosión y oxidación en caliente; y en general mayor resistencia a choques térmicos. La resistencia mecánica es inferior a la base níquel, pero mantienen su resistencia a temperaturas elevadas. Su resistencia se debe principalmente a la distribución de carburos refractarios (carburos de W y Mo), que tienden a precipitar en límites de grano de la matriz austenítica γ . Generalmente es endurecida por solución sólida y precipitación de carburos [3, 5, 25, 27].

2.3. Microestructura de las superaleaciones

La microestructura de las superaleaciones es compleja, con un largo número de intermetálicos y otras fases que modifican el comportamiento a través de su composición y morfología. La microestructura de la superaleación es la matriz austenítica γ , presentando una estructura cubica centrada en las caras (FCC) que puede contener carburos primarios y secundarios. Además, de la precipitación de fases secundarias como gama prima (γ') de estructura fcc, gama doble prima (γ'') de estructura tetragonal centrada en el cuerpo (bct por sus siglas en inglés), fase η de estructura hexagonal (HCP), compuestos intermetálicos de estructura ortorrómbica y muchos otros más, aunque no todas las fases se presentan en todas las superaleaciones. En la Tabla 2.1 se presenta un

resumen de las principales fases y carburos presentes de las superaleaciones [3, 25, 27]. La morfología de lo precipitados son el factor clave que determina las propiedades de la aleación. El proceso principal para modificar la morfología de la precipitación es el tratamiento térmico, que ocurre deliberadamente durante la manufactura o inadvertidamente en servicio [3, 27].

Tabla 2.1 Fases presentes en las superaleaciones [27].

Fase	Estructura cristalina	Parámetro de red [nm]	Formula
γ	Cubica centrada en la cara (fcc)	Depende del material base	-
γ'	fcc (L1 ₂)	0.3561 para Ni ₃ Al a 0.3568 para Ni ₃ (Al _{0.5} Ti _{0.5})	Ni ₃ Al Ni ₃ (Al, Ti)
η	Hexagonal compacta (hcp)(D0 ₂₄)	a ₀ = 0.5093 c ₀ = 0.8276	Ni ₃ Ti (no es soluble en otros elementos)
γ''	Tetragonal centrado en el cuerpo (D0 ₂₂)	a ₀ = 0.3624 c ₀ = 0.7406	Ni ₃ Nb
δ (Ni ₃ Nb)	Ortorrónica (Cu ₃ Ti)	a ₀ = 0.3624 – 0.5110 b ₀ = 0.4210 – 0.4251 c ₀ = 0.4300 – 0.4556	Ni ₃ Nb
MC	Cubica	a ₀ = 0.4300 – 0.4700	TiC, NbC HfC
M ₂₃ C ₆	Cubica (fcc)	a ₀ = 1.0500 – 1.0700	(Cr, Fe, W, Mo) ₂₃ C ₆
M ₆ C	Cubica (fcc)	a ₀ = 1.0850 – 1.1750	Fe ₃ Mo ₃ C Fe ₃ W ₃ C, Fe ₄ W ₂ C Fe ₃ Nb ₃ C, Nb ₃ Co ₃ C Ta ₃ Co ₃ C
M ₇ C ₃	Hexagonal	a ₀ = 1.3980 c ₀ = 0.4523	Cr ₇ C ₃
M ₃ B ₂	Tetragonal	a ₀ = 0.5600 – 0.6200 c ₀ = 0.3000 – 0.3300	Ta ₃ B ₂ , V ₃ B ₂ , Mo ₂ FeB ₂ Nb ₃ B ₂ (Mo, Ti, Cr, Ni, Fe ₂ B ₂)
MN	Cubica	a ₀ = 0.4240	(Ti, Nb, Zr) N (Ti, Nb, Zr) (C, N)
μ	Romboédrica	a ₀ = 0.4750 c ₀ = 2.5770	Co ₂ W ₆ (Fe, Co) ₇ (Mo, W) ₆
Laves	Hexagonal	a ₀ = 0.4750 – 0.4950 c ₀ = 0.7700 – 0.8150	Fe ₂ (Nb, Mo, Ta, Ti)
σ	Tetragonal	a ₀ = 0.8800 – 0.9100 c ₀ = 0.4500 – 0.4800	FeCr, FeCrMo CrFeMoNi CrCo, CrNiMo
M ₂ SC	Hexagonal	a ₀ = 0.3234 – 3.3860 c ₀ = 11.233 – 11.834	(Zr, Ti, Nb) ₂ SC

Los tamaños de grano en las superaleaciones son dependientes del proceso de manufactura empleado. El tamaño de grano ASTM 12 (como se observa en la Tabla 2.2), puede obtenerse en las superaleaciones base níquel en los discos de turbina de gas, mientras que en placas y forjas tienen tamaños de grano entre ASTM 4 y 6. En las superaleaciones en condición de colada presenta un tamaño de grano de ASTM 0 o mayores (como se observa en la Tabla 2.2), pero no presentan un buen control y son altamente variables. La Tabla 2.2 muestra cómo el número de tamaño de grano de ASTM se correlaciona con el tamaño de grano promedio [5, 27].

Tabla 2.2 Correlación de tamaño de grano de ASTM con el diámetro promedio del grano [27].

No. ASTM	Diámetro promedio [μm]	Tamaño relativo
-1	510	Muy grueso
0	360	
1	250	Grueso
2	180	
3	125	
4	90	Mediano
5	65	
6	45	
7	32	Fino
8	22	
9	16	
10	11	Muy fino
11	8.0	
12	5.6	
13	4.0	Ultra fino
14	2.8	
15	2.0	

2.3.1. *Matriz austenítica γ*

La fase γ (fcc) es la matriz ideal de las superaleaciones, permitiendo soportar condiciones extremas donde se presentan temperaturas elevadas:

- Presenta óptimas propiedades mecánicas (tensión, termofluencia, fatiga) porque tienen alta resistencia y múltiples sistemas de deslizamiento.
- La densidad de empaquetamiento de la estructura fcc es ideal para temperaturas relativamente elevadas, debido a la baja difusividad de los elementos de aleación.

- Amplia solubilidad de elementos secundarios que permiten la precipitación de compuestos intermetálicos [3, 27].

2.3.2. Fases secundarias γ' y γ''

Las fases secundarias son intermetálicos que presentan una forma A_3B . Principalmente, las fases intermetálicas que precipitan son gama prima γ' (FCC Ni_3Al , Ni_3Ti) y gama bi-prima γ'' (BCT Ni_3Nb); también están estrechamente relacionadas las fases η (HCP Ni_3Ti) y δ (ortorrómbica Ni_3Nb) [25, 27].

Gama prima γ' Ni_3 (Al, Ti)

El precipitado intermetálico γ' - $Ni_3(Al, Ti)$ es sin duda la fase de fortalecimiento más útil e importante en las superaleaciones. Su esfuerzo de cedencia incrementa con la temperatura hasta los 800 °C, y es la fase endurecedora en una amplia variedad de superaleaciones base níquel y níquel-hierro. En las superaleaciones base níquel-hierro es una fase metaestable y se transformará a η con el tiempo de servicio a temperaturas elevadas, lo que es un inconveniente para el uso del hierro como elemento base [3, 5].

El titanio y el aluminio son los principales elementos aleantes para promover la precipitación γ' en las superaleaciones. La coherencia entre la fase γ' y la matriz γ (FCC) se mantiene con una distorsión tetragonal [3, 5, 27]. En la Figura 2.2 se observa la morfología del precipitado γ' en diferentes aleaciones, la Figura 2.2(a) muestra carburos y partículas de fase γ' en una matriz austenítica γ . La Figura 2.2(b) presenta una aleación B-1900 base níquel donde se aprecia la fase γ' señalada con A, la sección B presenta perovskita $Ni_3(Al, Ti)$ C, la C son carburos dispersos y D la matriz γ con precipitados γ' . La Figura 2.2(c) micrografía que muestra la estructura que consiste de partículas redondeadas de γ' en una matriz γ [27].

Gama doble prima γ'' - Ni_3Nb

La precipitación γ'' - Ni_3Nb es una fase endurecedora, principalmente en la mayoría de las superaleaciones base níquel y níquel-hierro. La precipitación γ'' es coherente con una estructura cristalina de orden DO_{22} . Una de las principales desventajas de esta fase es su baja temperatura solvus, las aleaciones que endurecen mediante la precipitación de esta fase, tienen un rápido decremento en la resistencia a temperaturas por encima de 650 °C, debido a que la fase γ'' comienza a transformarse a la fase δ [3, 5, 27].

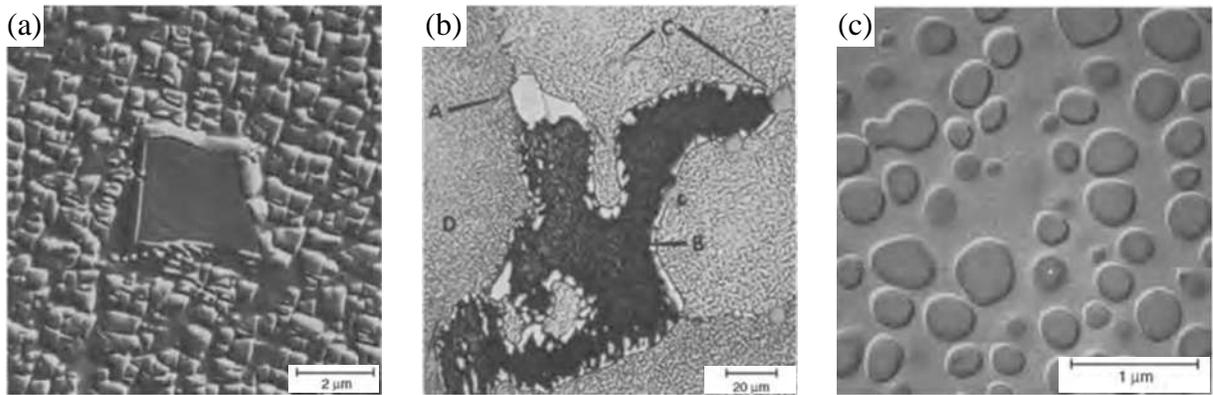


Figura 2.2 Morfologías de la fase γ' en diferentes aleaciones (a) B-1900 aleación base níquel en condición de colada. (b) In-100 aleación base níquel. (c) In-738 en condición de colada [27].

2.3.3. Carburos

La participación de los carburos en las superaleaciones es compleja; ya que pueden incrementar e incluso disminuir las propiedades de la aleación, depende de la locación, composición y forma. En las superaleaciones base cobalto y níquel-hierro, los precipitados se encuentran de manera intragranular. En general, los carburos proveen un efecto benéfico para la resistencia a la ruptura durante temperaturas elevadas si presentan la composición y morfología correcta. Las superaleaciones base cobalto se endurecen principalmente mediante la precipitación de carburos [3, 5, 27].

Los carburos primarios, MC (donde M puede ser Ta, Ti, Zr o W), se forma como partículas de bloques discretos o como fases eutécticas durante la solidificación después de la fundición y comúnmente presenta una estructura cristalina FCC [3, 27].

Los carburos secundarios M_7C_3 y $M_{23}C_6$ que son ricos en cromo, se forman principalmente en los límites de los granos y suelen aparecer como partículas irregulares, discontinuas, en bloques, aunque también se ha llegado a observar placas y figuras geométricas regulares. Los carburos M_6C precipitan en forma de bloques en los límites de grano y pueden formar estructuras Widmanstätten. En la Figura 2.3 se muestran ejemplos de distribuciones de carburos en varios sistemas de aleación, por ejemplo, en la Figura 2.3(a) se observa la distribución de carburos en una superaleación base cobalto. Mientras que en la Figura 2.3(b) presenta los carburos M_6C y $M_{23}C_6$ en forma de aguja que precipitaron en dislocaciones alrededor del carburo M_6C . La Figura 2.3(c) se observa una alta

densidad de dislocaciones propicia la precipitación del carburo $M_{23}C_6$ y en la Figura 2.3(d) se observan carburos M_6C (blanco) y $M_{23}C_6$ en límites de grano [3, 27].

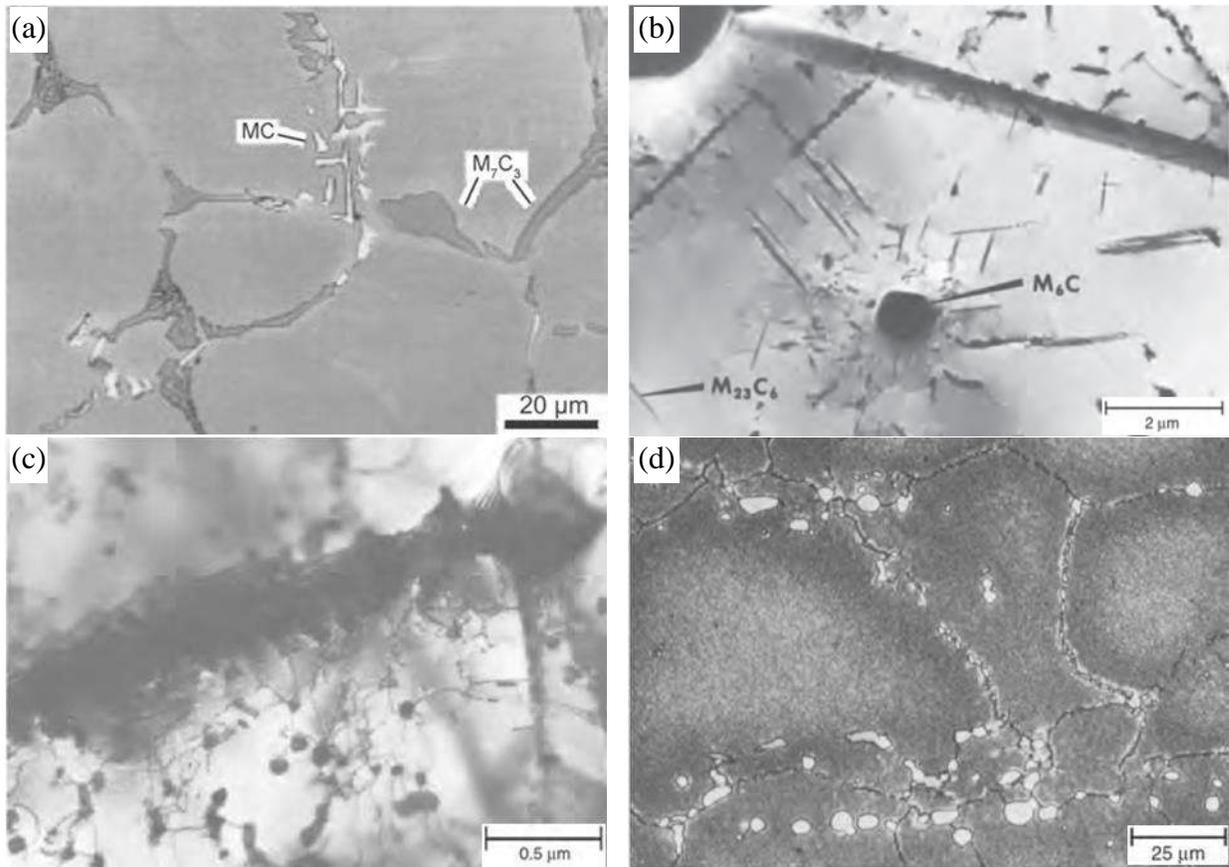


Figura 2.3 Ejemplos de carburos en superaleaciones base níquel y cobalto, (a) superaleación base cobalto en condiciones de colada, (b) Superaleación Hastelloy X, (c) Superaleación Hastelloy X y (d) Superaleación Rene 41 [27].

2.3.4. Fases topológicas compactas (TCP)

Las fases topológicas compactas (TCP, por sus siglas en inglés) no son deseables, se realiza un esfuerzo considerable para evitar los rangos de composición que causarían su precipitación durante el tratamiento térmico o tiempo de servicio. Las fases TCP observadas en las superaleaciones son las fases σ - A_xB_y , μ - A_xB_y y Laves- A_2B ; donde A puede ser Fe, Ni o Co, y B Nb, Mo, Ta o Cr. La formación de estas fases reduce la resistencia y ductilidad [27-29]. La fase tcp más perjudicial es la fase σ , caracterizada por su fragilidad y tendencia a formar placas o agujas, que actúan como sitios de nucleación y propagación de grietas [28, 30].

La formación de la fase σ se inicia en las regiones del núcleo dendrítico, ya que la composición es rica en los elementos que forman esta fase (Re, Cr, Mo, W, Co, Ni). La morfología de esta fase se presenta en forma de placas delgadas en la exposición de altas temperaturas, con un crecimiento longitudinal restringido por la nucleación de otras placas. En cristales simples la formación de dicha fase inicia en la región interdendrítica cerca de los carburos MC, como se muestra en la Figura 2.4, ya que esa zona se encuentra enriquecida de elementos micro segregados por efecto de los carburos [3, 5, 27].

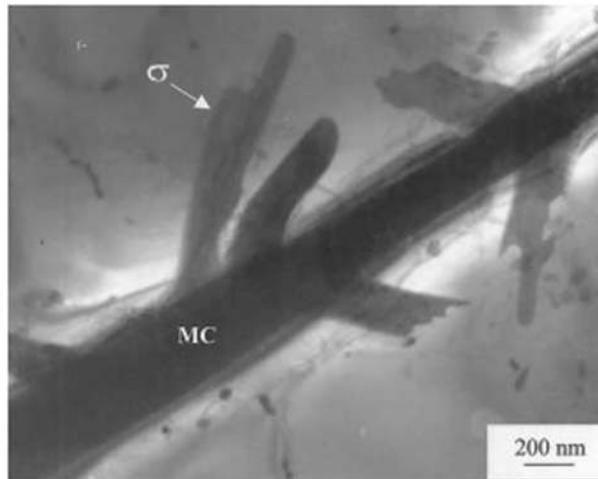


Figura 2.4 Formación de placas la fase σ adyacentes a los carburos interdendríticos MC en la aleación SX-RR2072 [27].

2.4. Elementos base y aleantes de las superaleaciones

El estudio de los elementos aleantes en las superaleaciones es extremadamente amplio, cubriendo la mayor parte de la tabla periódica. La adición de elementos en superaleaciones es elegida para modificar propiedades mecánicas, estabilidad de superficie o costos. Muchas propiedades como el esfuerzo de fluencia, dureza, ductilidad, vida a la fatiga de bajos ciclos y termofluencia pueden ser ajustados, a través de modificaciones en la composición y variaciones microestructurales [3, 27, 31].

El elemento base en las superaleaciones es determinante en las propiedades, y los tres elementos base de uso común son hierro, cobalto y níquel. La elección de dichos elementos como material base presenta implicaciones significativas para el rendimiento general, además estos elementos no

solo se utilizan como base, sino como adiciones de aleación en otros sistemas. Los elementos base se describen a continuación [3, 25, 27].

2.4.1. Hierro (Fe)

Debido a las pobres propiedades del hierro, no existen superaleaciones base hierro. En su lugar, se agrega níquel a la matriz de hierro para formar superaleaciones base níquel-hierro. La razón principal para emplear el hierro en las superaleaciones es su bajo costo en comparación con el cobalto y níquel [5, 27].

2.4.2. Cobalto (Co)

La matriz base cobalto tiene propiedades intermedias entre los de base níquel-hierro y níquel. De los tres elementos base, el cobalto presenta una temperatura de fusión elevada y, por lo tanto, se desempeña mejor que las otras superaleaciones con menores elementos aleantes en aplicaciones que no se necesita una resistencia elevada. Es por eso que se utiliza en los álabes de turbinas y otros componentes de baja carga. La desventaja de las superaleaciones base cobalto son los costos elevados [3, 27].

2.4.3. Níquel (Ni)

El níquel presenta buena solubilidad para elementos secundarios que endurecen directamente a través de endurecimiento por solución sólida o mediante la formación de precipitados. Las superaleaciones base níquel se emplean en los entornos más exigentes de los motores de turbinas de gas. Es empleado en las superaleaciones base níquel-hierro y cobalto como un estabilizador de la matriz FCC. En las superaleaciones base níquel permite la formación de precipitados γ' y γ'' [5, 27].

2.5. Superaleaciones base cobalto

El cobalto es útil en aplicaciones que requieren propiedades magnéticas, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y resistencia a temperaturas elevadas. Es empleado en superaleaciones y revestimientos en herramientas de corte, algunas aleaciones de cobalto son biocompatibles por lo que se usa en implantes ortopédicos. El cobalto es un elemento alotrópico, presentando una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP) a temperaturas menores a 417°C.

Entre 417 y 1493°C (punto de fusión) presenta una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC) [3, 31, 32].

2.5.1. Propiedades y aplicaciones

Entre los años 30's y 40's, se desarrollaron las superaleaciones base cobalto, para aplicaciones donde la resistencia a temperaturas elevadas y a la corrosión es indispensable, en laboratorios Austenales y la División de Carbones de la Unión de Haynes Stellite de Union Carbide [26, 27].

Las superaleaciones base cobalto son aquellas que tienen como elemento principal al cobalto, conteniendo elementos aleantes adicionales provocando mejora en sus propiedades. Algunas propiedades de estas superaleaciones surgen de la naturaleza cristalográfica del cobalto, endurecimiento por solución sólida y formación de carburos [3, 33]

Este tipo de superaleaciones no presentan fase de endurecimiento secundario como γ' . Sin embargo, están formadas por una matriz de cobalto que es austenítica, es decir, los elementos adicionados entran en solución sólida en la matriz FCC y contribuyen al reforzamiento a través de los efectos de endurecimiento por solución sólida [34]. El cobalto genera una inestabilidad en la estructura cristalina fcc de la matriz, debido al hecho de que el cobalto como elemento, si es enfriado extremadamente lento, se transforma de una estructura hcp a 417 °C [27, 34].

Para estabilizar la estructura fcc a temperatura ambiente en este tipo de aleaciones es necesario contener un contenido igual o mayor al 10 % de peso en níquel. El contenido de carbón en este tipo de superaleaciones se encuentra en un rango de 1 a 3 % en peso, el bajo contenido de carbón los hace perfectos para la resistencia a temperaturas elevadas y corrosión. Dependiendo de la composición y del tratamiento térmico se forman carburos del tipo $M_{23}C_6$, MC y M_6C . La adición de elementos como W, Mo y Ta son esenciales para el endurecimiento por solución sólida. Mientras que el contenido de Cr es generalmente alto y provee resistencia a la oxidación y corrosión [3, 26, 27].

La resistencia mecánica de las superaleaciones base cobalto es inferior al base níquel, pero mantienen su resistencia a temperaturas muy elevadas. Su resistencia en estas condiciones se debe principalmente a la distribución de los carburos mencionados anteriormente, que tienden a precipitar en los límites de grano de la matriz austenítica [3, 34].

Durante muchos años, las aleaciones base cobalto fundidas han sido usadas por la industria de turbinas de gas por su resistencia a altas temperaturas; empleada generalmente para piezas de forma

compleja como paletas y boquillas de primera y segunda etapa en motores de turbinas de gas. Las superaleaciones base cobalto desempeñan un papel importante, en virtud de su excelente resistencia a la sulfuración, corrosión en caliente y resistencia a temperaturas superiores a las que se disuelven los precipitados γ' y γ'' . Aunque estas superaleaciones son resistentes al desgaste y poseen resistencia a la corrosión acuosa, están limitadas por la precipitación de carburos en los límites de grano, la falta de elementos vitales en la matriz y la segregación química en la microestructura. Por lo cual, las adiciones de Mo en estas superaleaciones imparten mayor grado de resistencia a una variedad de medios corrosivos húmedos [3, 25].

2.5.2. Composición química

El tipo y cantidad de elementos aleantes es dependiente de la aplicación, lo cual determina la familia y mecanismo de endurecimiento. En general, las superaleaciones base cobalto presentan un gran contenido de Cr promoviendo el endurecimiento por solución sólida, permitiendo su empleo en aplicaciones susceptibles a corrosión y requerimiento de altos esfuerzos debidos la formación de carburos $M_{23}C_6$ y M_6C [3, 27]. Adiciones de Ti promueve el endurecimiento por precipitación en menor grado en las superaleaciones base cobalto. El Ni es esencial en las superaleaciones base cobalto y níquel-hierro, ya que es empleado para estabilizar la matriz γ (fcc) sin rango de temperatura de servicio. Los rangos de la adición de elementos aleantes en una superaleación base cobalto se encuentran en la Tabla 2.3. El efecto que produce la adición de ciertos elementos en las superaleaciones base cobalto se describen en la Tabla 2.4 [3, 27].

Tabla 2.3 Rangos de composición de elementos aleantes en una superaleación base cobalto [27].

Elemento	Cobalto	
	Procesado	Colada
Cr	18 - 30 (22)	3 - 30 (22)
Al, Ti	0 - 3.5 (0.8)	0 - 4.3 (0.1)
Mo, W, Re, Ru	0 - 15 (6)	0 - 27 (9)
Nb, Ta	0 - 7.5 (1.7)	0 - 9 (2.1)
Fe	0 - 21 (5)	0 - 4 (1)
Co	22 - 64 (43)	36 - 68 (58)
Ni	0 - 43 (18)	0 - 28 (10)
C	0.05 - 1.0 (0.2)	0.1 - 1.0 (0.4)
B, Zr	0 - 1.5 (0.2)	0 - 2.0 (0.2)

*El contenido promedio está indicado entre paréntesis.

Tabla 2.4 Efecto de los elementos de aleación en las superaleaciones base cobalto [27].

Elemento	Efecto
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitación de $M_{23}C_6$ y M_7C_3 • Mejora la corrosión y resistencia a la oxidación
Al	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora resistencia a la oxidación • Promueve la formación de β-CoAl
Ti	<ul style="list-style-type: none"> • Precipitación de TiC • Formación del intermetálico Co_3Ti • Formación de Ni_3Ti
Mo	<ul style="list-style-type: none"> • Endurecimiento por solución sólida • Formación del intermetálico Co_3Mo
W	<ul style="list-style-type: none"> • Formación del intermetálico Co_3W
Ta	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de M_6C y MC • Formación del intermetálico Co_2Ta
Nb	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de M_6C y MC • Formación del intermetálico Co_2Nb
Fe	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora su manufactura
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilizador de matriz fcc • Decrece la resistencia a la corrosión
C	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de carburos • Decrece la ductilidad
B	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora la resistencia a la termofluencia y ductilidad
Zr	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de carburos • Mejora la resistencia a la termofluencia y ductilidad

El efecto de los elementos como aleantes se describen ampliamente a continuación:

Cromo (Cr)

El Cr se encuentra presente como elemento aleante en la mayoría de las superaleaciones, afecta a las propiedades mecánicas y a la resistencia ambiental (corrosión y oxidación). Con respecto a la resistencia ambiental, el primer efecto del cromo es que permite una reducción de contenido de Al en la aleación ayudando a la formación de alúmina superficial a concentraciones bajas de Al. El Cr también ayuda a la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3) que ayuda durante el ataque de corrosión [3, 5, 27]. Con respecto a las propiedades mecánicas, el papel más importante del cromo es participar en la formación gradual de carburos secundarios (M_6C y $M_{23}C_6$) a temperaturas elevadas a partir de carburos primarios (MC y M_6C). Siendo los carburos secundarios la principal fase endurecedora en las superaleaciones base cobalto [27].

Aproximadamente de 25 a 40 por ciento en peso de cromo es requerido para una buena resistencia a la corrosión en un rango de temperatura entre 670 a 750 °C; de un 15 a 20 por ciento en peso se requiere para una adecuada protección contra la corrosión entre un rango de temperaturas

de 800 a 950 °C [5, 27]. En la Figura 2.5 se aprecia de manera esquemática las fases secundarias propiciadas por las adiciones de Cr.

Aluminio (Al)

Es un elemento importante para mejorar las propiedades mecánicas y resistencia ambiental, pero al encontrarse en exceso, este elemento decrece la ductilidad del material. La adición de aluminio ayuda a propiciar la formación del precipitado γ' , aunque elementos como Nb, Ta y Ti pueden sustituirlo. Altos contenidos de aluminio deterioran la fase γ' propiciando su transformación a la fase η [26, 27].

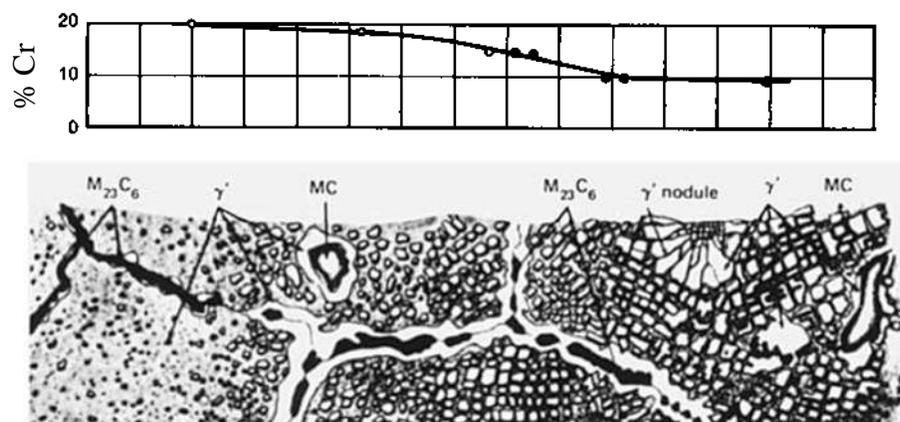


Figura 2.5 Descripción cualitativa de la microestructura y del contenido de cromo de las superaleaciones base níquel [3].

Titanio (Ti)

El Ti propicia la formación de precipitados γ' , es más efectivo que el Al al elevar la temperatura solvus y el parámetro de red de dicha fase. La adición de Ti en las superaleaciones base cobalto propician una precipitación coherente fcc de $(Co, Ni)_3Ti$, análoga a γ' [27].

Molibdeno (Mo)

El efecto principal del Mo es incrementar la resistencia de la matriz γ . El Mo se presenta en solución sólida en la matriz incrementando el parámetro de red, influyendo así en el desajuste de la red entre matriz γ y la precipitación γ' . El efecto en las propiedades mecánicas no limita la resistencia a la tensión, en cambio la resistencia a la termofluencia decae al exceder la adición de molibdeno ($Mo > 15\%$ en peso) [26, 27].

Niobio (Nb)

El Nb toma parte en el mecanismo de endurecimiento por solución sólida. Específicamente, se encuentra presente en dos tipos de fases endurecedoras, en carburos primarios (MC y M_6C) y γ'' . Es formador de carburos fuertes, ya que al contener niobio son fundamentales para producir una alta resistencia a la termofluencia. Además, retarda la transformación de carburos primarios a secundarios, e impide la formación de carburos $M_{23}C_6$ en los límites de grano a temperaturas elevadas [5, 27].

Boro (B)

El B se implementa para aumentar la resistencia a la termofluencia y al trabajado en caliente de las superaleaciones. Presenta una solubilidad máxima en Ni del 0.2 por ciento en peso, cuando presenta porcentajes más altos promueven la formación del intermetálico Ni_3B . Además de causar la formación de boruros frágiles que pueden actuar como sitios iniciadores de grietas [3, 26].

El B es un refinador de grano, se especula que la segregación del B en los límites de grano retrasa el crecimiento del grano, permitiendo más tiempo para que nuevos granos se nucleen. Otro efecto benéfico es la reducción de la aglomeración de carburos $M_{23}C_6$, mejorando la ductilidad. También puede reducir la solubilidad del carbono en los límites de grano, aumentando los carburos en los límites de grano mientras impide la formación de capas gruesas de carburos [5, 27].

Circonio (Zr)

Mejora significativamente las propiedades de termofluencia en las superaleaciones, aunque cuando se emplea junto con el B se ha reportado que el Zr desempeña un papel para eliminar o disminuir la presencia de algunos sulfuros. El Zr tiende a segregarse en los límites de grano, donde cantidades mínimas inhibe la aglomeración de carburos $M_{23}C_6$, por lo tanto, reduce el riesgo de formar micro grietas [27].

2.5.3. Procesos de fabricación

Para el proceso de fabricación de las superaleaciones base cobalto generalmente no es necesario de un proceso sofisticado de vacío para la fundición. Comúnmente se emplea una fundición por inducción de aire (AIM, por sus siglas en inglés), también se ha reportado el uso de fundición por inducción al vacío (VIM, por sus siglas en inglés). Siendo este el proceso primario de fundición para preparar la aleación deseada, seguido de dos procesos secundarios, refundición por electroescoria (ERS, por sus siglas en inglés) para eliminar inclusiones que contienen oxígeno y

refundición por arco al vacío (VAR, por sus siglas en inglés) para reducir la segregación de la composición que se produce durante la solidificación. Posteriormente, se realiza un tratamiento termomecánico controlando la temperatura y deformación durante el proceso para alcanzar propiedades específicas deseadas [25, 31].

2.5.4. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos son empleados para diversos objetivos, dependiendo del tipo de material se emplean diferentes condiciones. En el caso de las superaleaciones los tratamientos térmicos tienen tres principales propósitos:

- Homogenizar la aleación (tratamiento térmico de homogenización)
- Disolver el precipitado en aleaciones endurecidas por precipitación (tratamiento térmico de solución)
- Precipitar fases secundarias de forma controlada (tratamiento térmico de envejecido o precipitación)

Los tratamientos de endurecimiento por precipitación son variados, tienen múltiples ciclos de envejecimiento para optimizar propiedades para diferentes aplicaciones. Otras funciones de los tratamientos incluidos son el relevado de esfuerzos, crecimiento de grano y modificaciones de superficie [25, 27, 32].

En el tratamiento de homogenizado, la aleación se calienta a una temperatura elevada para aumentar la difusión en estado sólido y lograr una distribución más uniforme de los elementos; la segregación en superaleaciones fundidas puede ser bastante notable. En superaleaciones procesadas endurecidas por solución sólida, la etapa es denominada recocido, siendo el objetivo principal es conseguir una recristalización completa para lograr suavizar la aleación para su manufactura o procesos de modelado [27, 32].

El tratamiento térmico de homogenización tiene como objetivo la difusión del soluto en estado sólido en la matriz de la aleación; y así lograr una distribución más uniforme de los elementos de soluto. Es un tratamiento muy empleado en las superaleaciones en condiciones de colada para disminuir la segregación de elementos de soluto, los cuales pueden llevar a la formación de fases tcp. Las aleaciones endurecidas por solución sólida, es un tratamiento térmico cuyo objetivo principal es producir una recristalización completa para lograr una máxima suavidad para forjado u otros procesos de modelado [27, 34].

En el envejecido, o endurecimiento por precipitación, los elementos saturados durante el tratamiento de solución son precipitados en tipo y morfología favorable. Este proceso de precipitación controlada suele ser un proceso de varios pasos que tienen lugar a diferentes temperaturas, las fases γ' y γ'' precipitan de esta manera; también pueden formarse carburos secundarios en un rango de 730 a 1040 °C [25, 34].

2.6. Creep (termofluencia)

La deformación plástica lenta y continua de un material durante un periodo de tiempo bajo condiciones de esfuerzo y temperatura constante es conocida como *Creep* (en inglés) o *Termofluencia*. El fenómeno de creep puede ocurrir a diferentes temperaturas, ya que depende de la temperatura de fusión (T_m) del material. Frecuentemente es reportado en literatura y algunos autores que el fenómeno de creep puede ocurrir a partir del 40 y 50 % de la T_m , temperaturas donde es más notorio la difusión que es parte importante del fenómeno de creep [35, 36].

Las pruebas de creep se realizan aplicando un esfuerzo y temperatura constante, para medir así la deformación del espécimen en función del tiempo. La Figura 2.6 muestra una curva típica de creep, la cual está compuesta por tres etapas.

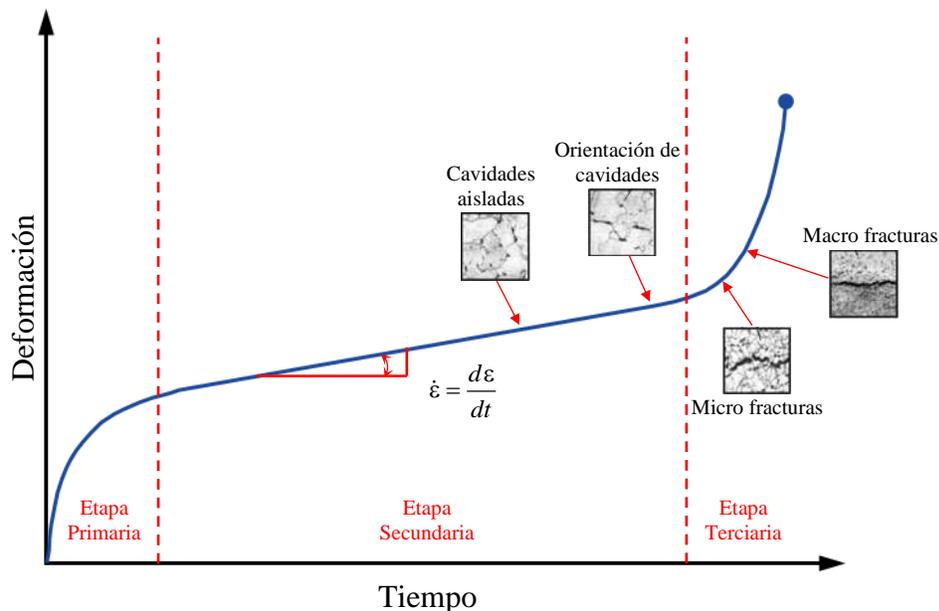


Figura 2.6 Representación esquemática de una curva característica de creep [37].

En la primera etapa, llamada *etapa primaria* la deformación del material incrementa con el tiempo, mientras que el *creep rate* ($\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$) o *tasa de creep* disminuye debido al endurecimiento por deformación del material como se aprecia en la Figura 2.7. La segunda etapa, llamada *etapa secundaria* o *estado estable*, se caracteriza por presentar una deformación casi lineal con el tiempo, presentando un *creep rate* o *tasa de creep* constante debido a un equilibrio entre el endurecimiento por deformación y recuperación dinámica en el material. Es la etapa más importante, ya que es donde se manifiestan los diferentes mecanismos de creep. En la tercera etapa, conocida como *etapa terciaria*, la deformación incrementa con el tiempo y en consecuencia el creep rate también, atribuido principalmente a la formación de micro y macro grietas que conducen a la fractura del espécimen [22, 35, 36].

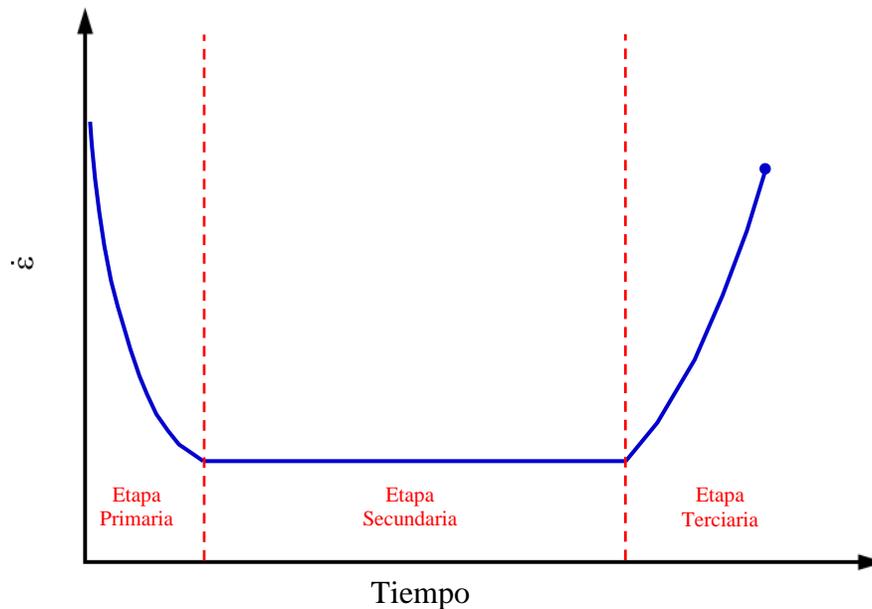


Figura 2.7 Representación esquemática de una curva de creep en función de la tasa de creep o creep rate [35].

La forma y extensión de las tres etapas de creep son dependientes de las condiciones de esfuerzo y temperatura aplicados en el ensayo, como se muestra en la Figura 2.8. Se observa que con el incremento del esfuerzo y temperatura el tiempo de ruptura y la extensión de la etapa secundaria usualmente decrecen, sin embargo, la deformación total del espécimen incrementa [35].

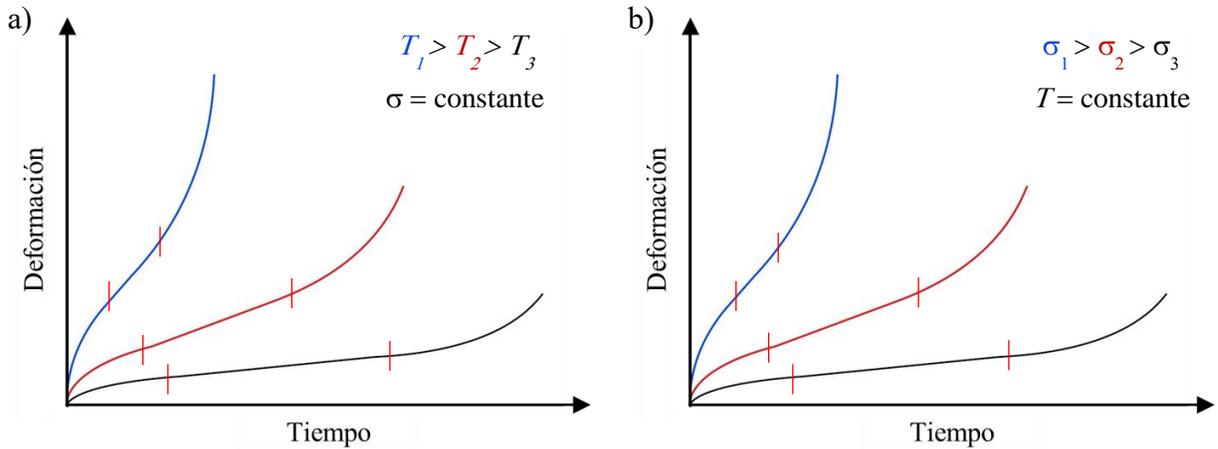


Figura 2.8 Representación esquemática del efecto del esfuerzo y temperatura en las etapas del creep [35].

2.6.1. Mecanismos responsables del fenómeno de creep

Existen diferentes mecanismos de deformación presentes a elevadas temperaturas, los cuales dependen de las condiciones (esfuerzo y temperatura) a las que se encuentre sometido el espécimen de creep. Los mecanismos representativos que pueden presentarse dependen de la temperatura homologa (T_h), esta temperatura se define como:

$$T_h = \frac{T}{T_m} \quad (1)$$

Donde T es la temperatura aplicada y T_m la temperatura de fusión del material. A partir del cálculo de la temperatura homologa se puede predecir el mecanismo que rige el proceso de creep. Dos mecanismos importantes de difusión se consideran durante una prueba de creep donde la $T_h \sim 0.7 - 1$, dichos mecanismos que se pueden presentar son los propuestos por Nabarro-Henring, Cobble y la ley de potencia de creep [22, 35, 38], que se describen a continuación.

Nabarro-Henring

Propusieron un mecanismo donde se involucra la difusión de vacancias dentro del grano. El movimiento de vacancias propicia una deformación en la longitud del grano en dirección al esfuerzo aplicado, el movimiento de vacancias se da a través del grano desde la parte superior e

inferior del grano hacia los límites de grano paralelos a la fuerza aplicada como se muestra en el esquema de la Figura 2.9 [35, 38].

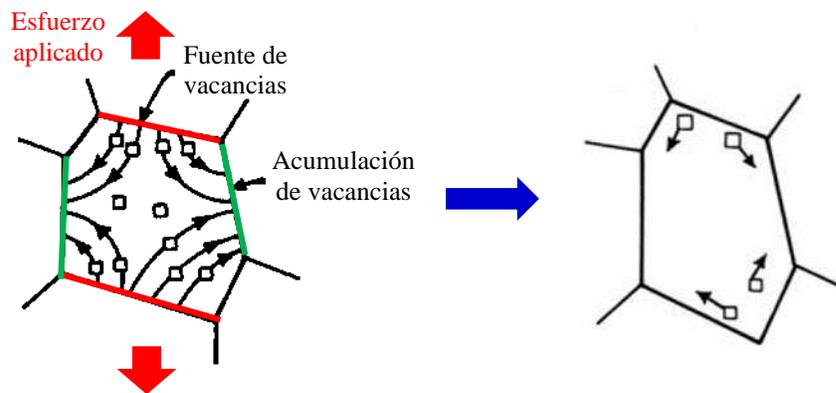


Figura 2.9 Esquema del mecanismo propuesto por Nabarro-Henrring [38].

Cobble

Propuso un segundo mecanismo que explica la difusión durante el fenómeno de creep. Está basado en la difusión en los límites de grano en lugar de que se dé dentro del grano, como resultado de la difusión se presenta el deslizamiento de los límites de grano, como se aprecia en el esquema de la Figura 2.10 [35, 38]

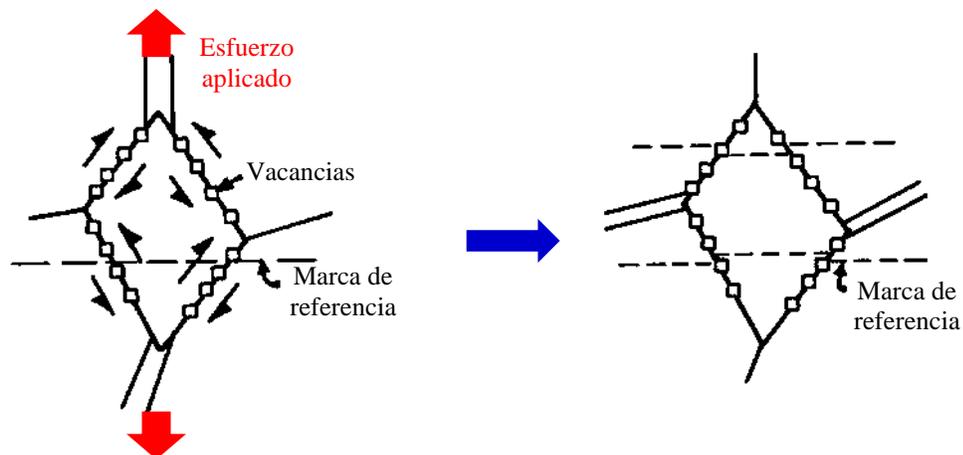


Figura 2.10 Representación esquemática del mecanismo propuesto por Cobble [38].

Mientras que en un rango de valores donde $T_h \sim 0.5 - 0.6$ el mecanismo que puede presentarse es mediante deslizamiento de dislocaciones y difusión de vacancias:

Ley de potencia de creep (The power-law creep)

La ley de potencia de creep, conocida también como *The power-law creep* en inglés, explica la deformación debido al movimiento de dislocaciones, el cual es representado en forma esquemática en la Figura 2.11. En temperaturas elevadas se presenta un mayor número de sistemas de deslizamiento activado, provocando con ello múltiples deslizamientos de dislocaciones; además, altas temperaturas les permiten a las dislocaciones moverse fuera de su plano de deslizamiento, realizando movimientos de subida (climb). En los límites de grano se produce preferentemente el apilamiento de dislocaciones, siendo un obstáculo para su deslizamiento y provocando a su vez la aparición de cavidades que conducen a la fractura [22, 35, 38].

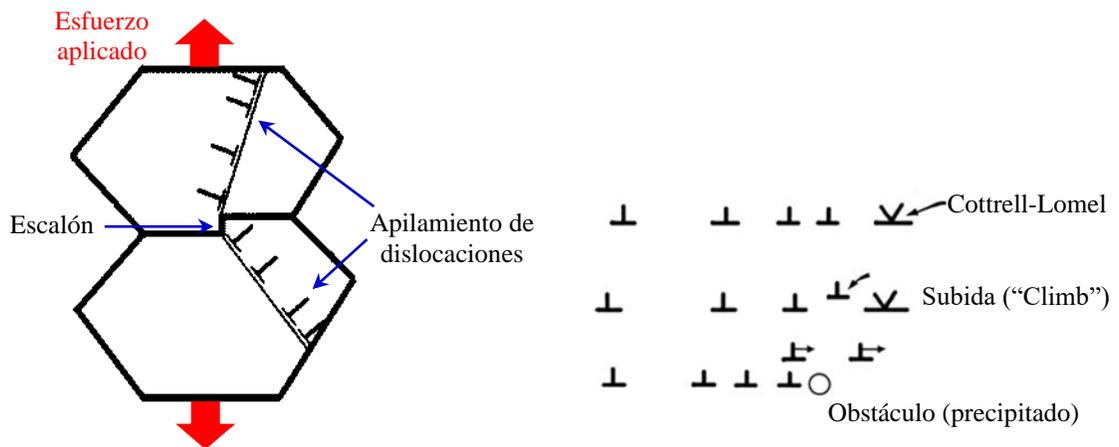


Figura 2.11 Mecanismo propuesto por la ley de poder de creep [38].

Todos los mecanismos antes descritos obedecen la ecuación constitutiva de creep donde se relaciona el esfuerzo y temperatura aplicado con el estado estable del creep rate.

2.7. Estado del arte

2.7.1. Fases secundarias y efectos en las propiedades mecánicas

La microestructura de las superaleaciones puede evolucionar durante el servicio a altas temperaturas desde las fases, sus fracciones de volumen y su morfología, presentes a temperatura ambiente generalmente difieren de aquellas que son estables a altas temperaturas. Lo cual propicio

la investigación de dichos cambios que provocan variaciones en las propiedades de las superaleaciones.

En muchos estudios de investigación ha sido reportado la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$, la fase η y μ en las aleaciones de un sistema Co-Cr-W-Ni, los cuales deterioran las propiedades mecánicas de las aleaciones, en especial la ductilidad cuando se encuentran a elevadas temperaturas, como lo reportan Ueki y col. [39] y Teague y col. [40].

En las nuevas generaciones de superaleaciones base cobalto la adición de niobio es usualmente empleada para elevar las propiedades mecánicas, ya que refina la microestructura y mejora el comportamiento mecánico; como lo reporta Zafarghandi y col. [20], la adición de niobio incrementa el esfuerzo y deformación en una superaleación base cobalto de sistema Co-Cr-W-Ni, esto lo atribuyen a la formación estable de los carburos $M_{23}C_6$ y M_6C a temperaturas menores de 1000°C y mayores de 1050°C , respectivamente; además de la precipitación de carburos de NbC a temperaturas elevadas, los cuales, además, contribuyen a una mayor elongación de la aleación, como se aprecia en la Figura 2.12 ensayos de tensión a las aleaciones con y sin adiciones de niobio a diferentes temperaturas. La Figura 2.12(a) muestra las propiedades mecánicas de la aleación sin adiciones de niobio, mientras que la Figura 2.12(b) se observa el incremento de las propiedades mecánicas tanto en el esfuerzo y la deformación.

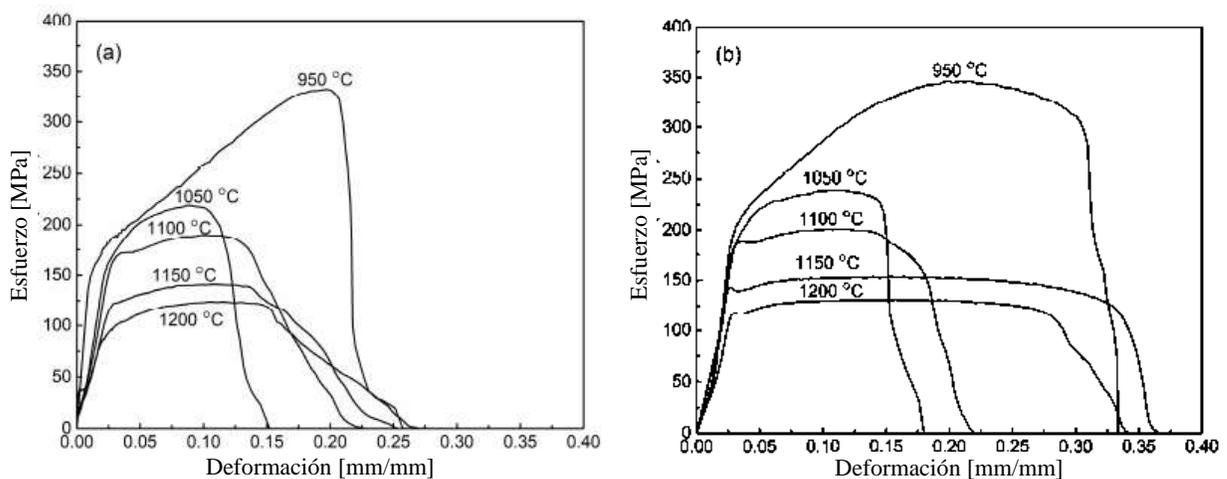


Figura 2.12 Curvas esfuerzo-deformación de (a) aleación base y (b) aleación con adiciones de Nb [20].

En aleaciones de cobalto coladas, un contenido de carbono en el rango de 0.25 a 1% en peso causa el fortalecimiento del carburo además del endurecimiento de la solución sólida en la matriz.

La red de carburo formada durante la solidificación es bastante estable y es esencial para una resistencia a la temperatura elevada. La destrucción de la red de carburo por trabajo en caliente, en la aleación X-40 y MARM 509, por ejemplo, aumenta el esfuerzo a tensión a temperaturas intermedias, pero disminuye la resistencia a la termofluencia a temperaturas elevadas [2].

Zangeneh y col. [41], investigaron el efecto de la exposición térmica a largo plazo, durante el servicio de una boquilla de una turbina de gas, en la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación Co-Cr-W. Reportaron que los carburos $M_{23}C_6$ podrían precipitar directamente de la matriz, pero también como resultado de las reacciones de degeneración de los carburos primarios. Demostraron que los carburos secundarios $M_{23}C_6$ depende principalmente de las temperaturas de operación. A temperatura de 800°C , los carburos irregulares gruesos de $M_{23}C_6$ precipitan en los límites de los granos y el interior de los granos, a través de la transformación de $M_6C \rightarrow M_{23}C_6$. Ha sido reportado que los carburos M_7C_3 es una fase metaestable y se descompone fácilmente en carburos M_6C o $M_{23}C_6$ a elevadas temperaturas. Thibault y col. [42], observaron la transformación $M_7C_3 \rightarrow M_6C$ in situ durante el envejecido a 850°C en una aleación base cobalto resistente al desgaste. Por otra parte, Lane y col. [43], demostraron la transformación $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ en una aleación Co-Cr-Mo durante un envejecido a 870°C .

Gui y col. [44], estudiaron la transformación in situ de $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, encontrando que el carburo $M_{23}C_6$ nuclea en la interfaz M_7C_3 /matriz debido a la relación coherente entre el carburo $M_{23}C_6$ y la matriz, creciendo hacia el carburo M_7C_3 . Además, reportaron que el carburo primario MC se degrada y libera una gran cantidad de titanio y tungsteno a temperatura elevada, y por lo tanto el carburo de MC residual queda enriquecido en tántalo y zirconio, por lo que se vuelve más estable a alta temperatura. El comportamiento de degradación, degradándose a 1140°C y se disuelve en la matriz parcialmente a 1180°C .

2.7.2. Efecto del B y Zr

Las investigaciones sobre el uso de pequeñas adiciones de boro y zirconio han reportado que son benéficas en algunas propiedades mecánicas de las superaleaciones, se ha observado que mejoran la resistencia a la termofluencia, además previenen la formación de cavidades, micro grietas en el límite de grano y aumentos en la resistencia a la ruptura y ductilidad [7, 8].

Los elementos como boro, carbono, zirconio y hafnio se adicionan a las superaleaciones para fortalecer el límite de grano, retardando relativamente el movimiento entre granos. Siendo característico la segregación de estos en el límite de grano. Al fortalecer los límites de grano se aumenta la resistencia a la termofluencia, además las adiciones de estos elementos evitan la aglomeración de carburos $M_{23}C_6$ en límites de grano y previenen micro agrietamiento intergranular [45]. Los carburos y boruros, en las superaleaciones tienen propiedades físicas similares, pero es diferente la forma de difusión del boro y carbono. Thuvander y col. [46], estudiaron una superaleación base níquel 690, de sistema Ni-Cr-Fe; reportaron un enriquecimiento de boro en límites de grano después de un recocido, en conjunto con una distribución de carbono en el material. Después de ser tratado térmicamente a 700 °C, observaron la formación de boruros y carburos en límites de grano.

El fenómeno de agrietamiento en caliente (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 y zirconio son elementos que fortalecen los límites de grano y ayuda a reducir el agrietamiento en caliente [47]. Llamado también 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. El agrietamiento en caliente depende de los cambios en la fracción del líquido interdendrítico, resultado de los altos esfuerzos que se producen en el proceso de solidificación. Los factores más importantes que influyen en el agrietamiento en caliente son la temperatura de colada, velocidad de enfriamiento, la rigidez del molde y la composición química de la aleación. El Zr y el B son elementos que segregan en el líquido interdendrítico durante la solidificación [48, 49].

El efecto de la composición química en el agrietamiento en caliente puede ser muy complicado. Zhang y col. [50], estudiaron y concluyeron que las variaciones de los contenidos de titanio y tántalo afectan la tendencia al agrietamiento en caliente en la superaleación IN792 a través de una variación cerca del intervalo de solidificación y el eutéctico γ/γ' . Zhang y col. [51], investigaron el efecto del contenido de Zr y B en la formación de la fase eutéctica y su influencia del agrietamiento en caliente en la aleación IN792.

Shinagawa y col. [17], encontraron que la adición de boro mejora en gran medida la resistencia del rendimiento de las superaleaciones de base cobalto a través de una mayor ductilidad de límites de grano, aunque en este caso no se reportaron boruros en los límites de grano. El fortalecimiento

de los límites de grano en esta situación se atribuyó a la segregación local de boro en el límite de grano, análoga a los resultados en superaleaciones basadas en Ni policristalino [52-54]. La Figura 2.13 muestra las curvas de esfuerzo-deformación a temperatura ambiente para las aleaciones base cobalto libres de boro y dopadas con boro. La deformación aumenta de 4.7% a 12.3% con la adición de boro, la resistencia a la tensión alcanza 946 MPa.

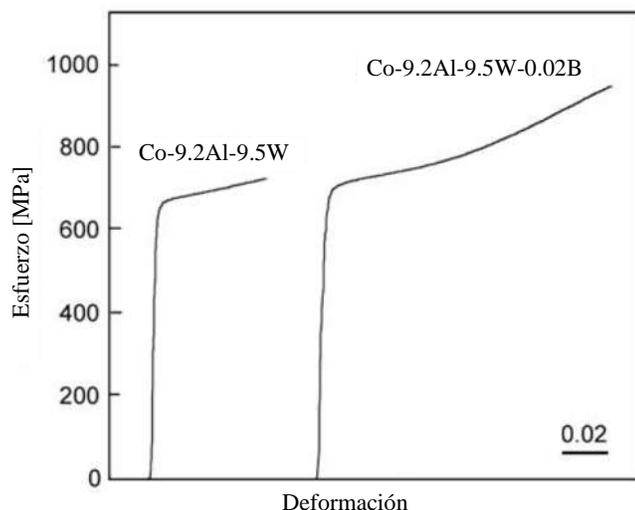


Figura 2.13 Curvas esfuerzo-deformación aleación base cobalto a) sin boro y b) con boro [17]

Por otra parte, Bocchini y col. [55], estudiaron la concentración de boro y zirconio en los límites de grano en una superaleación base cobalto de sistema ternario, Co-9.5Al-7.5W. Observaron que las adiciones de zirconio y boro tienen una influencia positiva para las propiedades de termofluencia de la aleación; la segregación de boro, y zirconio en los límites de granos forman boruros de zirconio en lugar de boruros de tungsteno, lo que disminuye la segregación de tungsteno en los límites de grano.

Kolb y col. [16], exploraron en detalle el papel que juega el contenido de boro en una aleación ternaria Co-9Al-9W, reportando que las diferentes concentraciones de boro influyen en la microestructura y propiedades mecánicas. Pequeños incrementos de boro (<0.005% atómico) no permite la formación boruros en los límites de grano. Al contrario, al aumentar el contenido a 0.04% atómico favorece la formación de boruros de tungsteno. El boro no solo se segrega en los límites de grano, también está presente en el interior del grano, pero se divide únicamente en la fase γ' . El aumento significativo de esfuerzo lo atribuyen a una mayor resistencia del límite de grano debido a la segregación de boro.

2.7.3. Creep

Los tres parámetros importantes que mejoran resistencia a la termofluencia de los metales son bajos difusividad, baja energía por falla de apilamiento y alto módulo de elasticidad, por lo cual, la necesidad de tener un mejor rendimiento en las superaleaciones mediante adiciones de elementos y tratamientos térmicos ha sido muy importante.

La reducción de la resistencia a la termofluencia puede deberse a la presencia de morfología de complicadas formas de partículas como paletas y formas interdendríticas de carburos primarios base carbón, cromo, tungsteno y cobalto [56].

Sklenicka y col. [6], desarrollaron dos superaleaciones base cobalto con alto contenido de cromo endurecidas con adiciones de niobio y tántalo para una fundición de discos giratorios, por lo cual, estudiaron el proceso de degradación del material por medio de pruebas de termofluencia a temperaturas de 900 a 1000°C sometidas a esfuerzos entre 40 y 80 MPa; emplearon un sistema de aleación Co-Cr-Ni. En este estudio examinaron las relaciones entre el tipo, distribución y morfología de carburos. Encontraron que la superaleación con las adiciones de niobio mostro una mayor duración en la vida útil de resistencia a la termofluencia en comparación a la que contenía tántalo, como se muestra en la Figura 2.14; observaron que las muestras fracturadas con contenidos de niobio se dieron de manera homogénea debido a la ruptura de carburos $M_{23}C_6$ predominantemente en la interfaz carburo-matriz. Mostrando una fractura frágil por la propagación rápida de una de las grietas iniciada por el daño acumulado de la termofluencia.

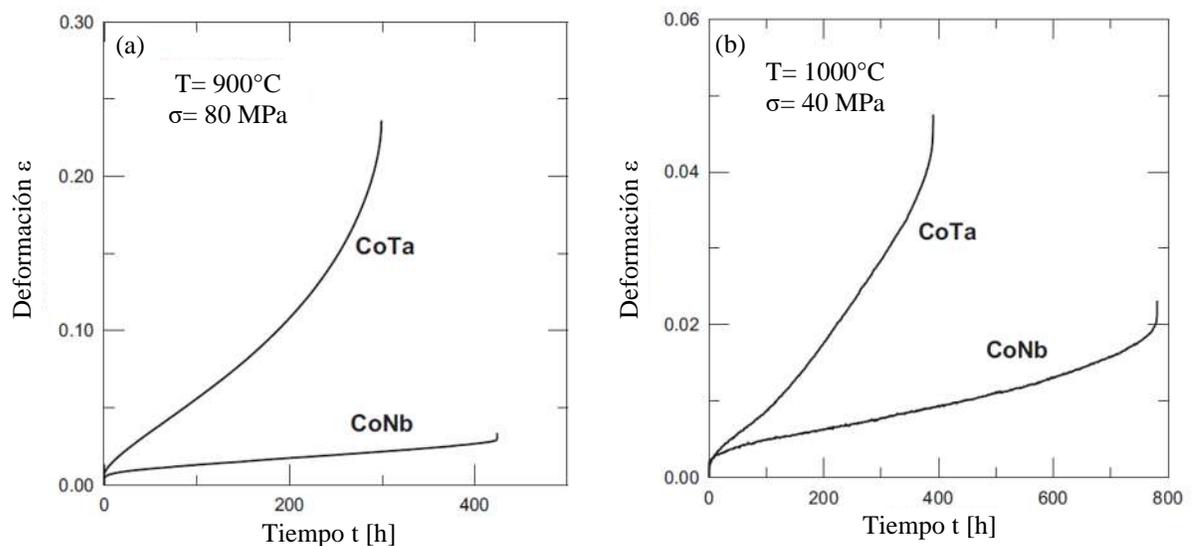


Figura 2.14 Curvas de termofluencia, deformación ϵ vs. tiempo t , de superaleaciones base cobalto bajo mismas condiciones de carga: a) 900°C y b) 1000°C [6].

Por el contrario, observaron que en la superaleación con adiciones de tántalo presento una fractura transgranular dúctil debido a un esfuerzo local inestable de las dislocaciones de la microestructura conduciendo a la formación de cuello en la probeta.

Bauer y col. [57], fueron los primeros investigadores en reportar que la aleación Co-9Al-9W-0.12B exhibe una resistencia similar a la aleación comercial IN713C basada en níquel. Demostraron que durante las pruebas de termofluencia era necesario fortalecer los límites de grano, de lo contrario, fallaran por descomposición de los límites de grano dando como resultado una baja resistencia a la fluencia. En cambio, los resultados para las aleaciones modificadas con boro, los precipitados se formaron en los límites de grano aumentando su resistencia a la termofluencia. En otro de sus trabajos de investigación, Bauer y col.[58], estudiaron la influencia de varios elementos aleantes y su influencia en las superaleaciones base cobalto endurecidas por el componente ternario $L1_2 Co_3(Al, W)$ (fase γ'). Obtuvo una mayor resistencia a la termofluencia al presentar contenidos de boro con adición de titanio, mientras que, en las aleaciones libres de boro, la formación de fases intermetálicas en el límite del grano también puede tener un efecto de fortalecimiento. Una aleación que contiene Nb exhibió una resistencia a la fluencia comparable con un boro que contiene aleaciones ternarias.

Tanaka y col. [59], investigaron el comportamiento de la termofluencia de un cristal simple de una aleación ternaria base Co-Al-W con dos fases microestructurales $\gamma + \gamma'$. Observaron que la deformación por deslizamiento de las aleaciones basadas en Co-Al-W consiste en regiones de transición y aceleración sin una región de estado estable cuando se describe en términos de la tasa de deformación por fluencia en función del tiempo. La vida útil de la ruptura por fluencia aumenta significativamente en presencia de grandes precipitados cuboidales γ' , ya que la aleación ternaria sin tales precipitaciones cuboidales γ' se rompe inmediatamente después de la carga, mientras que otras aleaciones pueden sobrevivir durante algún tiempo antes de que se produzca la ruptura.

Contenidos altos de elementos refractarios tienden a la formación de fase indecibles del tipo TCP [60-63]. Algunas investigaciones [64, 65], han observado que la fracción apropiada para mejorar la resistencia a la termofluencia en las superaleaciones policristalinas como Inconel 713C está alrededor de 65% de γ' . Murakumo y col. [66], trabajaron con una superaleación base níquel monocristalina de tercera generación TMS-75; mediante la aplicación de tratamientos térmico precipitaron diferentes contenido en volumen de la fase γ' . Ellos reportaron que la mayor resistencia a la termofluencia se presentó con una precipitación entre 65 y 70 % de la fase γ' .

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el presente trabajo de investigación, se fabricaron dos superaleaciones base cobalto usando una composición química base reportada en la literatura. La composición química se muestra en la Tabla 3.1, de acuerdo al porcentaje de sus elementos aleantes esta superaleación es utilizada en situaciones donde se presenta el fenómeno de creep. Como se aprecia en la composición química de la aleación el Cr, Ni y W son los elementos que se presentan en mayor porcentaje, lo que hace esta aleación un sistema Co-Cr-W- Ni.

Tabla 3.1 Composición química de las superaleaciones base cobalto (% en peso).

Aleación	Ni	Cr	Fe	Mn	Nb	Si	W	C	B	Zr	Co
Sin adiciones	10.8	30.5	6.6	0.23	2.48	0.39	8.0	0.65	-	-	Bal.
Con adiciones	10.8	30.5	6.6	0.23	2.48	0.39	8.0	0.65	0.2	0.5	Bal.

3. 1. Cálculo de carga

Para la fundición de las aleaciones base cobalto se llevó a cabo el cálculo de carga estimativo para fundir 5kg de cada aleación. Con la finalidad de determinar la cantidad de elementos puros y ferroaleaciones necesarios para obtener una composición química aproximada a las mostradas en la Tablas 3.1.

Cabe mencionar, que algunos de los elementos tales como el Co, Ni, Cr, entre otros, serán añadidos a la carga metálica en su forma comercialmente pura. Por otro lado, para la adición de los elementos como el W se realizó en forma de ferroaleaciones; las cuales a su vez poseen elementos aleantes que son de interés y se encuentran acompañados de otros elementos que se consideraron en el cálculo de la carga, ya que se agregan de forma simultánea en la composición general de la superaleación.

3. 2. Fabricación mediante horno de inducción al vacío

Una vez estimada la cantidad elementos puros y ferroaleaciones que se añadieron mediante el cálculo de la carga se procedió a llevar a cabo la fundición. Se utilizó un horno de inducción al vacío (Vacuum Induction Furnace, VIM) de la marca Consarc, en su interior cuenta con un crisol de zirconia (ZrO_2) como se muestra en la Figura 3.1.

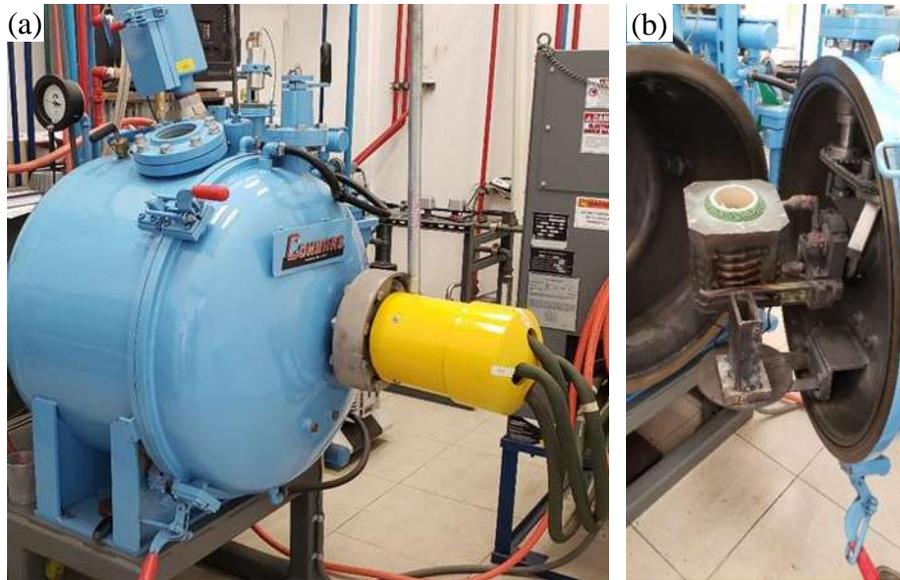


Figura 3.1 (a) Horno de inducción al vacío marca Consarc, (b) crisol de zirconia (ZrO_2).

Una vez introducida la carga metálica en el interior del crisol y cerrada la compuerta del horno, se procedió a efectuar vacío hasta alcanzar el nivel de 10^{-3} Torr, después de 20 minutos. Se indujo potencia eléctrica a las bobinas del horno a una razón de 5 kW cada 10 minutos hasta alcanzar 20 kW, el metal comenzó a fundirse a la temperatura de $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$; la aleación permanecerá en estado líquido para lograr la homogeneización química del baño metálico, después se procedió a vaciar la fundición dentro de un molde metálico dentro del horno donde empezó la solidificación de cada uno de los lingotes en condiciones de vacío. Las dimensiones finales del lingote y del molde metálico que se empleó se muestran mediante un esquema en la Figura 3.2.

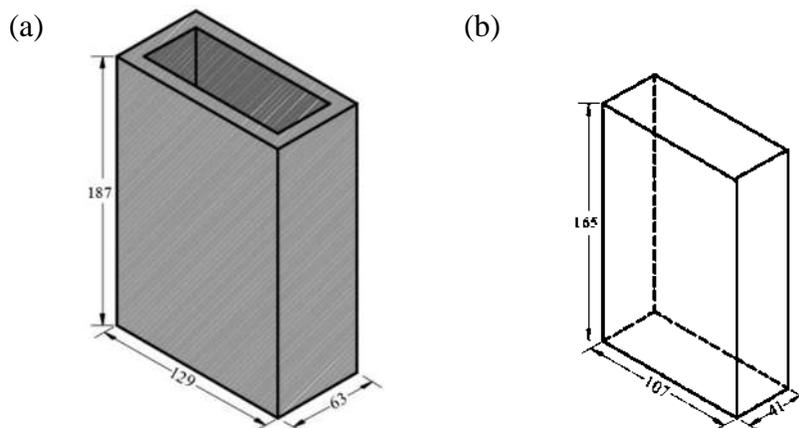


Figura 3.2 Representación esquemática del (a) molde metálico y (b) lingote, cotas en mm.

3. 3. Análisis de composición química

Para asegurar que la composición química de las superaleaciones fabricadas se encuentra dentro del rango de composición propuesto, ambas superaleaciones base cobalto fueron sometidas a un análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos-X. El análisis se llevó a cabo utilizando en un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X marca Bruker modelo S8 Tiger. La técnica funciona mediante la generación de rayos-X que interactúan con los átomos de la muestra detectando cada elemento mediante la interpretación por el software que se emplea en el equipo.

3. 4. Simulación de fases por JMatPro®

Empleando el software JMatPro® se simuló las posibles fases y carburos formados durante la solidificación, diagramas de transformación y composición química de fases y carburos. La simulación toma en cuenta condiciones ideales de enfriamiento y calentamiento que permite conocer todas las fases y carburos que se forman tomando en cuenta la composición química. Los resultados obtenidos de este software permitieron tener una idea de las posibles fases y carburos que podrían obtener en condición de colada.

3. 5. Tratamiento térmico de homogenizado

Se realizó un tratamiento térmico de homogenizado con la finalidad de reducir la segregación de elementos en las zonas dendrítica e interdendrítica durante la solidificación de la aleación. El tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 1200 °C a una razón de 10 °C/min durante un periodo de permanencia de 3 horas, finalmente las muestras se templaron en agua, la representación esquemática se muestra en la Figura 3.3.

3. 6. Caracterización microestructural

Se prepararon probetas para la caracterización microestructural de ambas superaleaciones empleando diferentes técnicas y equipos. Se contempló el uso de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB), complementando con análisis químicos puntuales y mapeos. Observando los cambios morfológicos y químicos en las microestructuras entre ambas aleaciones debido a las adiciones de B y Zr. Realizado en las condiciones de colada y tratadas térmicamente.

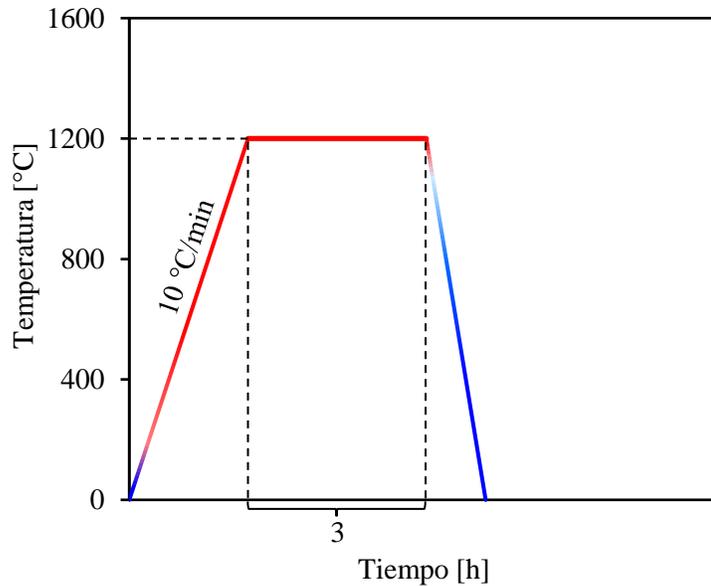


Figura 3.3 Tratamiento térmico de homogenizado.

3.6.1. Preparación metalográfica de muestras

Se cortaron probetas con dimensiones de $1 \times 1 \times 0.8$ cm para preparar metalografía de ambas superaleaciones en condición de colada y tratadas térmicamente. También se prepararon muestras de las probetas que fueron sometidas a creep, estas probetas se realizaron corte de manera longitudinal a la superficie de fractura con la finalidad de observar el daño provocado por el fenómeno de creep. Para preparar las probetas se realizó desbaste de la superficie con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de diferentes granulometrías (desde el número 80 hasta 2000), posteriormente se pulieron con alúmina de $3 \mu\text{m}$ como abrasivo en un paño de nylon. Una vez pulidas las probetas, se reveló la microestructura con reactivos químicos. se utilizó un electroataque químico con una solución de 50 ml de etanol y 2.5 ml de HCl, empleando un voltaje de 4 volts durante 20 segundos.

3.6.2. Microscopía óptica (MO)

Se obtuvieron imágenes mediante MO con la finalidad de brindar información general del arreglo microestructural y cambios debido al tratamiento térmico y a las adiciones de B y Zr. Para ello, las muestras observadas fueron previamente atacadas químicamente para revelar la microestructura. Además, se obtuvieron imágenes de las probetas después de pulido en acabado

espejo para analizar el porcentaje de porosidad que se produjo durante la solidificación. Se empleó un microscopio marca Carl Zeiss.

3.6.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Mediante MEB se obtuvieron imágenes a mayores magnificaciones que permiten observar los detalles específicos que no son posibles percibir mediante MO. Además, es posible obtener un análisis cualitativo y semi cuantitativo de la composición química puntual y distribución de los elementos químicos en la matriz, fases y carburos que están presentes en la microestructura de la superaleación.

El equipo empleado es un microscopio electrónico de barrido Joel JSM-7600F operado a 15 kV. Para el análisis químico puntual y distribución de elementos químicos se utilizó el dispositivo de espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS) Bruker® X Flash 6130.

3.7. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis mediante difracción de rayos X (DRX), se empleó para identificar las fases formadas durante la solidificación de la superaleación y posterior al tratamiento térmico se identificó las fases que se disolvieron. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro de la marca Bruker modelo D8 ADVANCE en configuración Bragg-Brentano, el equipo cuenta con un tubo generador de rayos X con un filamento de W, ánodo de cobre y detector LynxEye. Los parámetros que se emplearon fue un barrido en el rango de 20° a 120°, con un incremento de 0.02° para un tiempo de adquisición de 1 s.

3.8. Cuantificación de micro porosidad

La medición de micro porosidad se realizó analizando imágenes de las aleaciones en condición de pulido, cubriendo un área total de 2 mm². Las mediciones del tamaño de poro se llevaron a cabo con el programa “Sigma Scan Pro”; además, mediante estadística se obtuvo la frecuencia del tamaño de porosidad empleando la función gaussiana definida por la siguiente ecuación:

$$f(x) = A_p e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma_p^2}} \quad (1)$$

Donde A_p es el valor más alto de la media normal, μ es la media y σ_p la desviación estándar.

3. 9. Microdureza Vickers (HV)

Con el objetivo de determinar el impacto de la segregación de los elementos aleantes en sus propiedades mecánicas, se llevó a cabo un estudio de microdureza en las zonas dendríticas e interdendríticas de ambas aleaciones. Realizando 25 indentaciones, con un tiempo de 10 segundos por indentación con una carga de 50 gramos, las indentaciones se harán en la matriz gama γ y las fases endurecedoras presentes en las superaleaciones. Se usó un microdurómetro Vickers de la marca Mitutoyo modelo HM-220B.

3. 10. Pruebas de creep

En esta prueba se utiliza una probeta redonda montada en el interior de un horno cerámico sometida a temperatura y esfuerzo uniaxial constante. En la Figura 3.4 se muestra el equipo que se empleó, este equipo registra y captura los datos de deformación, porcentaje de creep y tiempo de vida del espécimen. El equipo usado para las pruebas de creep es una máquina de creep de carga constante Applied Test Systems Lever Arm Tester Serie 2330-MM, controlada mediante un software WINCCS®. La máquina de creep cuenta con un horno de la serie 3210 con una capacidad máxima de 1100°C y dos extensómetros Linear Displacement Encoder modelo ST-1278 con una precisión de $\pm 1 \mu\text{m}$, para medir la deformación y porcentaje de creep.

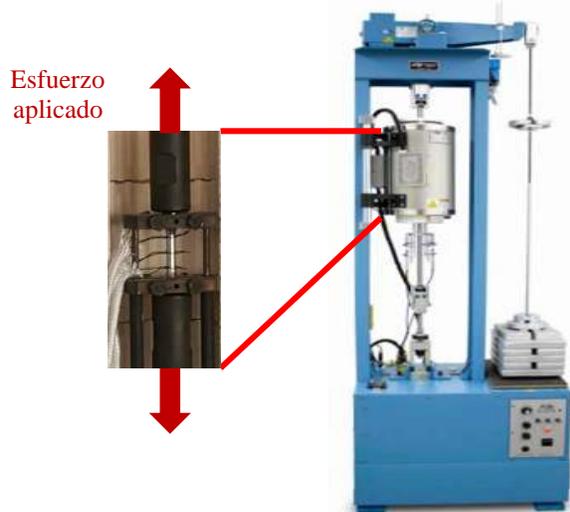


Figura 3.4 Equipo de creep de carga constante Applied Test Systems Lever Arm Tester Serie 2330-MM.

Se realizaron los ensayos en especímenes en condición de homogenizado en la aleación sin adiciones de B y Zr a tres diferentes temperaturas de 700, 750 y 800 °C con esfuerzos de 200, 250,

300, 350 y 400 MPa. Mientras que, la aleación con adiciones de B y Zr fue ensayada a dos temperaturas de 700 y 800 °C a diferentes esfuerzos de 200, 250, 300 y 350 MPa. La Figura 3.5(a) muestra la orientación en que fue cortada las piezas para maquinarse las probetas de creep; mientras que, en la Figura 3.5(b) se observan las dimensiones de los especímenes empleados para las pruebas de creep.

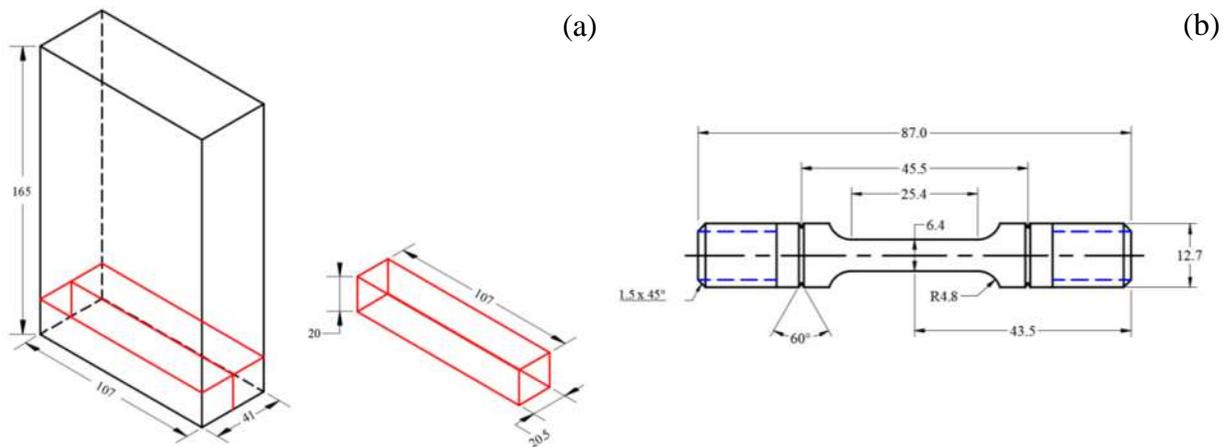


Figura 3.5 (a) Orientación y localización de los especímenes de creep; (b) dimensiones del espécimen de creep (dimensiones en mm).

Una vez presentada la falla de los especímenes, las superficies de fractura fueron caracterizadas mediante MEB. Posterior a ello, para estudiar la microestructura en la zona cercana a la fractura, se realizó un corte longitudinal perpendicular a la superficie fracturada para su análisis en MEB, la preparación de este tipo de muestra fue descrita en el apartado 3.6.1.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de composición química

Se realizó análisis de composición química mediante espectrometría de fluorescencia de rayos-X con la finalidad de asegurar que la composición química de ambas superaleaciones base cobalto se encuentre dentro de la composición propuesta, ya que al emplear ferroaleaciones para adicionar algunos elementos de aleación y podría presentar pequeñas variaciones. En la Tabla 4.1 se observa la composición química de las aleaciones obtenidas mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X, mostrando que se encuentra similar al porcentaje en peso propuesto.

Tabla 4.1 Composición química en porcentaje en peso de las superaleaciones base cobalto por fluorescencia de rayos-X [% peso].

Elemento	Aleación	
	Sin adiciones	Con adiciones
C	0.65	0.65
Mn	0.19	0.29
Si	0.51	-
Cr	30.20	29.90
Ni	9.59	9.28
W	6.98	7.72
Nb	2.22	2.13
Fe	6.66	7.96
B	-	0.20
Zr	-	0.09
Co	Balance	Balance

4.2. Simulación del proceso de solidificación

Utilizando el programa comercial JMatPro® (*Java-based Materials Properties software*) se simuló de la secuencia de la formación y transformación de fases durante el proceso de solidificación de las superaleaciones base cobalto. El programa JMatPro® realiza la simulación tomando en cuenta condiciones termodinámicas de equilibrio, diferentes modelos termodinámicos y propiedades adicionales cargados en la base de datos dando lugar a la formación de todas las posibles fases estables y metaestables que podrían formarse debido a la composición química de la aleación [67, 68].

La diferencia en composición química de ambas aleaciones provoca la posible formación de diferentes fases presentes en ambas aleaciones como se muestra en la Figura 4.1. Al presentar cambios en composición química la existen diferentes fases que pueden formarse durante la solidificación, además de presentar variación en el contenido de elementos aleantes que estabilizan dicha fase.

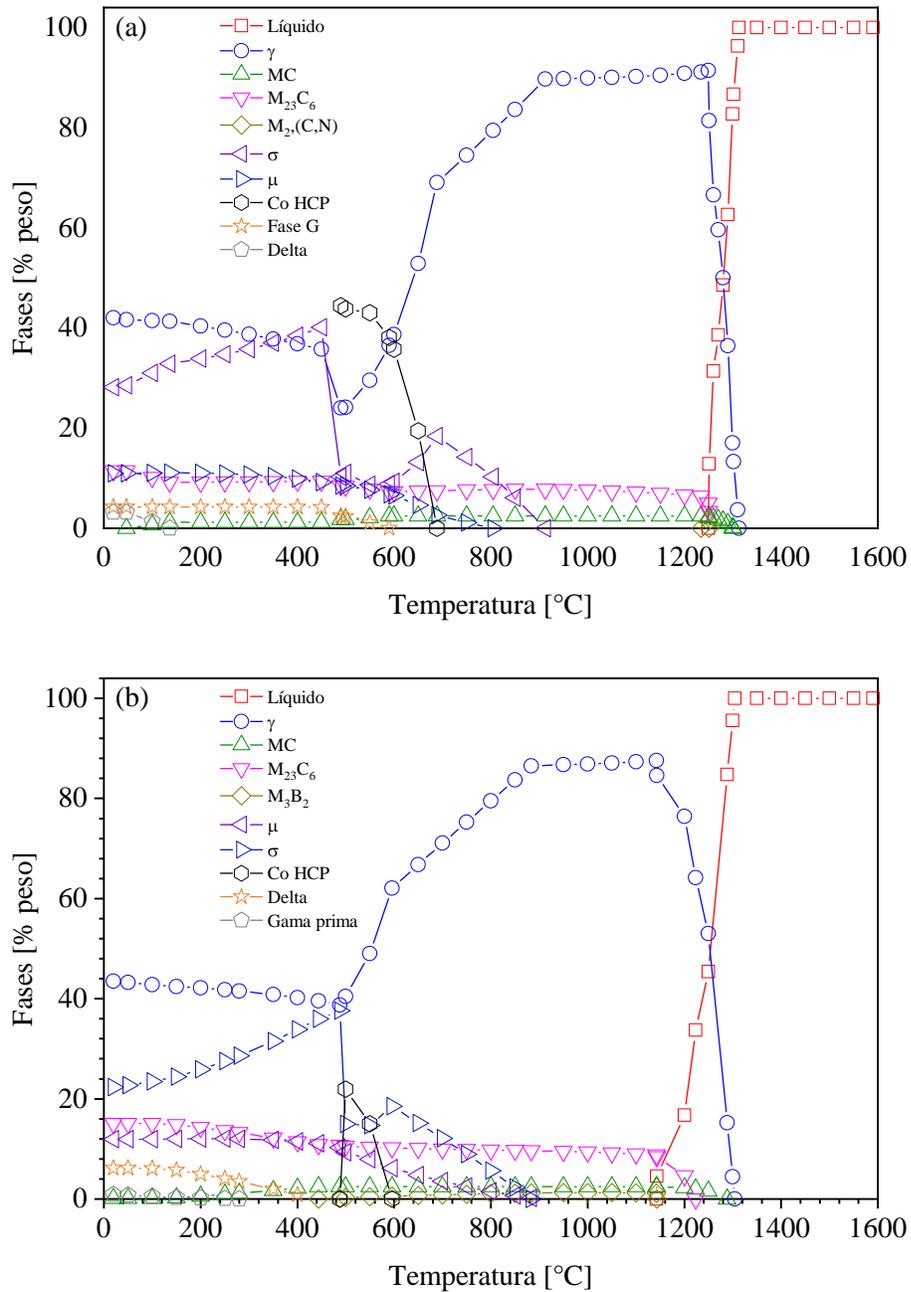


Figura 4.1 Solidificación de formación de fases durante el proceso de solidificación de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

En la simulación de ambas aleaciones se observa que la fase en solidificar primero es la matriz γ seguido de los carburos primarios y secundarios del tipo MC y $M_{23}C_6$, manteniéndose estables hasta temperatura ambiente de acuerdo a los resultados de la simulación y lo reportado por algunos autores en sistemas de aleación Co-Cr-W- Ni [3, 27]. Fases TCP como σ , μ , fases G y δ pueden llegar a formarse y estar presentes a temperatura ambiente; sin embargo, este tipo de fases no son deseadas debido al efecto perjudicial en las propiedades mecánicas de las superaleaciones. Las adiciones de B y Zr pueden llegar a propiciar la formación de γ'' y boruros M_3B_2 como se observa en el gráfico de la Figura 4.1(b), además de un incremento en la formación de carburos $M_{23}C_6$ y reducción de fase σ .

Conocer los elementos que estabilizan la formación de las fases principales es de gran importancia para poder identificarlas con mayor facilidad durante la caracterización microestructural por MO y MEB. Los elementos que conforman la matriz austenítica γ en mayor proporción de acuerdo a los resultados de la simulación son el Co, Cr, Ni y W, como se observa en la Figura 4.2 para ambas aleaciones. Sin embargo, en la superaleación con adiciones se espera la presencia de B y Zr segregado en la matriz como se reporta en la literatura [15, 17, 18].

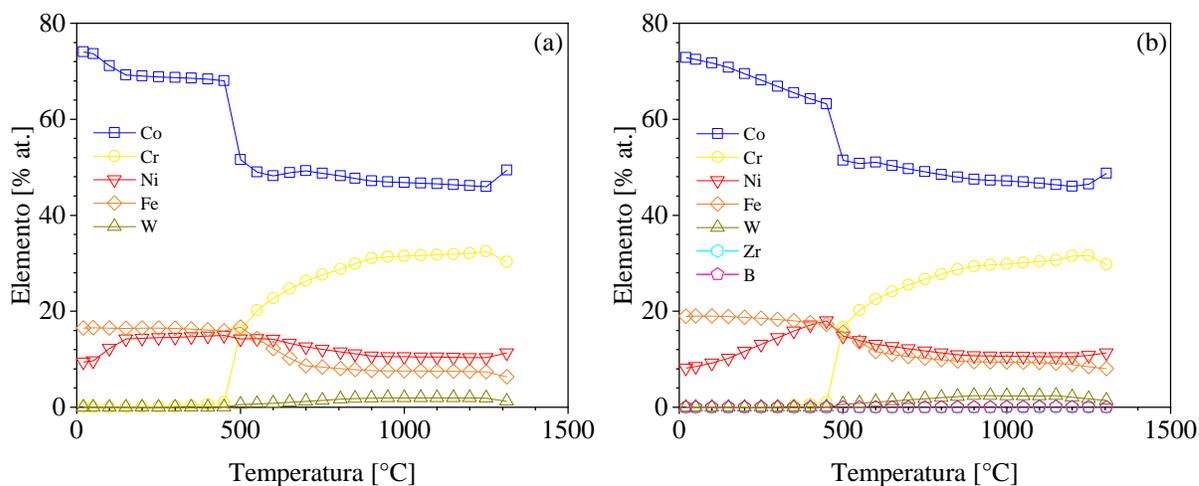


Figura 4.2 Simulación de la composición química de la matriz austenítica γ de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

Investigaciones relacionadas a la caracterización microestructural de aleaciones base cobalto de sistemas similares al empleado en este trabajo de investigación han reportado la formación de fase σ , carburos MC y $M_{23}C_6$ posterior al proceso de solidificación [6, 41, 44]. La simulación se enfocó

en las fases mencionadas obteniendo el porcentaje de los elementos químicos que los conforman como se muestra en la Figura 4.3 para ambas superaleaciones.

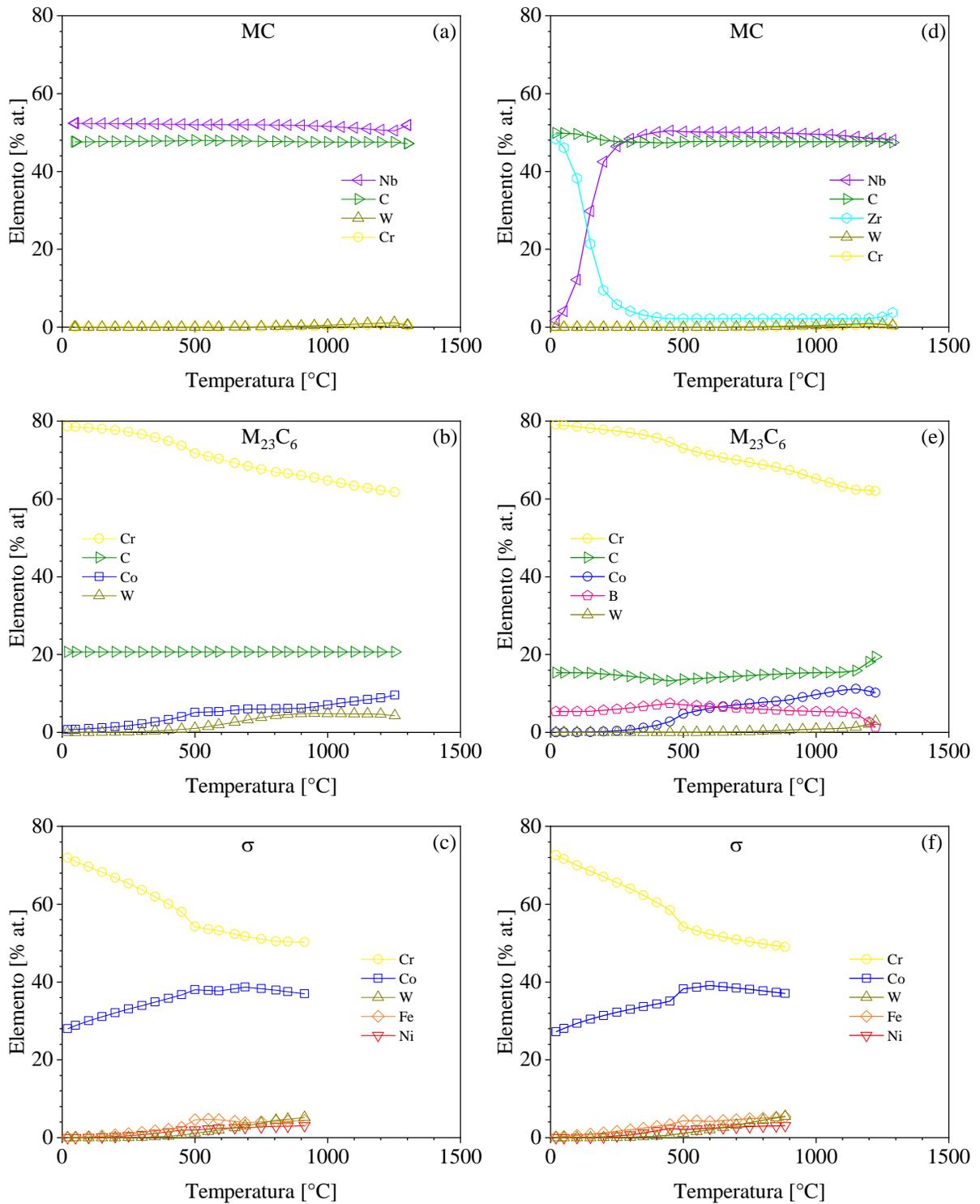


Figura 4.3 Simulación de la composición química de carburos y s de las superaleaciones (a - c) sin adiciones y (d - f) con adiciones.

Los carburos MC y $M_{23}C_6$ para ambas aleaciones se conforman principalmente de C, Nb, Cr y W; sin embargo, la superaleación con adiciones presenta Zr y B en la formación de los carburos como se observa en la Figura 4.3 (d-e). Mientras que la fase σ en ambas superaleaciones se componen principalmente por Cr, Co, W, Fe y Ni.

Además de las fases y su composición química se determinó el diagrama de transformación isotérmica para ambas superaleaciones base cobalto. El diagrama de tiempo-temperatura-transformación (TTT) simulado para ambas superaleaciones se muestra en la Figura 4.4, sirviendo como parámetro complementario de la literatura para seleccionar los parámetros de temperatura y tiempo de permanencia del tratamiento térmico de homogenizado.

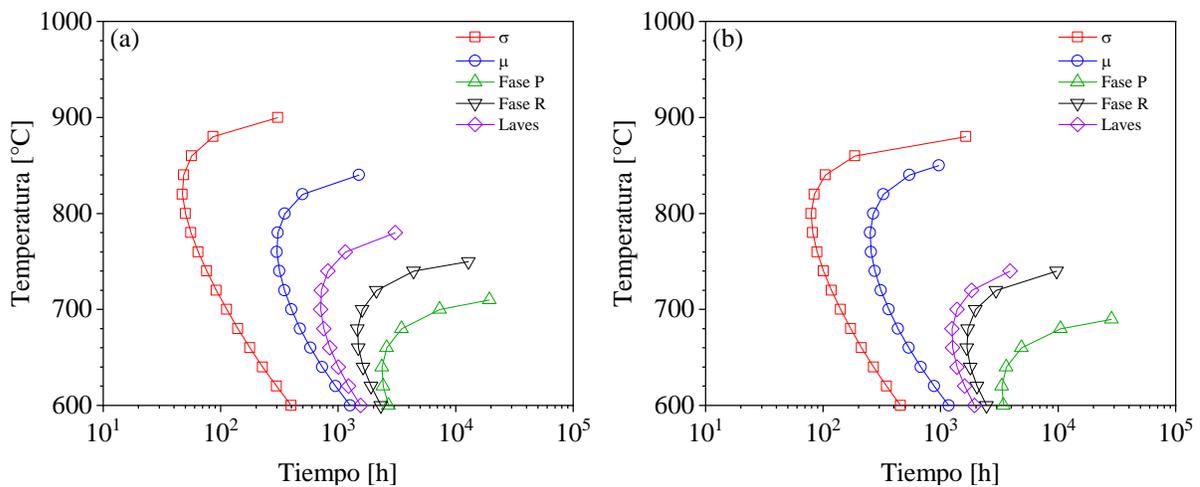


Figura 4.4 Diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT) simulado de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

4.3. Caracterización microestructural

La caracterización de la microestructura de ambas superaleaciones base cobalto se realizó empleando diferentes técnicas como MO, MEB y DRX. Se caracterizó las condiciones de colada y homogenizado con la finalidad de observar y analizar los cambios microestructurales en cada condición. La MO se enfocó en obtener un análisis general de la microestructura, por otra parte, el uso de MEB permite conseguir micrografías con mayor definición sobre la morfología y composición química de las fases presentes en la microestructura. Por último, DRX complemento la caracterización reafirmando la presencia de las fases descritas mediante técnicas de microscopía.

4.3.1. Microscopía óptica (MO)

Condición de colada

La caracterización microestructural de las superaleaciones base cobalto con y sin adiciones se obtuvo de una muestra de los lingotes en condición de colada. La microestructura obtenida en ambas superaleaciones en esta condición es un arreglo típico de estructura dendrítica como se aprecia en la Figura 4.5. La estructura dendrítica presente en ambos casos se atribuye a la segregación de los elementos aleantes durante el proceso de solidificación en combinación con el rechazo de soluto de elementos durante el mismo proceso. Este tipo de fenómeno se presenta con mayor frecuencia en aleaciones compuestas por más de cinco elementos de aleación [69].

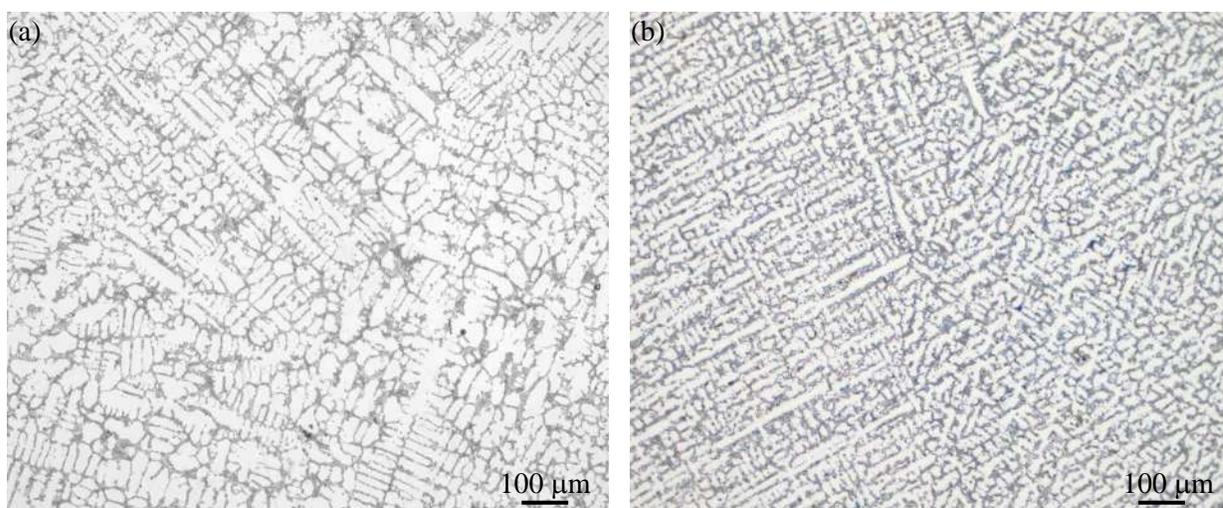


Figura 4.5 Microestructura dendrítica de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

Dentro de la microestructura dendrítica se pueden observar dos regiones principales región dendrítica e interdendrítica, ambas regiones se observan en las dos superaleaciones como se aprecia en la Figura 4.6. La región dendrítica es donde encuentra el núcleo dendrítico formado mediante solución sólida de elementos como Co, Cr, Fe y Ni principalmente [20, 69, 70]. Las fases y carburos precipitados se encuentran en la región interdendrítica formadas principalmente por elementos como W, Nb, Cr, C y Zr. Algunas fases y carburos de la región interdendrítica presentan una morfología semejante a la fase Laves, fase comúnmente observada en las superaleaciones base níquel; sin embargo, en las superaleaciones base cobalto comúnmente este tipo de morfología está conformado por carburos primarios y secundarios [6].

Condición de homogenizado

Las superaleaciones en condición de colada fueron sometidas a un tratamiento térmico de homogenizado con la finalidad de disminuir los gradientes de concentración de solutos debido a la segregación durante la solidificación, además de disolver fases TCP que hayan precipitado durante el proceso de solidificación.

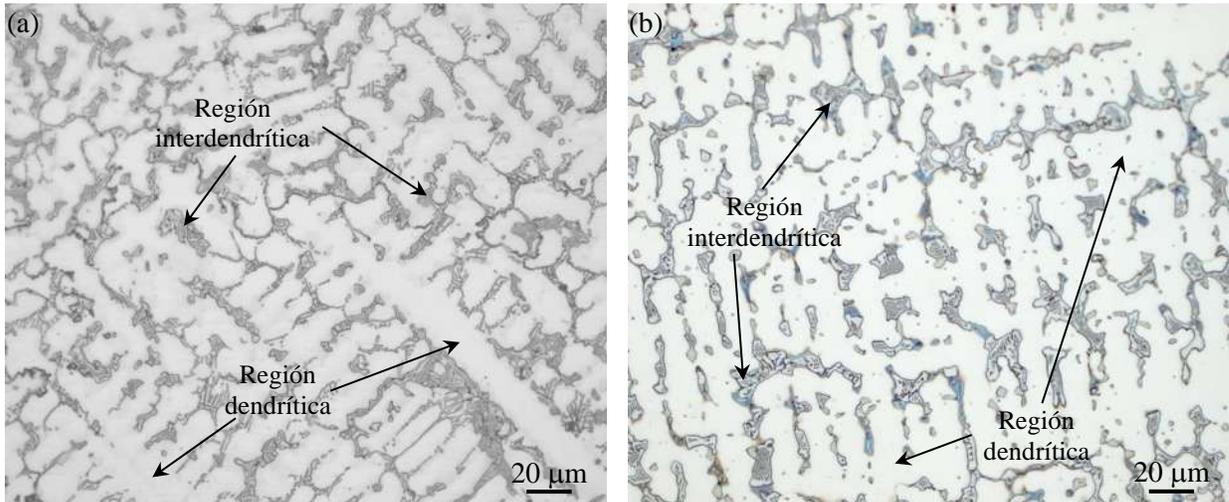


Figura 4.6 Regiones de la microestructura dendrítica de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones en condición de colada.

El efecto de 3 h del tratamiento térmico de homogenizado en ambas superaleaciones se observa en la Figura 4.7. La micrografía de la superaleación sin adiciones de la Figura 4.7(a) muestra una microestructura similar a la condición de colada, se puede apreciar que la morfología dendrítica de la matriz no cambio.

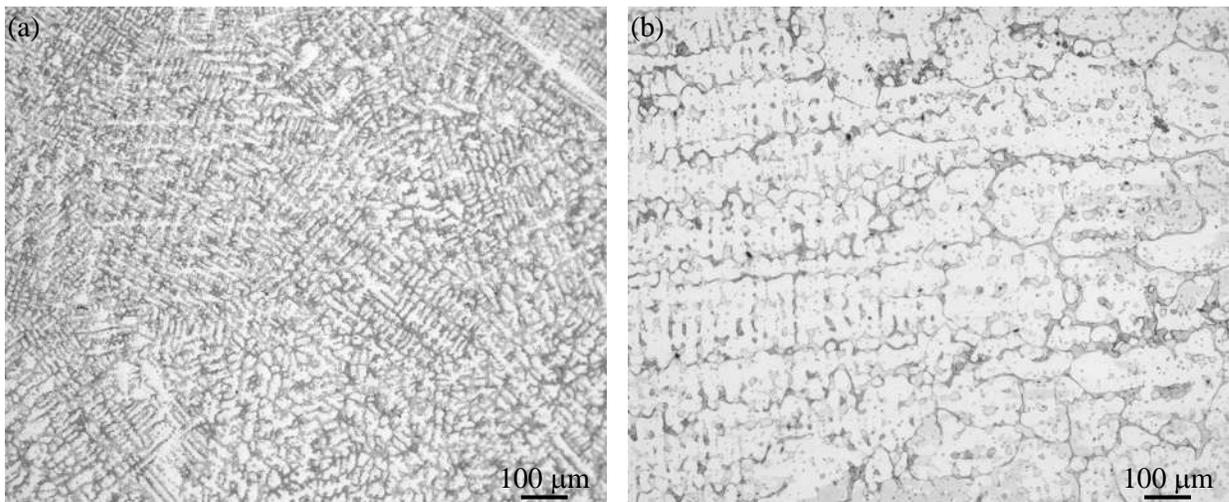


Figura 4.7 Microestructura de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones homogenizadas.

Sin embargo, la interconexión de los brazos dendríticos disminuyó debido a la coalescencia de las fases presentes en la región interdendrítica como se observa en la Figura 4.8(a). Además, se observan carburos de morfologías diferentes que se abordarán a detalle en la caracterización por MEB. Por otra parte, la superaleación con adiciones muestra un cambio de microestructura dendrítica a granos columnares de matriz γ , además de presentar cambio en la morfología y distribución de los carburos en la matriz como se observa con mayor detalle en la Figura 4.8(b).

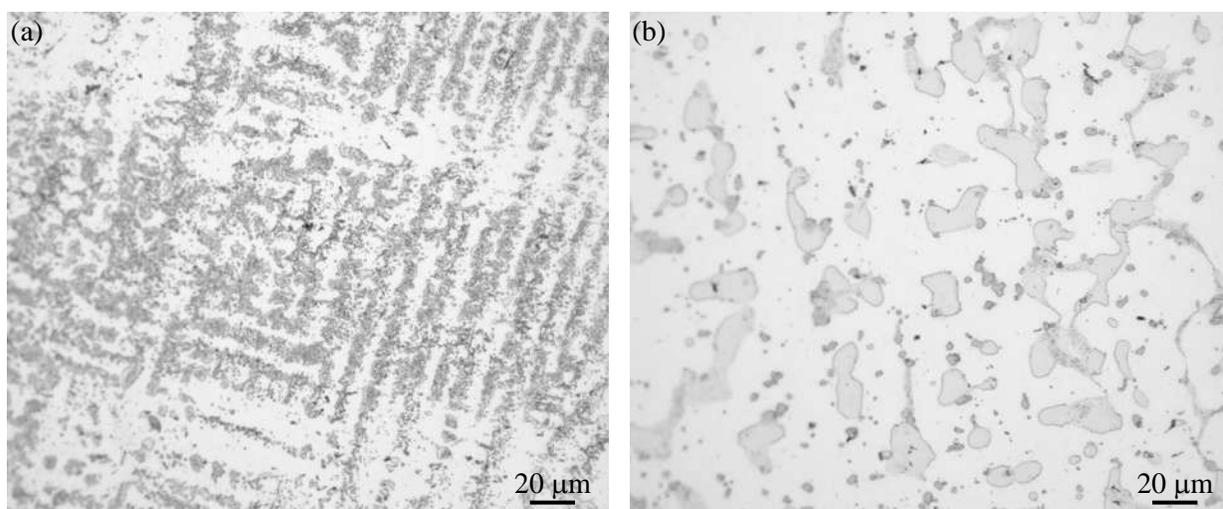


Figura 4.8 Microestructura de las superaleaciones base cobalto (a) sin adiciones y (b) con adiciones homogenizadas.

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Condición de colada

La microestructura en condición de colada para ambas superaleaciones se observa en la micrografía de la Figura 4.9. Se puede observar a detalle la morfología de los carburos precipitados donde se distinguen principalmente tres tipos: (i) irregulares de gran dimensión, (ii) tipo “esqueleto” y (iii) finos. En la superaleación con adiciones se observa que los carburos de gran extensión presentan una forma alargada tipo placa que a su vez están unidos a carburos tipo esqueleto y carburos finos dispersos en la matriz. Por otra parte, la superaleación sin adiciones presenta carburos tipo esqueleto interconectados entre sí, carburos irregulares de grandes dimensiones y carburos finos.

Mediante microanálisis puntal en la matriz y diferentes morfologías de carburos se identificaron los elementos aleantes que los componen, los resultados de los microanálisis se muestran en la

Tabla 4.2 y Tabla 4.3. La matriz austenítica se encuentra enriquecida principalmente por elementos estabilizadores de la fase γ como lo son Ni, Cr, Fe y W, además de Co que es la base. Además, se observó que los carburos irregulares de grandes dimensiones y los tipos esqueleto son ricos en Cr, W y Ni del tipo $M_{23}C_6$; mientras que los carburos finos y dispersos son del tipo MC ricos en Nb y Zr.

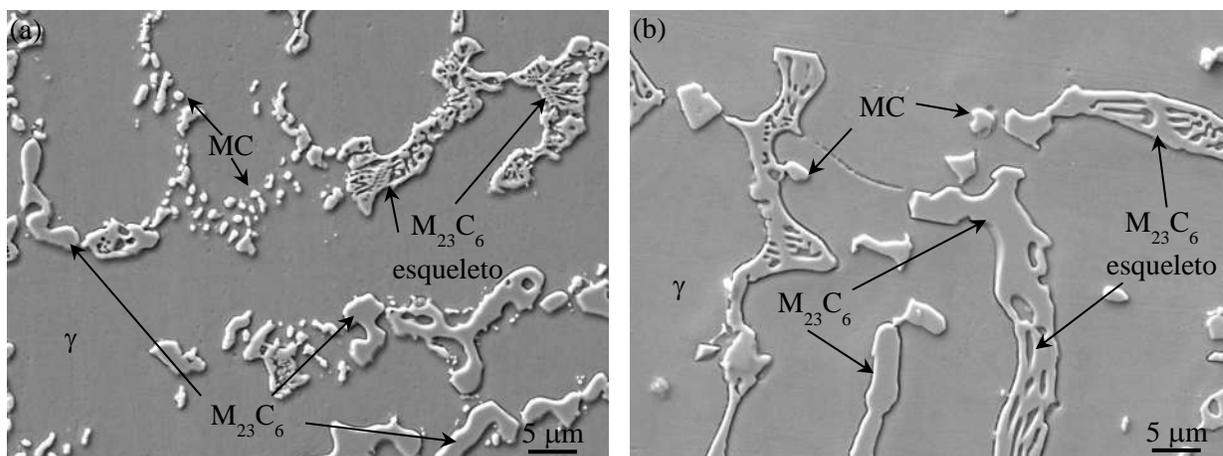


Figura 4.9 Morfología de los carburos presentes en las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones en condición de colada.

Tabla 4.2 Composición química puntal de algunas partículas y matriz de la superaleación sin adiciones (%at).

Fase	Ni	Cr	Fe	Nb	W	C	Co
γ	10.77	30.53	7.37	0.38	1.77	5.48	42.19
MC	1.69	11.73	1.33	46.35	3.05	22.86	9.16
$M_{23}C_6$	1.84	61.98	2.48	0.49	6.04	14.37	12.79

Tabla 4.3 Composición química puntal de algunas partículas y matriz de la superaleación con adiciones (%at).

Fase	Ni	Cr	Fe	Nb	W	C	Zr	Co
γ	11.01	28.85	7.53	-	4.95	7.47	-	40.19
MC	-	1.85	-	56.63	3.52	23.61	12.62	1.77
$M_{23}C_6$	-	57.57	4.17	-	8.21	11.37	-	18.68

En algunas zonas de la microestructura se encontró la formación de fase σ en ambas superaleaciones como se observa en la Figura 4.10, su correspondiente microanálisis puntal que se presenta en la Tabla 4.4 confirma su composición química que forma esta fase. Las aleaciones base cobalto de sistema Co-Cr-W presentan una transición de la fase σ a carburos $M_{23}C_6$ debido a

la adición de C como elemento aleante. En aleaciones en condiciones de colada debido a la segregación de elementos en regiones interdendríticas se encuentra la fase σ junto a los carburos $M_{23}C_6$, como se observa en la Figura 4.10 [71-73].

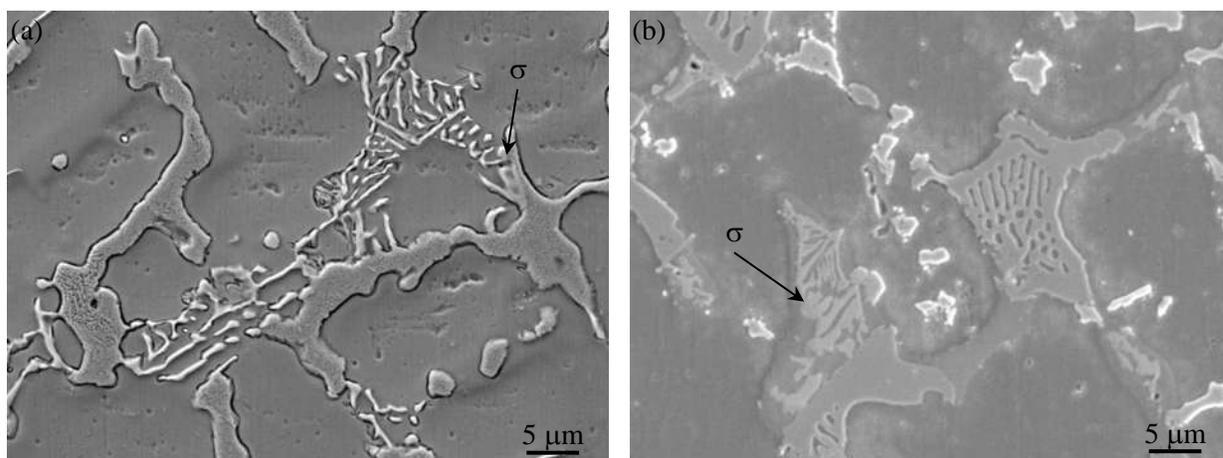


Figura 4.10 Fase σ en las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

Tabla 4.4 Composición química puntal de fase σ en las superaleaciones base cobalto en condición de colada (% at).

Fase	Aleación	Ni	Cr	Fe	Nb	W	C	Zr	Co
σ	Con adiciones	9.30	34.87	6.71	2.31	2.24	6.69	-	37.89
	Sin adiciones	5.74	43.42	4.4	1.43	10.45	9.27	0.31	24.97

Adicionalmente, los mapeos de elementos del Cr y Nb confirmaron los tipos de carburos y su distribución en la microestructura de ambas superaleaciones como se observa en la Figura 4.11. Los carburos $M_{23}C_6$ irregulares y tipo esqueleto son ricos en Cr, los carburos MC que son los más pequeños son ricos en Nb. Se puede observar que algunos carburos MC se encuentran cercanos a los carburos $M_{23}C_6$ con forma de esqueleto. En la superaleación sin adiciones los carburos MC pueden observarse agrupados en ciertas zonas de manera interconectada presentando una forma de topografía china como se ha reportado en las aleaciones base cobalto [6].

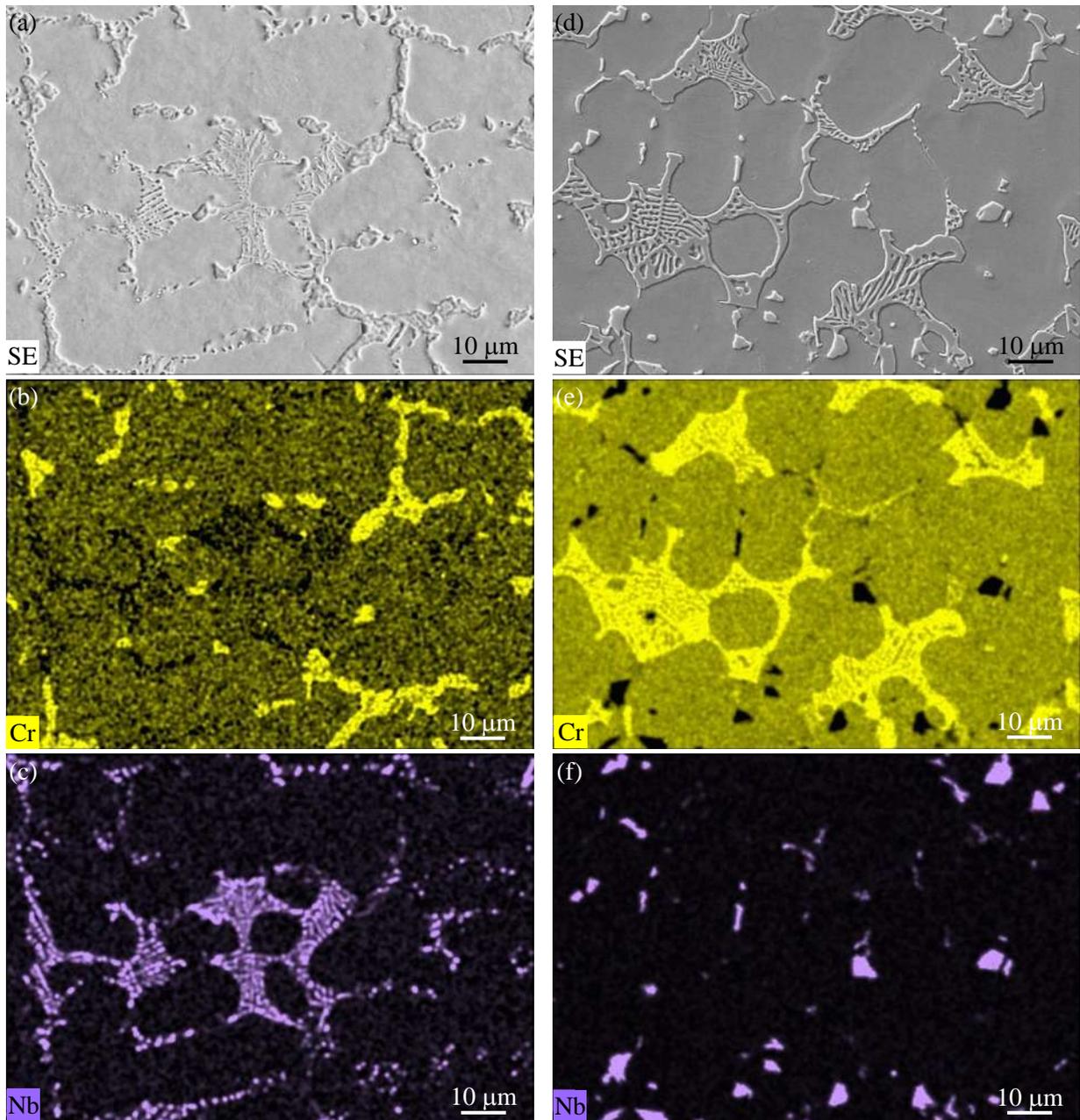


Figura 4.11 Mapeo de las superaleaciones (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.

Condición de homogenizado

El efecto del tratamiento térmico de homogenizado en la morfología de los carburos se observa a detalle en la Figura 4.12. Se observa en la aleación sin adiciones algunos carburos $M_{23}C_6$ irregulares y de gran dimensión como consecuencia del tratamiento térmico, los carburos $M_{23}C_6$ de esqueleto y MC de tipografía china se fragmentaron en carburos más pequeños. Sin embargo,

existen zonas donde continua la presencia de carburos de esqueleto interconectados en menor proporción que la condición de colada.

En contraste, la microestructura de la superaleación con adiciones muestra que los dos tipos de carburos no se encuentran interconectados. Los carburos $M_{23}C_6$ de tipo esqueleto coalescieron, cambiando de forma y dimensiones adoptando una morfología elongada e irregular. Además, se observan algunos carburos MC aislados y dispersos en la matriz. Estos cambios microestructurales han sido reportados en la literatura en aleaciones base cobalto [6, 20].

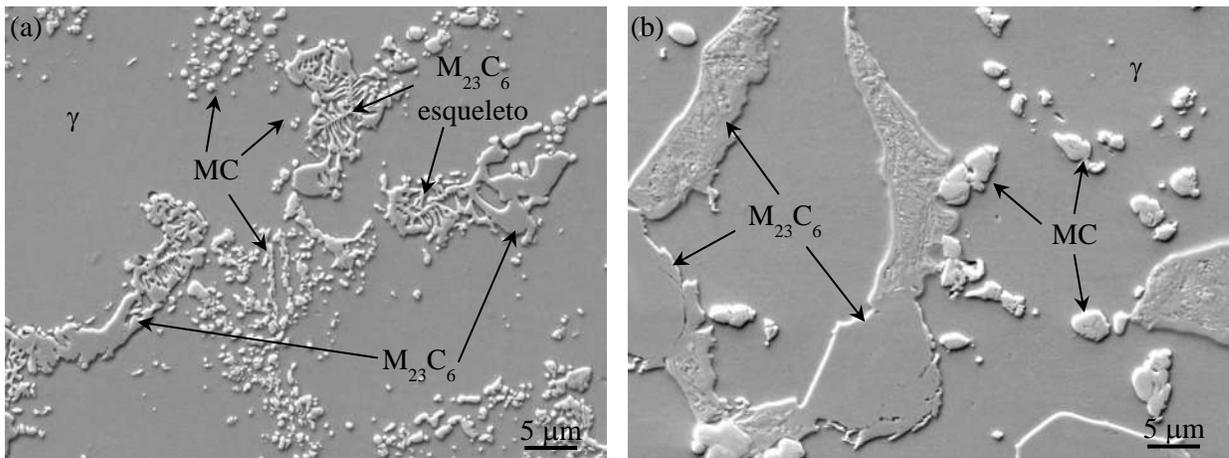


Figura 4.12 Morfología de los carburos presentes en las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones en condición de homogenizado.

La Figura 4.13 muestra los mapeos correspondientes a Cr y Nb confirman que las partículas que se muestran en la microestructura de ambas superaleaciones son carburos con diferentes estequiometrías. Los microanálisis químicos complementan los mapeos para establecer la naturaleza química de los carburos y la matriz, los resultados del microanálisis se observan en la Tabla 4.5 y Tabla 4.6. Los resultados de ambas superaleaciones confirman que los carburos son del tipo $M_{23}C_6$ ($M = Cr, W, Ni$) y los carburos más finos son del tipo MC ($M = Nb$ o Zr). La fase σ no fue detectada visualmente, ya que no se encontró composición química relacionada con la fase, esta afirmación se corrobora más adelante con el análisis de DRX.

La reducción parcial o total de la fase σ se atribuye al tratamiento térmico de homogenizado, de acuerdo al diagrama de transformación isotérmica simulada para ambas superaleaciones mostradas en la Figura 4.4. En los diagramas de transformación se observa que a temperaturas mayores de 980 °C se puede disolver la fase σ . Además, en la literatura se ha reportado que aleaciones base cobalto de sistemas similares realizan tratamientos térmicos de homogenizado y solubilizado a

muestras en condición de colada. La temperatura de estos tratamientos es superior a los 1100 °C para disolver la fase s y su lugar propiciar la formación carburos $M_{23}C_6$ que son más estables [20, 71, 72].

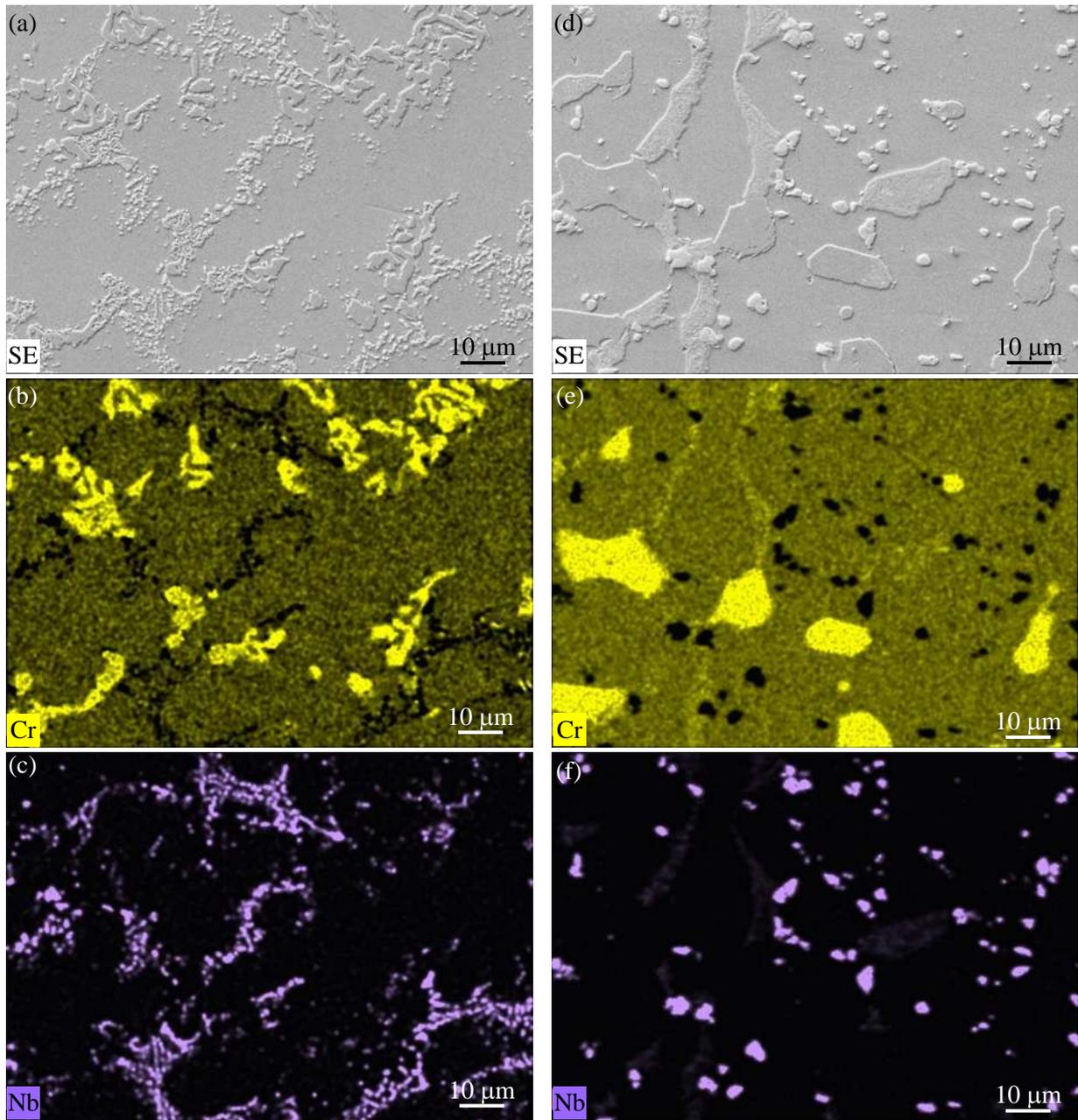


Figura 4.13 Mapeo de las superaleaciones en condición de homogenizado (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.

Tabla 4.5 Composición química de carburos y matriz de la superaleación sin adiciones en condición de homogenizado (%at).

Fase	Ni	Cr	Fe	Nb	W	C	Co
γ	10.88	31.63	6.86	0.25	1.73	4.63	41.60
MC	4.55	19.81	2.87	51.21	1.75	16.26	18.51
$M_{23}C_6$	2.93	65.84	2.72	-	3.62	11.70	18.51

Tabla 4.6 Composición química de carburos y matriz de la superaleación con adiciones en condición de homogenizado (%at).

Fase	Ni	Cr	Fe	Nb	W	C	Zr	Co
γ	11.35	32.52	8.38	-	1.85	4.45	-	41.42
MC	2.01	2.36	-	49.75	-	35.28	8.36	2.22
$M_{23}C_6$	2.02	63.80	2.92	-	4.86	10.31	-	11.48

4.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis microestructural por DRX confirmó las fases caracterizadas por MEB, los patrones de difracción correspondientes a las dos superaleaciones en condición de colada y homogenizado se presenta en la Figura 4.14. Para ambas superaleaciones en condición de colada se observan los picos característicos principales que corresponden a la matriz austenítica γ y a los carburos del tipo MC y $M_{23}C_6$. Además, se presenta un pico característico de la fase σ confirmando su presencia en la condición de colada de ambas superaleaciones, concordando con los resultados presentados en la caracterización por MEB. Los ángulos de difracción característicos de la fase σ coinciden con lo reportado de aleaciones base cobalto en la literatura [71, 73].

En la condición de homogenizado de ambas superaleaciones no se encontraron los picos característicos de la fase σ . Se atribuye a la transformación de la fase σ por la difusión de C disuelto en la matriz propiciando su transformación en carburos del tipo $M_{23}C_6$ debido al tratamiento de homogenizado, esto se ha reportado por algunos autores en la literatura [71-73]. Además, en la condición de homogenizado de la aleación con adiciones se observa un corrimiento de los picos que puede estar asociado a esfuerzos residuales de compresión.

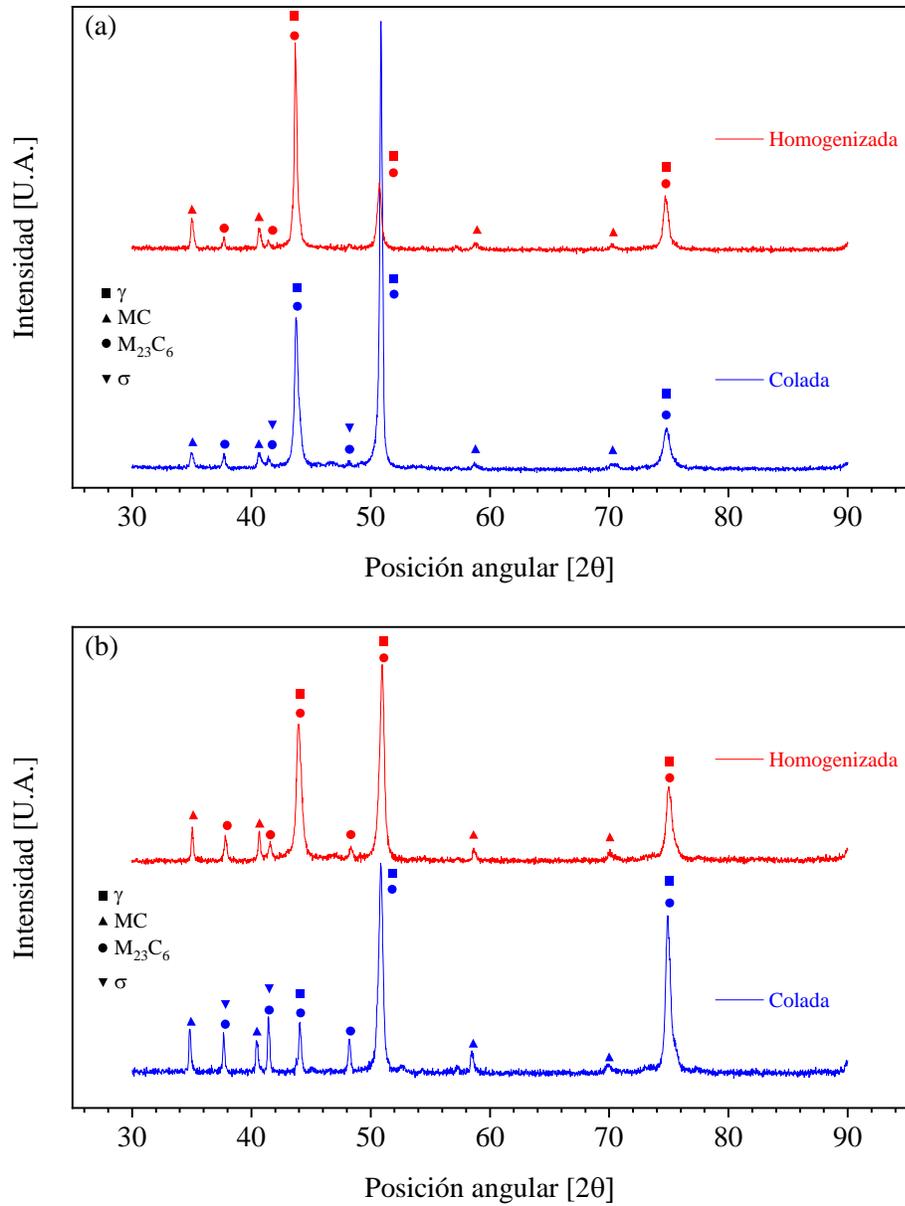


Figura 4.14 Patrón de difracción de rayos X en condiciones de colada y homogenizado de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

4.4. Microporosidad

4.4.1. Condición de colada

La microporosidad formada durante el proceso de solidificación en la condición de cola se observa en las microestructuras de la Figura 4.15. En estas microestructuras se muestra la microporosidad por contracción en las regiones interdendríticas de la microestructura dendrítica

(flechas rojas). Las imágenes se obtuvieron de muestras pulidas con la finalidad de identificar la microporosidad por contracción y no confundirlas con desprendimientos de carburos (flechas azules).

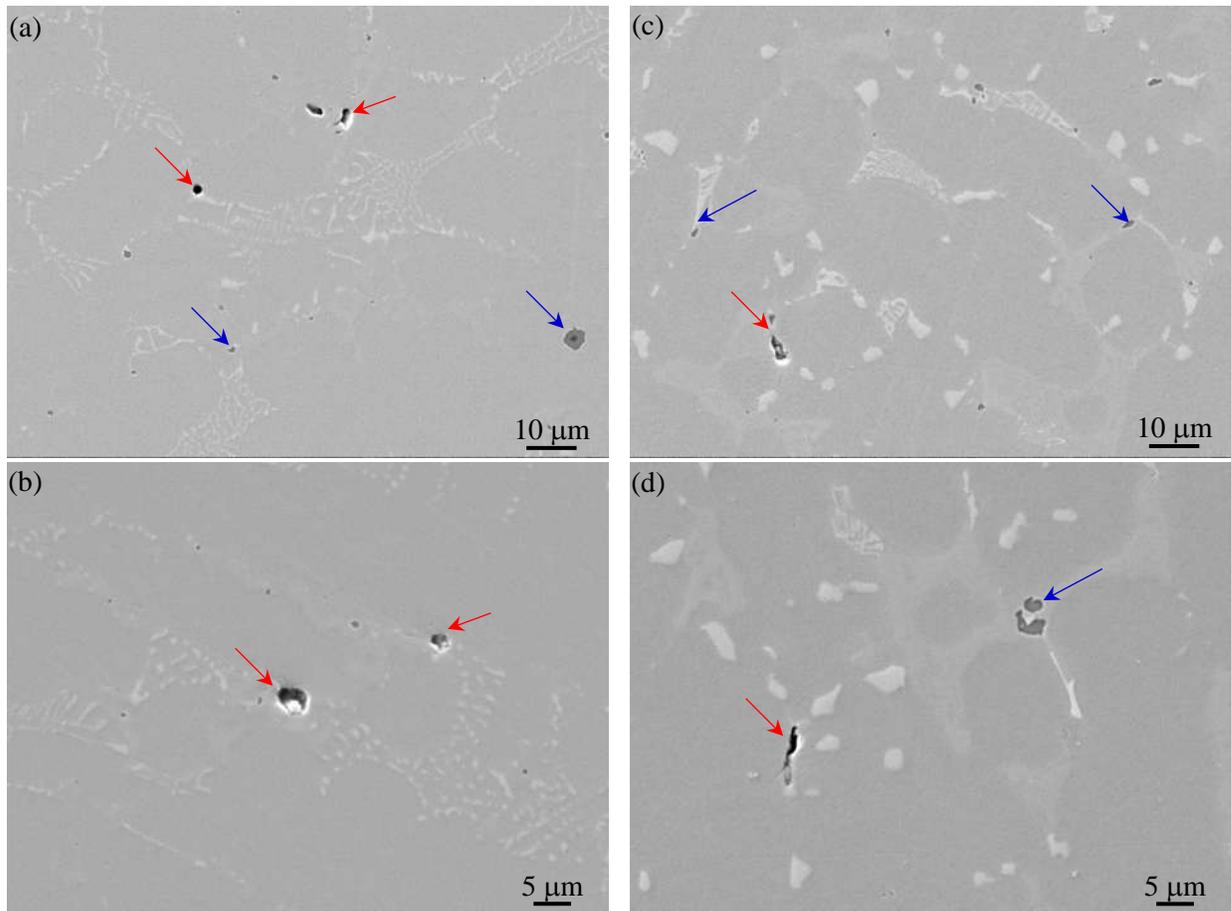


Figura 4.15 Microporosidad por contracción (flecha roja) y desprendimiento de carburos (flecha azul) a diferentes aumentos, en condición de colada de las superaleaciones (a-b) sin adiciones y (c-d) con adiciones.

El volumen de microporosidad medido en un área de 2 mm^2 de la superaleación sin adiciones fue de 0.015%, mientras para la superaleación con adiciones fue de 0.010%. La Figura 4.16 se presentan gráficas de distribución estadística del tamaño de la microporosidad empleando el método de distribución gaussiana. En la superaleación sin adiciones se encontraron tamaños de porosidad de 0.7 a $2.6 \mu\text{m}$, el tamaño de poro promedio de $1.5 \mu\text{m}$ se encontró con una frecuencia de 43%. Para el caso de la superaleación con adiciones se observó menor cantidad de porosidad con tamaños de 0.9 a $2.2 \mu\text{m}$ y un tamaño de poro promedio de $1.9 \mu\text{m}$ que se encontró con una frecuencia de 32%.

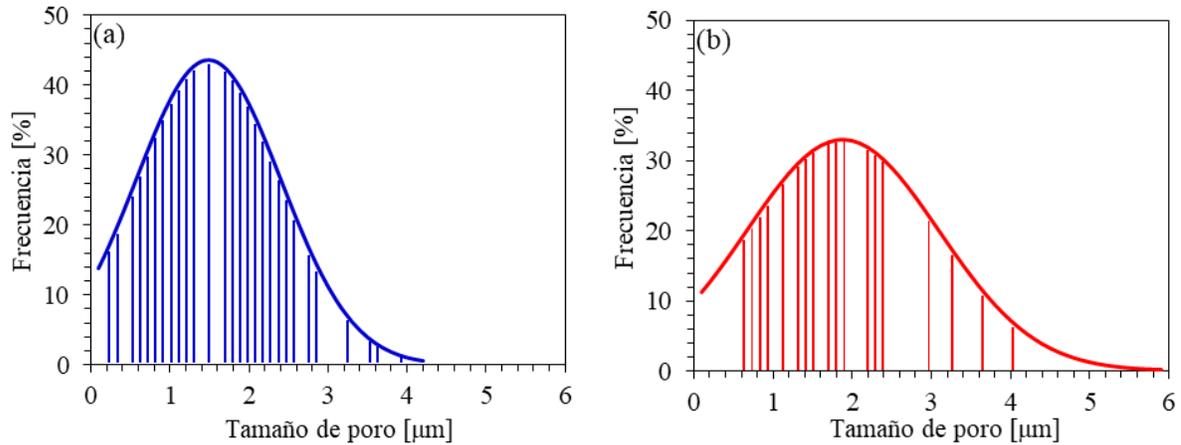


Figura 4.16 Distribución de microporosidad en condición de colada de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

Las aleaciones fabricadas bajo condiciones de vacío son inevitables la formación de microporosidades por contracción, debido a que se encuentra relacionado con el nivel de segregación química, velocidad de enfriamiento durante la solidificación y composición química de la aleación. Durante el proceso de solidificación la segregación química de algunos elementos puede quedar atrapado líquido subenfriado dentro de la región interdendrítica, cuando este líquido atrapado solidifica debido a la disminución de volumen se genera una contracción y un poro se genera [9].

Se ha reportado que la adición de B y Zr incrementa el volumen del eutéctico que ayuda a reducir la porosidad [74]. En el presente trabajo, se observó que las adiciones de B y Zr disminuyeron la frecuencia de formación de microporos en un 23%, pero el tamaño de la microporosidad incremento un 20%.

Para el presente trabajo, no es posible tener un resultado conclusivo de la aparición del B en la microestructura de la superaleación debido a las limitantes del detector empleado en la caracterización por MEB. Sin embargo, en la literatura se ha reportado el efecto benéfico de las adiciones de B. Considerando que el B presenta un comportamiento similar al del C, ya que al tener un radio atómico $R_B = 0.079$ nm similar al del C $R_C = 0.077$ nm es considerado un elemento intersticial que puede provocar un incremento en la red y a su vez un aumento de volumen durante su solidificación [11, 12, 75]. De acuerdo a las afirmaciones del efecto similar entre el B y C, el B se comportaría de manera segregante y propiciando la formación de carburos como lo Chen y col. [10], reportando que el C puede formar carburos MC en las zonas interdendríticas teniendo lugar

una expansión de volumen de esta fase sólida. Disminuyendo la porosidad por contracción si se forman grandes cantidades de carburos.

La participación del B como elemento aleante se ha reportado con mayor frecuencia en aleaciones base níquel, reportando que adiciones de este elemento contribuye en el incremento de la fracción eutéctica γ'/γ , endurecimiento de la fase γ' y en algunos casos cambios en la morfología de los carburos; además de un incremento en las propiedades mecánicas del material [11, 15, 18, 76, 77]. Kolb [16], Shinagawa [17] y Klein [78] adicionaron B en porcentajes menores al 0.12% atómico en aleaciones base cobalto, reportando la formación de boruros en los límites de grano cercanos a la fase γ' y un incremento en la resistencia mecánica y a la termofluencia de las aleaciones.

En caso del Zr, Heydari [74] reportó que retrasa la coalescencia de límite de grano o brazo dendrítico sin formación de carburos, permitiendo que el metal líquido llegue a las regiones subenfriadas llenando el volumen restante y así reducir el efecto de contracción sobre la formación de micro porosidad. Por otra parte, Jie [15] y Cortes [11] reportaron que las adiciones de Zr en aleaciones base níquel segrega en zonas eutécticas y promueve la formación de carburos MC ricos en Zr. Mientras que en aleaciones base cobalto promueve la formación de carburos MC como lo reporta Gui [44]; sin embargo, Bocchini [55] reportó que las aleaciones base cobalto que endurecen por precipitación de fase γ' el Zr se segrega en los límites de grano entre γ' y γ .

En el presente trabajo, las adiciones de Zr propiciaron la formación de carburos MC (Zr, Nb) en zonas interdendríticas, a los cuales se les puede atribuir la reducción de la micro contracción como lo reporta Heydari [74] y Cortes [11]. Además de la formación de estos carburos de Zr en las zonas interdendríticas, la posible segregación de B cerca a los límites de grano jugaría un papel muy importante para disminuir esta microporosidad en las aleaciones base cobalto, como lo reporta Bocchini [55]. Sin embargo, para el presente trabajo de investigación la detección del B mediante el detector empleado en MEB es limitada debido a su número atómico bajo (Número atómico del B es 4). Por otra parte, la Figura 4.17 muestra evidencia de carburos ricos en Zr ayudan a disminuir el tamaño de microporosidad en la superaleación con adiciones, ya que en zonas donde se encuentra presente el Zr se encuentran microporos de 0.8 μm . Mientras que las microporosidades cercanas a los carburos de niobio de la aleación sin adiciones, las porosidades presentan un tamaño de 1.5 μm , como se muestra en la Figura 4.18.

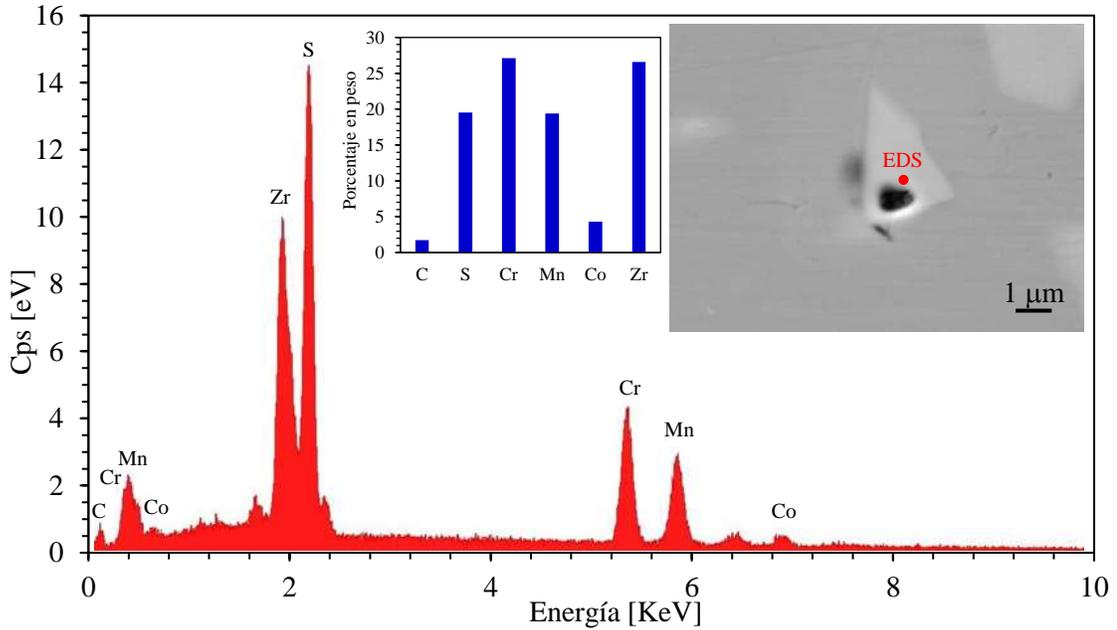


Figura 4.17 EDS de carburo MC rico en Zr asociado con la microporosidad en la aleación con adiciones (10000X).

4.4.2. Condición de homogenizado

El efecto del tratamiento térmico de homogenizado sobre la microporosidad de las aleaciones ha sido diferente para cada aleación. En la literatura se ha reportado en algunos casos que el problema de porosidad puede empeorar después de exponer a la aleación a un tratamiento térmico de homogenizado, presentando un notorio incremento en el tamaño y cantidad de porosidad [9, 79].

El homogenizado en la superaleación sin adiciones presentó un efecto negativo incrementando el volumen de la microporosidad a 0.029%, pero la frecuencia de aparición de microporosidad se redujo un 9%. El tamaño de microporosidad que se encontró fue entre 0.6 y 2.7 μm como se observa en la Figura 4.19(a). Por otra parte, la superaleación con adiciones se benefició con el homogenizado, con un volumen de microporosidad de 0.012% y un tamaño de microporosidad más pequeño que en la condición de colada con tamaños de 0.4 y 1.9 μm como se observa en la Figura 4.19(b).

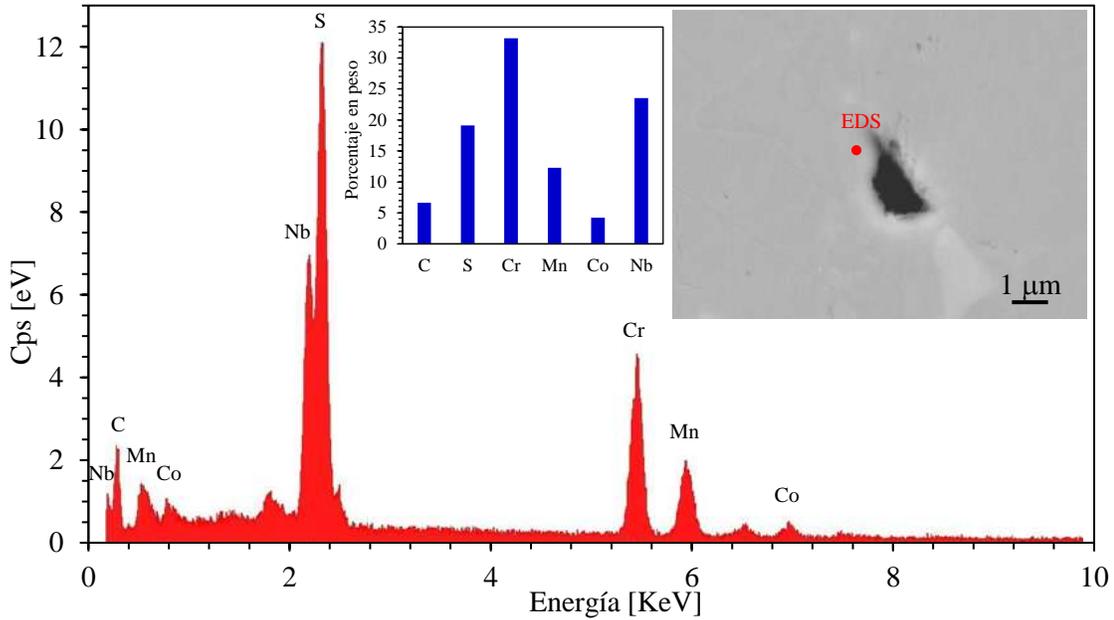


Figura 4.18 EDS de carburo MC rico en Zr asociado con la microporosidad en la aleación sin adiciones (10000X).

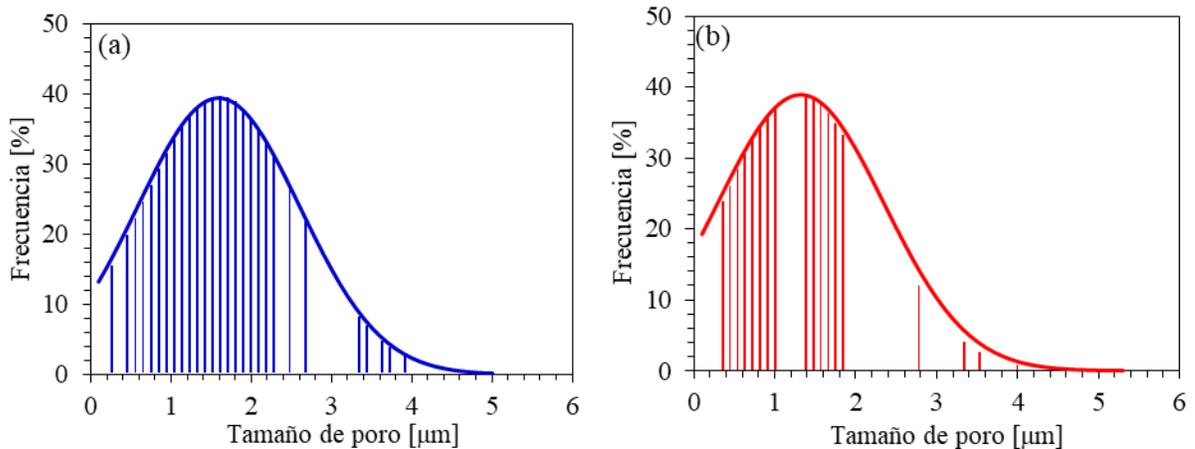


Figura 4.19 Distribución de microporosidad en condición de homogenizado de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

Bokstein [79], concluyeron que en super aleaciones base níquel se formaron nuevas porosidades después de tratamiento térmico de homogenizado, se lo atribuyen a la generación de vacancias por una difusión de elementos desequilibrada basada en el efecto Kirkendall-Frenkel. Debido a la influencia del coeficiente de difusión de elementos de aleación y el espaciamiento de las dendritas determinan la tasa de crecimiento de poros durante la homogenización. Por otra parte, Anton y Giamei [9], concluyeron que la porosidad de homogenización se puede disminuir reduciendo las

temperaturas de homogenizado o incrementando el tiempo de homogenización a elevadas temperaturas.

4.5. Microdureza Vickers

Las mediciones de microdureza se realizaron en la zona dendrítica e interdendrítica de ambas superaleaciones en condición de colada y homogenizado. Como se observa en la Figura 4.20, los valores de microdureza de condición de colada en la zona dendrítica se encuentran entre 360 y 342 HV, mientras que en la zona interdendrítica alcanza valores de 464 HV para la superaleación sin adiciones y 654 HV para la superaleación con adiciones. El incremento en microdureza en la región interdendrítica es atribuido a la formación de carburos MC ricos en Zr.

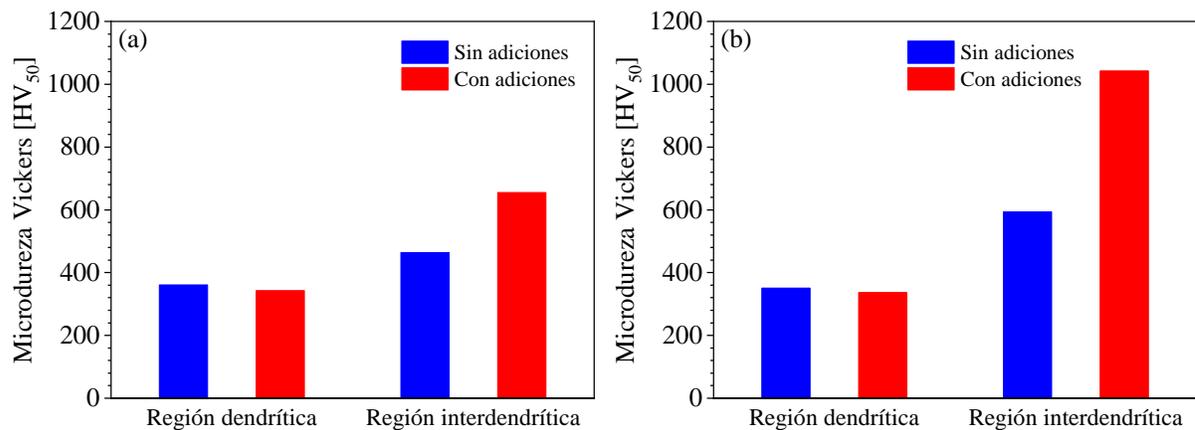


Figura 4.20 Microdureza Vickers de las superaleaciones sin adiciones y con adiciones en (a) colada y (b) homogenizado.

Zhu y col. [49] y Hosseini y col. [80] reportaron segregación de B y Zr en regiones interdendríticas de una superaleación base níquel, ellos explican que esos elementos tienen un efecto significativo en la segregación de otros elementos en esta región, en consecuencia, otras fases o carburos son precipitados en la región interdendrítica incrementa la microdureza.

Para el caso de la condición de homogenizado se observa un decremento en la microdureza en la región dendrítica de 350 HV para la superaleación sin adiciones y 336 HV para la aleación con adiciones. Por otra parte, la región interdendrítica incrementa su microdureza debido a la difusión de elementos como Nb y W. Los valores de esta región alcanzan 593 y 1023 HV para las superaleaciones sin adiciones y con adiciones.

4.6. Comportamiento al creep

4.6.1. Superaleación sin adiciones

Los especímenes de la superaleación sin adiciones fueron ensayados para analizar la vida al creep de la superaleación base a diferentes temperaturas (700, 750 y 800 °C) y esfuerzos (200, 250, 300, 350, 400 MPa).

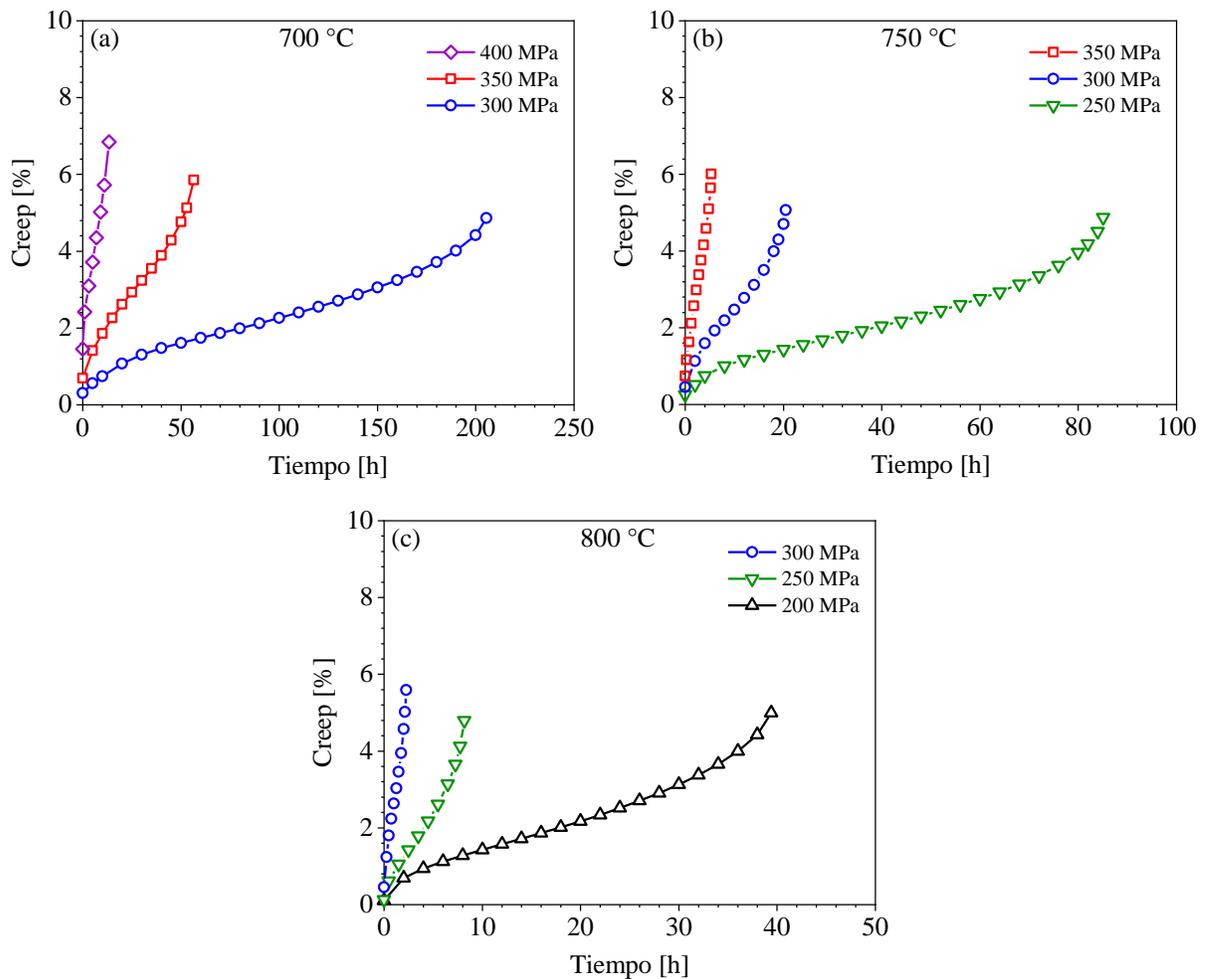


Figura 4.21 Historial del ensayo de creep de la superaleación sin adiciones a diferentes temperaturas (a) 700 °C, (b) 750 °C y (c) 800 °C.

Los resultados del porcentaje de creep en función del tiempo para las tres temperaturas se observa en la Figura 4.21. Como se puede observar, la superaleación presenta las tres etapas

características de creep y la influencia de las diferentes condiciones de la prueba en la forma y extensión de las curvas de creep [35].

Se observa una deformación instantánea mayor al incrementar el esfuerzo aplicado en todas las condiciones. El fenómeno de creep es dependiente de las condiciones de temperatura y esfuerzo aplicado, se puede observar claramente en los tres gráficos al incrementar el esfuerzo en cada condición de temperatura. También se puede apreciar cuando se tiene un esfuerzo y se incrementa la temperatura, como se muestra en la condición de 300 MPa en las diferentes temperaturas. Por lo cual, se disminuyó el esfuerzo aplicado al incrementar la temperatura con la finalidad de observar las tres etapas del fenómeno de creep. El porcentaje de creep incrementa a menores temperaturas y mayores esfuerzos aplicados como se observa en la Figura 4.22(a). Por otra parte, el tiempo de ruptura disminuye drásticamente al incrementar el esfuerzo en todas las condiciones de temperatura, como se aprecia en la Figura 4.22(b).

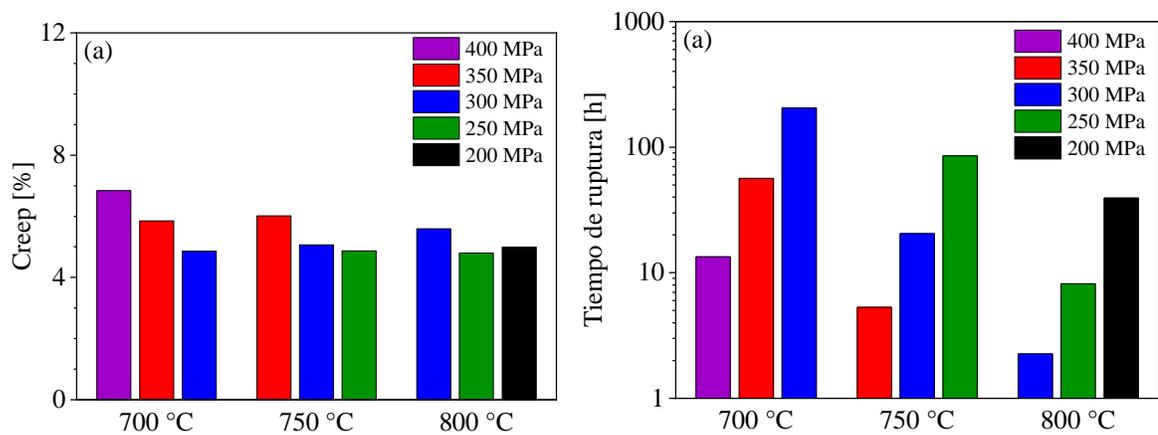


Figura 4.22 (a) Porcentaje de creep y (b) tiempo de ruptura de la superaleación sin adiciones.

Observar los datos anteriores desde la perspectiva del “*creep rate*” ($\dot{\epsilon}$), o tasa de deformación, en función del tiempo se visualiza la etapa de estado estable o “*steady state*”. Como se puede observar en la Figura 4.23, esta etapa disminuye su longitud debido al incrementar el esfuerzo y la temperatura aplicada, atribuido a que el proceso de endurecimiento por deformación predomina sobre la recuperación del material, provocando una reducción de la etapa estable [6, 81]. En la etapa de estado estable el creep rate permanece constante durante un periodo de tiempo, en esta región el creep rate se denomina “*steady state creep rate*” ($\dot{\epsilon}_{ss}$) [22, 81].

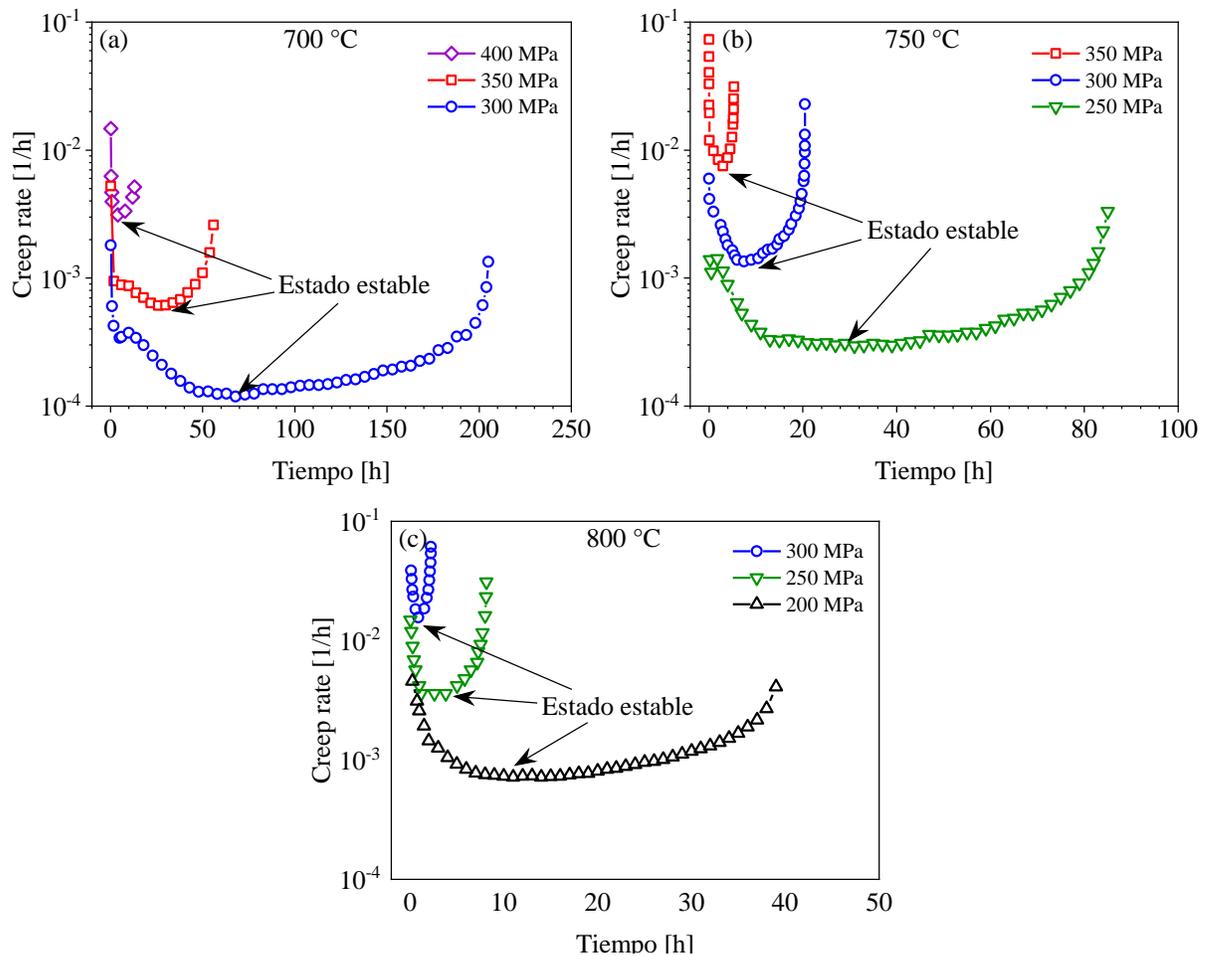


Figura 4.23 Creep rate en función del tiempo de la superaleación sin adiciones a temperaturas de (a) 700, (b) 750 y (c) 800 °C.

4.6.2. Superaleación con adiciones

Los especímenes de la superaleación con adiciones fueron ensayados a diferentes temperaturas (700, 750 y 800 °C) y esfuerzos (200, 250, 300, 350 MPa), para analizar el efecto de la adición de B y Zr en la resistencia al creep. Debido al proceso de manufactura de los especímenes el número de pruebas y condiciones fue menor al obtenido con la superaleación sin adiciones, por lo cual, se seleccionó las condiciones representativas para realizar la comparativa y analizar el efecto de las adiciones de B y Zr.

En la Figura 4.24 muestran los resultados de la deformación por creep en función del tiempo. Al igual que en la superaleación sin adiciones, esta superaleación presenta las tres etapas

características de creep y se observa la influencia de la temperatura y esfuerzo aplicado en la forma y extensión de las curvas de creep.

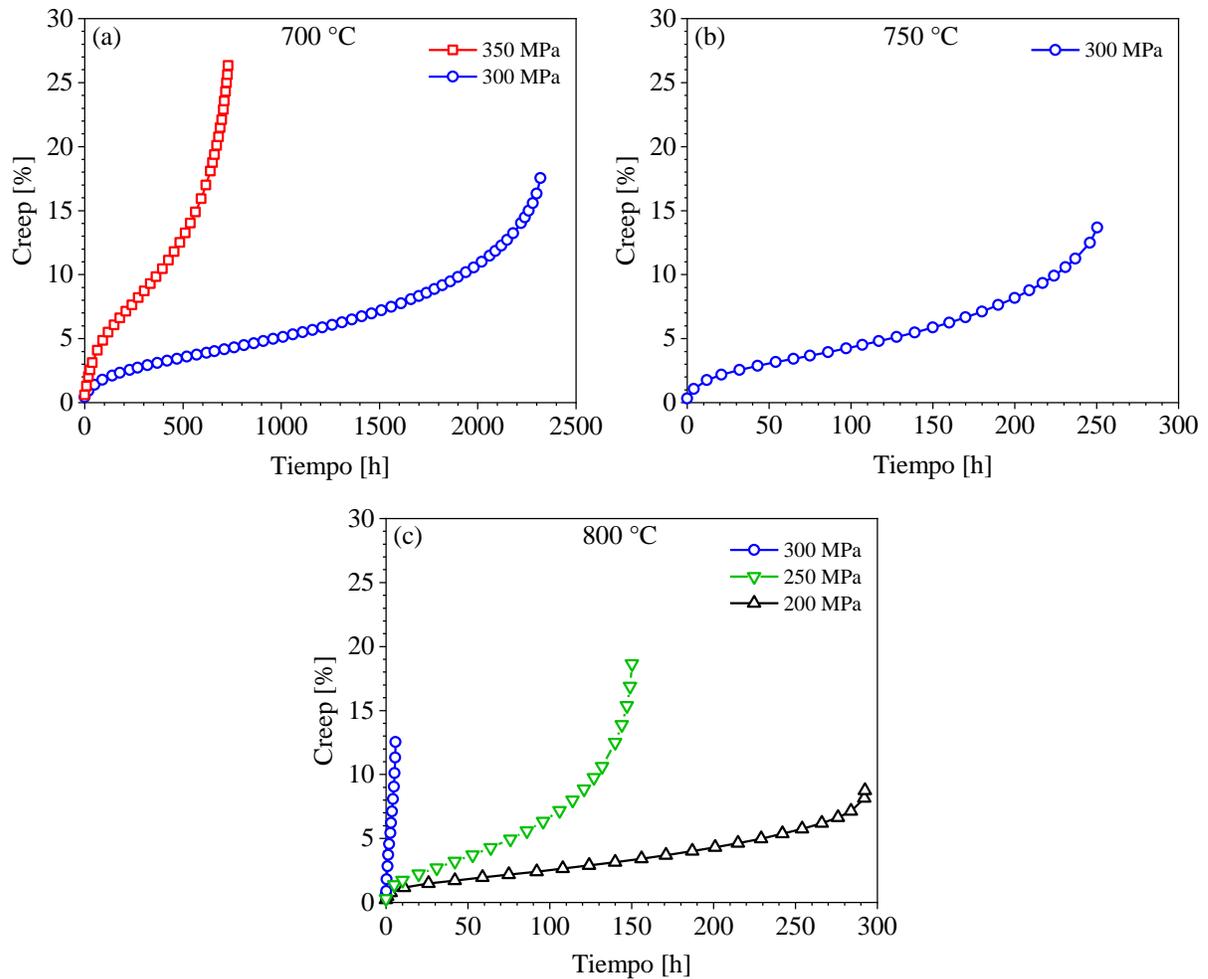


Figura 4.24 Historial del ensayo de creep de la superaleación con adiciones a diferentes temperaturas (a) 700 °C, (b) 750 °C y (c) 800 °C.

En la Figura 4.25 se muestran los datos anteriores desde la perspectiva del $\dot{\epsilon}$ donde se aprecia las etapas del estado estable. Como se observa, el $\dot{\epsilon}$ se ve influenciado con el incremento del esfuerzo y la temperatura. Es notorio que el estado estable disminuye al incrementar el esfuerzo en cada condición de temperatura. Además, se aprecia que el estado estable es solo un punto de inflexión y no una región como se ha descrito en la literatura.

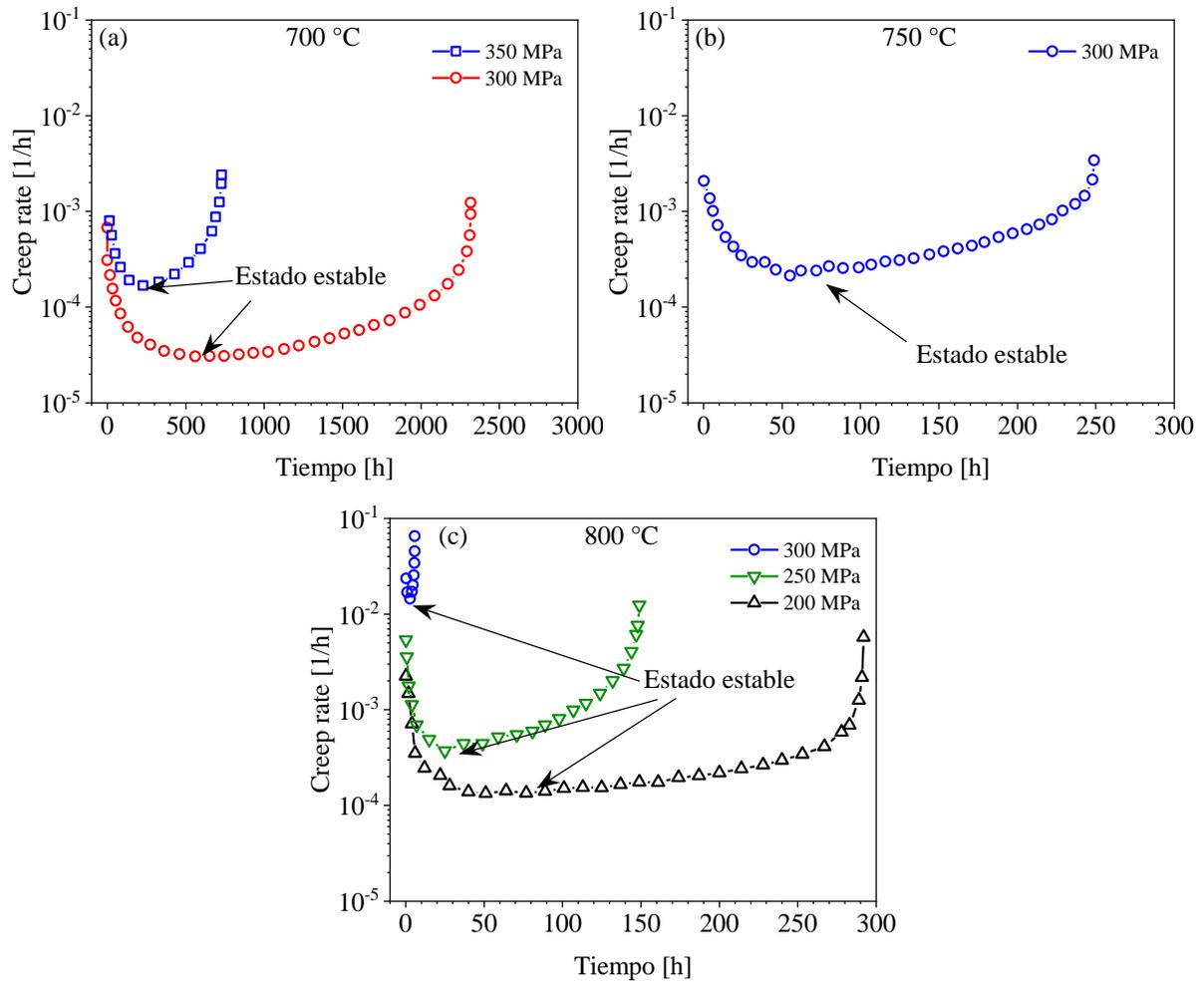


Figura 4.25 Creep rate en función del tiempo de la superaleación con adiciones a temperaturas de (a) 700, (b) 750 y (c) 800 °C.

4.6.3. Comparativa entre la superaleación sin y con adiciones

La Figura 4.26 muestra los resultados de creep de ambas superaleaciones en función del tiempo. Los resultados indican que a temperaturas de 700 y 750 °C con esfuerzo de 300 MPa la superaleación con adiciones exhibe mayor deformación (≈ 3.5 veces) y el tiempo de ruptura (≈ 10 veces) comparado con los especímenes de la superaleación sin adiciones. Similarmente, en la condición de 350 MPa de la superaleación con adiciones el porcentaje de creep y el tiempo de ruptura son aproximadamente 4.5 y 11 veces mayores.

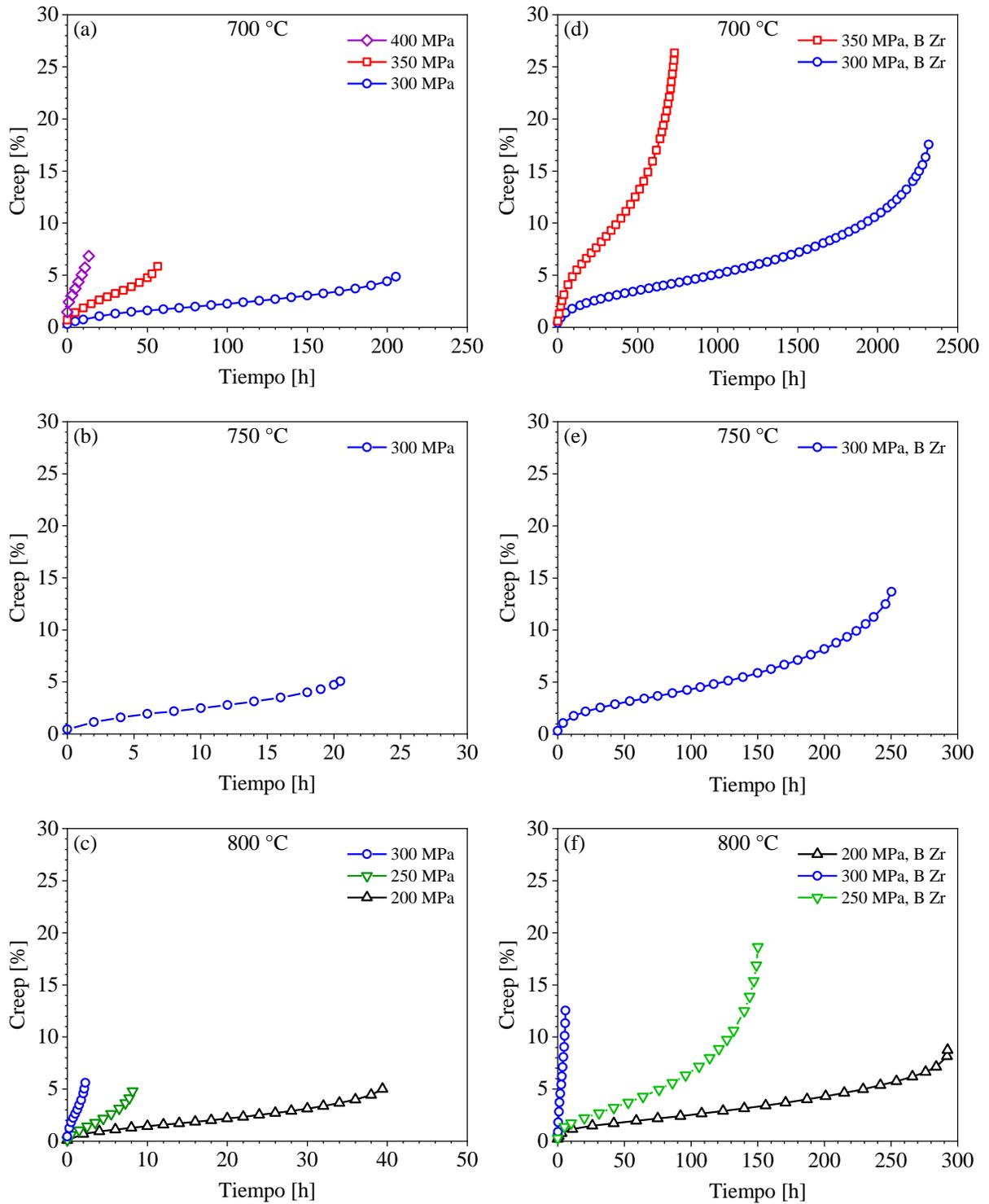


Figura 4.26 Comparativa de los resultados de creep de la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.

En cambio, con el incremento de temperatura el tiempo de ruptura de los especímenes se reduce. Sin embargo, a temperaturas de 800 °C y esfuerzos de 300, 250 y 200 MPa, las probetas con

adiciones presenta mayor tiempo de ruptura y resistencias al creep, con un promedio de 9.5 y 2.6 veces en comparación de las probetas sin adiciones.

Los resultados experimentales indican que las adiciones de B y Zr tienden a retrasar el tiempo de ruptura e incrementar el porcentaje de creep como se observa en la Figura 4.27, donde se resumen los resultados del porcentaje de creep y tiempo de ruptura de ambas superaleaciones ensayadas a 700, 750 y 800 °C. Se puede observar que los especímenes de la superaleación con adiciones muestran una gran deformación plástica a la fractura, mientras los especímenes de las superaleaciones sin adiciones muestran una reducción marcada en la deformación por creep. Ambas superaleaciones muestran un decremento en el tiempo de ruptura al incrementar las condiciones de la prueba y nuevamente comparado con la superaleación sin adiciones, la superaleación con adiciones muestra un incremento en el tiempo de ruptura para las mismas condiciones como se observa en la Figura 4.27(b).

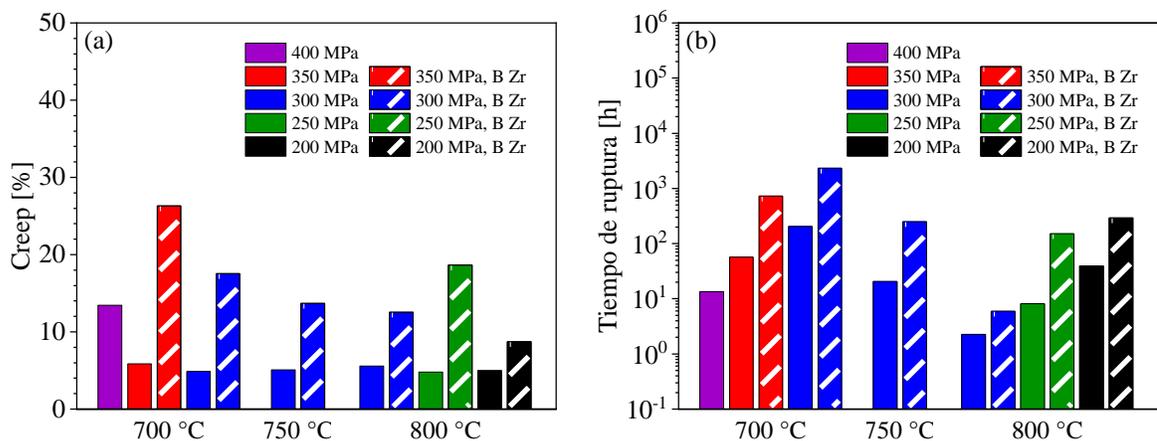


Figura 4.27 Comparativa del (a) porcentaje de creep y (b) tiempo de ruptura de ambas superaleaciones.

En la Figura 4.28 se muestra los datos analizados en términos del creep rate ($\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt$) en función de la deformación por creep o “*creep strain*”. Para todas las condiciones, se puede observar claramente las tres etapas de creep (i) etapa primaria, (ii) etapa secundaria o estado estable y (iii) etapa terciaria. Como se puede observar, la etapa primaria el creep rate disminuye conforme el tiempo va incrementando, esto puede atribuirse al endurecimiento por deformación o disminución en la movilidad de dislocaciones [35].

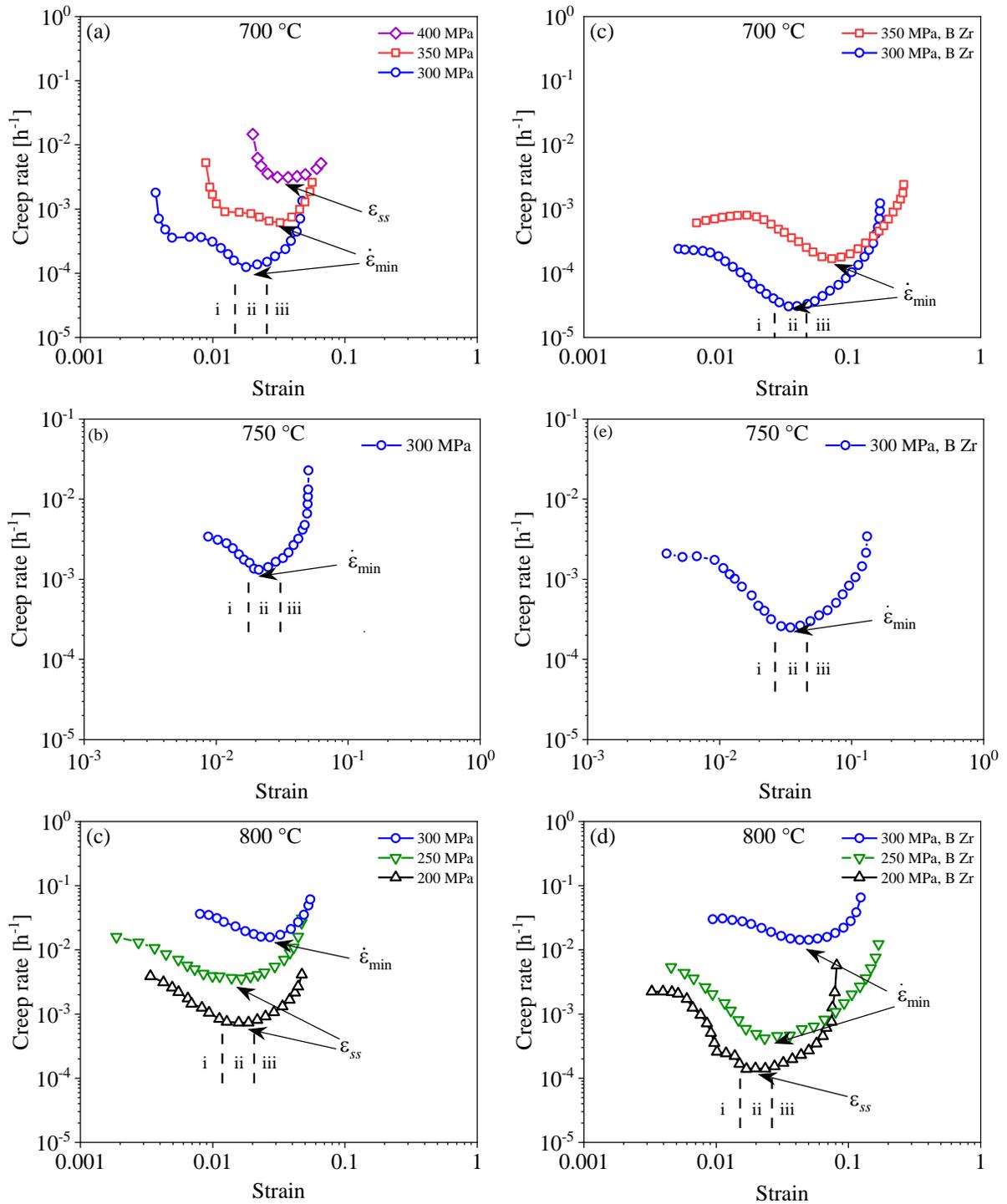


Figura 4.28 Creep rate a 700, 750 y 800 °C de la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.

La etapa secundaria de creep, conocida también como estado estable o steady state, ocurre una competencia entre la velocidad de generación de dislocaciones que contribuyen al endurecimiento

y la velocidad de recuperación del material que contribuye a la relajación de esfuerzos y aniquilación de dislocaciones [6, 35, 82].

En la literatura se ha explicado como en algunos casos la etapa secundaria de creep es demasiado corta y en ocasiones puede llegar a ser un punto de inflexión [22], en este caso, el proceso de endurecimiento es alcanzado durante la primera etapa de creep y el valor del punto de inflexión es considerado como el creep rate, que es comúnmente denominado como “*minimum creep rate*” ($\dot{\epsilon}_{\min}$) [6, 22, 81]. Finalmente, en la tercera etapa de creep la deformación por creep incrementa rápidamente con el tiempo y los micro huecos coalescen hasta llegar a la fractura. Como se puede observar en la Figura 4.29 las adiciones de B y Zr reducen significativamente el minimum creep rate en todas las temperaturas, por ejemplo, los especímenes con adiciones tienen un minimum creep rate en todas las condiciones. Los resultados muestran que a 700 °C la superaleación con adiciones exhibe una reducción de 97 y 74% a 350 y 300 MPa. Mientras que a 800 °C el minimum creep rate disminuye un 32 y 83% a 300 y 200 MPa. Resultados similares fueron reportados por Bocchini y col. [55] en una aleación Co-Al-W con adiciones de 0.005B y 0.05Zr (% atómico).

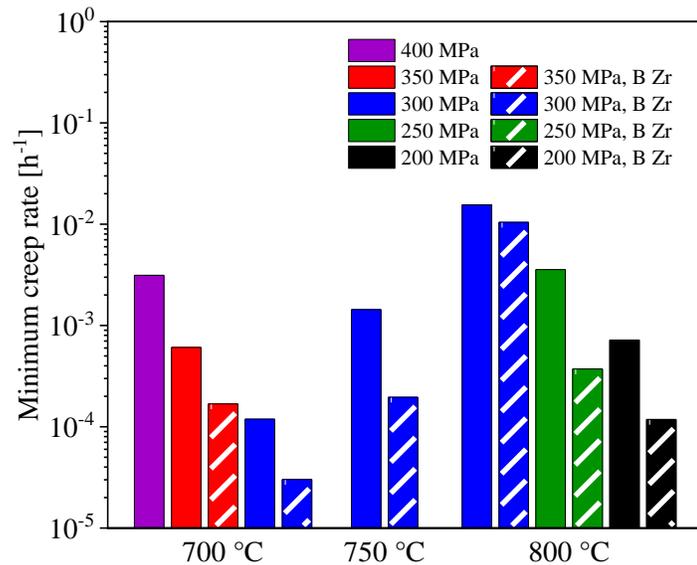


Figura 4.29 Minimum creep rate para diferentes pruebas de creep a 700. 750 y 800 °C.

4.6.4. Ecuación constitutiva de creep

La ecuación constitutiva de creep que relaciona esta dependencia entre la temperatura y el esfuerzo aplicado con el creep rate. A partir de las temperaturas (700 y 800 °C) a las que se

realizaron las pruebas de creep se calculó la temperatura homologus (T_h) de cada condición, los valores calculados de la T_h son intermedios (0.52 y 0.60). Consecuentemente, la ecuación general que describe el steady state creep rate ($\dot{\epsilon}_{ss}$) puede describir el mecanismo principal de creep durante los ensayos realizados:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

Donde n es el exponente de esfuerzo, A es una constante del material, Q es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta de la prueba. El primer término de la ecuación representa la ley de potencia de creep dependiente del esfuerzo, por lo tanto, una combinación de esfuerzo y temperatura es suficiente para el movimiento de dislocaciones. El segundo término indica que el proceso de creep es un proceso de activación térmica que sigue el comportamiento de Arrhenius [22, 36, 81].

Partiendo del primer término de la ecuación dependiente del esfuerzo, se puede calcular el valor del exponente n y la constante A mediante un gráfico de doble logaritmo, que nos permite conocer de manera analítica el mecanismo que controla el proceso de creep, y esta descrito por la siguiente ecuación:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \quad (3)$$

El régimen de creep de las muestras ensayadas de ambas superaleaciones pueden analizarse conociendo el minimum creep rate $\dot{\epsilon}_{min}$. Por lo tanto, usando la dependencia del esfuerzo aplicado se puede caracterizar el parámetro n como:

$$n = \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_{min})}{\partial \ln(\sigma)_T} \quad (4)$$

El exponente se encuentra relacionado con el mecanismo que controla el proceso de creep, para la ley de potencia de Norton es común encontrar valores de $n \geq 5$ [83]. Los resultados experimentales de ambas superaleaciones se muestran en la Figura 4.30, para el caso de las

muestras sin adiciones $n_{800\text{ °C}}$ es 40% más bajo que $n_{700\text{ °C}}$. Mientras que, en los especímenes de la superaleación con adiciones la Figura 4.30(b) muestra que el exponente n no presenta un cambio importante relacionando con la temperatura de la prueba de creep con valores de 11.17 (a 700 °C) y 10.84 (a 800 °C). En la literatura, la ley de potencia de creep puede describir el mecanismo por deslizamiento de dislocaciones cuando los valores del exponente de esfuerzo es $n \geq 5$ [22, 23, 81, 84, 85].

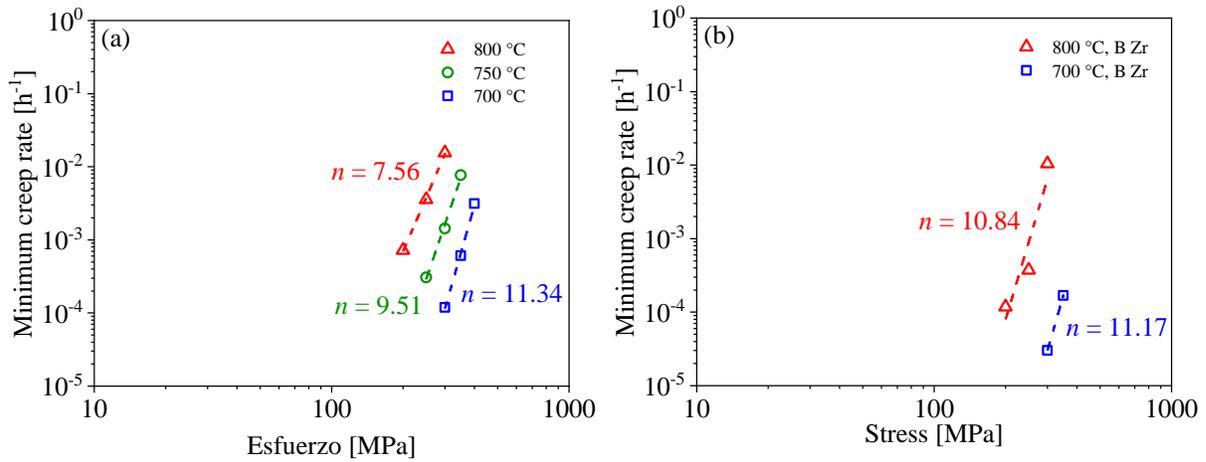


Figura 4.30 Creep rate en función del esfuerzo a dos temperaturas de las superaleaciones (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

Como se sabe, el segundo término de la ecuación indica que el creep es un proceso de activación que nos permite saber la energía de activación del proceso en el ensayo de creep, descrito por la ecuación:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5)$$

La energía de activación se puede obtener de los datos experimentales mediante un arreglo de la ecuación (5) para obtener.

$$\ln(\dot{\epsilon}_{ss}) = \frac{-Q}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (6)$$

Aquí la relación $-Q/R$ es la pendiente de los datos. De este modo, los datos experimentales son mostrados en la Figura 4.31. La energía de activación (Q) para las muestras de creep sin y con adiciones son 422.94 kJ/mol y 504.38 kJ/mol. La energía de activación de la superaleación sin adiciones es aproximadamente 13.7% mayor que el valor de 365 kJ/mol reportado por Sun y col. [85] en un sistema de aleación Co-Cr-Mo fabricado por manufactura aditiva.

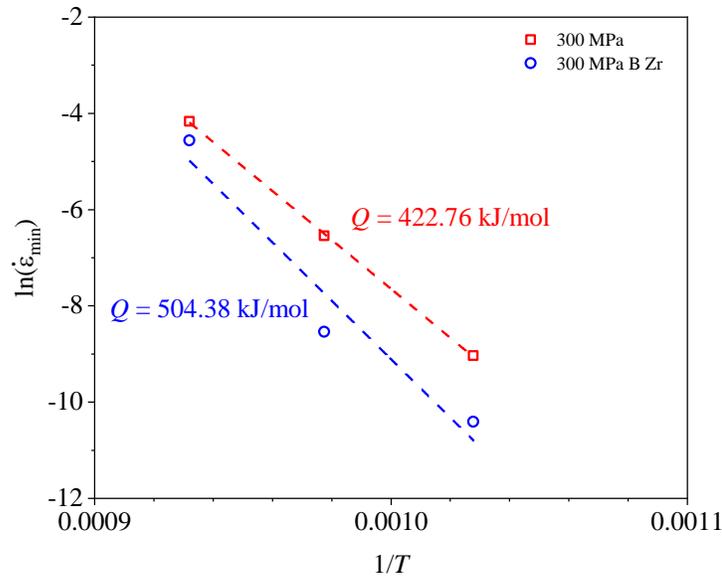


Figura 4.31 Variación de la energía de activación Q como función del recíproco de la temperatura a 300 MPa para superaleaciones (\square rojo) sin adiciones y (\circ azul) con adiciones.

Sklenicka y col. [6], realizaron ensayos de creep en una aleación del sistema Co-Ni-W con adiciones de Nb y Ta, los autores reportan valores de exponente de esfuerzo $n \approx 8$ indicando que el mecanismo de deformación presente es mediante movimiento de dislocaciones, en sus experimentos las pruebas de creep se llevaron a cabo a temperaturas de 900 y 1000 °C en un rango de esfuerzos de 40 a 80 MPa. El trabajo de investigación de Sun y col. [85] reportaron que en un sistema Co-Cr-Mo en el cual se hicieron variaciones en las adiciones de Cr y Mo el comportamiento al creep puede ser descrito por la ley de potencia de creep de alta temperatura, el exponente de esfuerzo que calcularon a una temperatura de 700 °C fue $n = 5$ en un rango de esfuerzo de 240 a 330 MPa. Dvorak y col. [84], reportaron que la ley de potencia de creep de alta temperatura puede describir el comportamiento y mecanismo de creep con valores del exponente de esfuerzo entre 7.0 y 8.5 en un rango de esfuerzos entre 30 y 200 MPa y temperaturas de 900 y 1000 °C.

4.6.5. Modelo de Monkman-Grant

En los resultados de creep se exhiben etapas terciarias extensas de deformación por creep y las etapas de minimum creep rates $\dot{\epsilon}_{\min}$ muy cortas, Dobeš and Milička [86] modifico la ecuación MMG de Monkman-Grant para analizar los datos experimentales:

$$\frac{t_f}{\epsilon_{\min}} = \dot{\epsilon}_{\min}^{-\alpha} K_{MMG} \quad (7)$$

Donde t_f es el tiempo de falla, α y K son constantes. La constante se obtuvo usando los datos experimentales en una gráfica de doble logaritmo de la relación de MMG como se muestra en la Figura 4.32. La Figura 4.32(a) muestra las gráficas individuales de las dos superaleaciones, como se observa en la figura, los resultados experimentales pueden ser ajustados de manera lineal con un alto nivel de confianza ya que las pendientes de ambas superaleaciones son ≈ -1 . Se ha reportado que la dependencia lineal mostrada en la Figura 4.32(a) relaciona la ϵ_f con un proceso de creep controlado por deformación para las condiciones experimentales de este trabajo. En la Figura 4.32(b) muestra que analizar los datos de ambas aleaciones no presenta un cambio significativo en el ajuste lineal de la pendiente.

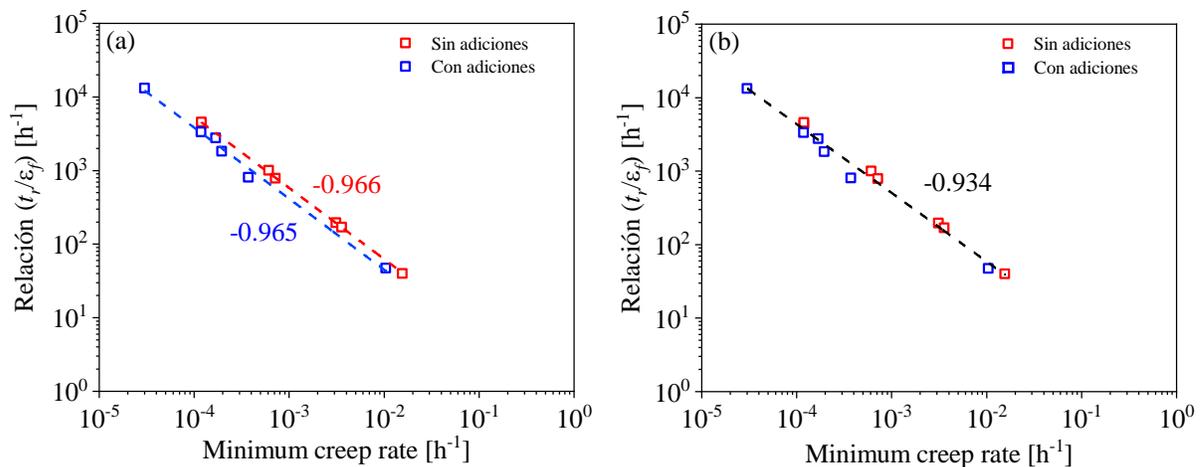


Figura 4.32 Grafica de doble logaritmo de los datos experimentales usando la ecuación modificada de Monkman-Grant (a) pendiente para cada superaleación, (b) pendiente para todos los datos experimentales.

4.6.6. Parámetro de Larson-Miller (*LMP*)

El parámetro de Larson-Miller es empleado para predecir la vida al creep de un material sometido a temperaturas elevadas, el *LMP* fue calculado usando diferentes resultados de creep a temperaturas de 700, 750 y 800 °C bajo diferentes niveles de esfuerzos. el parámetro se puede expresar de la siguiente forma:

$$LMP = T(\log t_r + C) \quad (7)$$

Donde *LMP* es el parámetro de Larson-Miller, *T* es la temperatura de la prueba, *t_r* es el tiempo de ruptura de la prueba de creep y *C* es una constante del material, la cual puede determinarse de forma gráfica a partir del tiempo de ruptura de creep en función de la temperatura de la prueba [23]. El parámetro de Larson-Miller se puede emplear para determinar el tiempo de ruptura estimado para cualquier condición en función del esfuerzo mediante una regresión lineal a partir de un gráfico con los resultados obtenidos de los ensayos. Como se observa en la Figura 4.33, de los resultados obtenidos experimentalmente se calculó el parámetro de Larson-Miller empleando un valor de un valor de *C* = 18.1, reportado por Sun y col. para una aleación base cobalto del sistema Co-Cr-Mo [85].

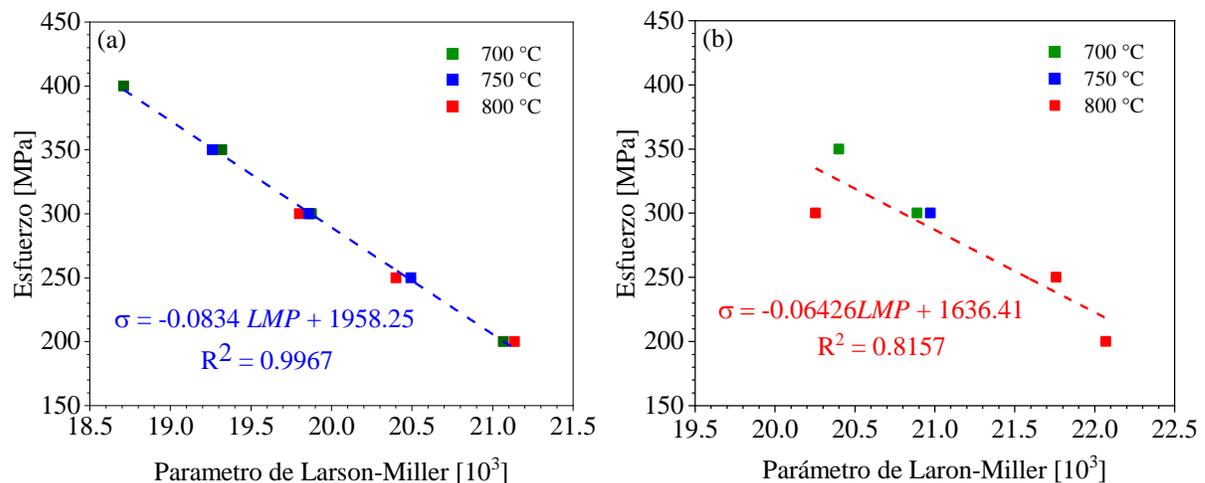


Figura 4.33 Parámetro de Larson-Miller a temperatura de 700, 750 y 800 °C a diferentes niveles de esfuerzo para la superaleación (a) sin adiciones y (b) con adiciones.

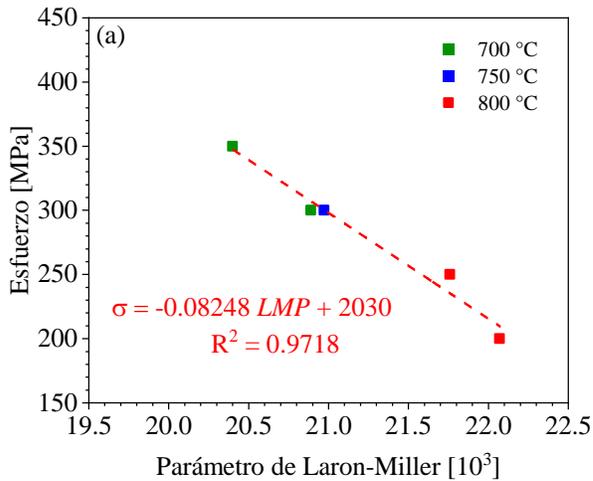
La ecuación de regresión lineal para la superaleación sin adiciones mostrada en la Figura 4.33(a) y la relación del parámetro de Larson-Miller es posible calcular un tiempo de ruptura estimado para otras condiciones de esfuerzo y temperatura.

En el caso de la ecuación de regresión lineal para la superaleación con adiciones de la Figura 4.33(b), el ajuste de los datos experimentales a una línea recta es disperso en comparación al obtenido con los resultados de la superaleación sin adiciones. Se observa que el valor que genera esta dispersión en los datos experimentales es el de la condición de 300 MPa y 800 °C, provocando que al emplear las ecuaciones calculadas los valores estimados del tiempo de ruptura sean más alejados de los obtenidos de la parte experimental, como se muestra en la Tabla 4.7, presentando un margen de error de un 30%. En cambio, si empleamos la ecuación obtenida de la aleación sin adiciones, los valores calculados son semejantes a los obtenidos de manera experimental.

Tabla 4.7 Comparativa entre el tiempo de ruptura calculado con el experimental

Condiciones		Aleación sin adiciones		Aleación con adiciones	
Temperatura [°C]	Esfuerzo [MPa]	t_r experimental [h]	t_r calculado [h]	t_r experimental [h]	t_r calculado [h]
700	300	205	209.46	2319	2097.35
	350	56.6	50.98	729.48	467.09
	400	13.4	12.41	-	-
750	250	85.1	80.69	-	-
	300	20.48	21.04	250.37	188.28
	350	5.3	5.48	-	-
800	200	39.39	33.97	292.5	322.46
	250	8.15	9.43	-	-
	300	2.25	2.61	5.92	21.16

Los resultados obtenidos respecto al cálculo del tiempo de ruptura para la superaleación con adiciones proporcionan una idea sobre un posible defecto en la condición de 300 MPa y 800 °C, lo cual provocó una ruptura más rápida. La gráfica sin los valores de la condición de 300 MPa y 800 °C se obtiene un mejor ajuste lineal, como se observa en la Figura 4.34. Calculando los valores estimados del tiempo de ruptura a partir de este nuevo cálculo se aprecia un margen de error menor en comparación a los primeros valores calculados (Figura 4.33(b)). Utilizando este ajuste el valor estimado del tiempo de fractura la condición de 300 MPa y 800 °C sería de 28 h, por lo cual, podría dar indicios sobre algún defecto en la probeta ensayada provocando su ruptura temprana.



(b)

Condiciones		Aleación con adiciones	
Temperatura [°C]	Esfuerzo [MPa]	t_r experimental [h]	t_r calculado [h]
700	300	22319	2897.61
	350	729.48	718.84
750	300	250.37	256.05
	200	292.50	355.46
800	250	150.10	100.41
	300	-	28.36

Figura 4.34 Relación entre el esfuerzo y el parámetro de Larson-Miller para la aleación (a) con adiciones de B y Zr y (b) comparativa del cálculo del tiempo de ruptura con el experimental.

4.7. Microestructura después del ensayo de creep

4.7.1. Daño de creep en la superaleación sin adiciones

Las muestras de la superaleación sin adiciones muestra menor tiempo de ruptura en comparación con las muestras con adiciones, por lo cual, se enfocará la atención en la microestructura de esta superaleación en este apartado. La Figura 4.35 y Figura 4.36 muestran microfotografías de MEB de la condición de homogenizado antes y después del ensayo de creep. Como se discutió anteriormente en la Figura 9(a), en los brazos dendríticos se localizaron algunos carburos de tipo esqueleto e irregulares, pero a consecuencia del tratamiento térmico de homogenizado algunos carburos tipo esqueleto fueron fragmentados en partículas más pequeñas y menos interconectadas.

Durante el proceso de creep, las muestras de la superaleación se sometieron a un proceso difusivo que gradualmente produjo cambios en la morfología de los carburos como se muestra en la Figura 4.35(b-d) para los esfuerzos de 400, 350 y 300 MPa.

En la Figura 4.35(b) a 400 MPa y un t_f de 13.3 h, se observa un crecimiento de carburos y transformación de morfología donde se puede distinguir tres configuraciones de carburos (i) elongados y grandes, (ii) carburos largos de tipo esqueleto y (iii) algunos carburos pequeños y dispersos. De manera similar, en la Figura 4.35(c) se puede observar que a 350 MPa y un t_f de 56.6 h el proceso de difusión continua con el crecimiento y transformación en la morfología de carburos, donde se observan más configuraciones de tipo esqueleto junto con carburos más grandes y

alargados. Finalmente, en la Figura 4.35(d) para la muestra ensayada a 300 MPa y un t_f de 205 h los carburos tipo esqueleto son predominantes en la microestructura.

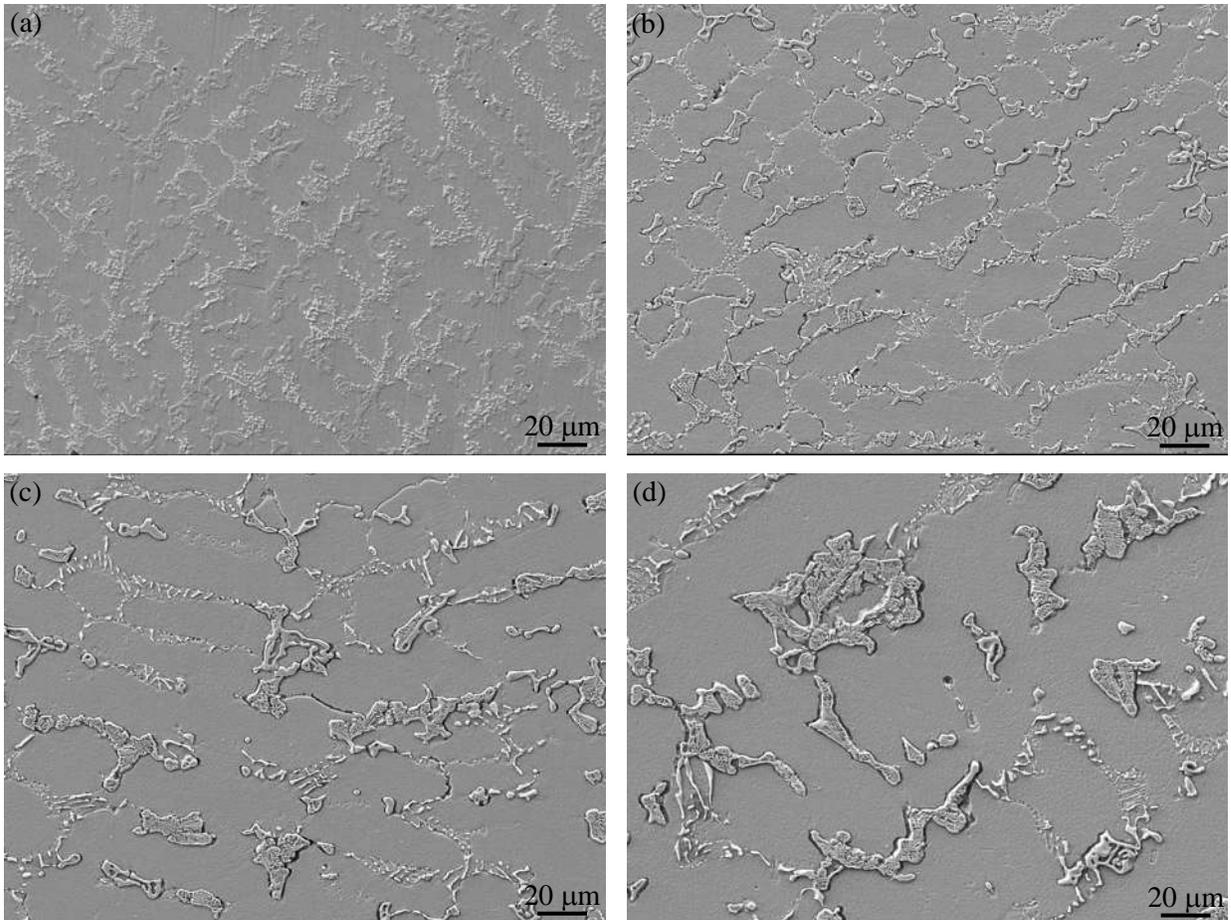


Figura 4.35 Imágenes de barrido de la superaleación sin adiciones homogenizada (a) antes de creep y después de creep a 700 °C por esfuerzos de (b) 400 MPa, (c) 350 MPa y (d) 300 MPa.

El mismo cambio en la morfología y coalescencia de los carburos ocurre en las muestras ensayadas a 750 y 800 °C como se observa en la Figura 4.36, en estos casos para las muestras de 750 °C a 350, 300 y 250 MPa los tiempos de fractura son de 5.3, 20.5 y 85.1 h. Mientras que, a 800 °C a esfuerzos de 300, 250 y 200 MPa el tiempo de fractura son de 2.23, 8.15 y 39.4 h.

Analizando el daño por creep cercano a la superficie de fractura de la superaleación sin adiciones, como se muestra en la Figura 4.37, se observa que independientemente de las condiciones del ensayo (temperatura y nivel de esfuerzo) la evolución del daño por creep inicia principalmente en los carburos con configuración de esqueleto en la interface carburo/matriz.

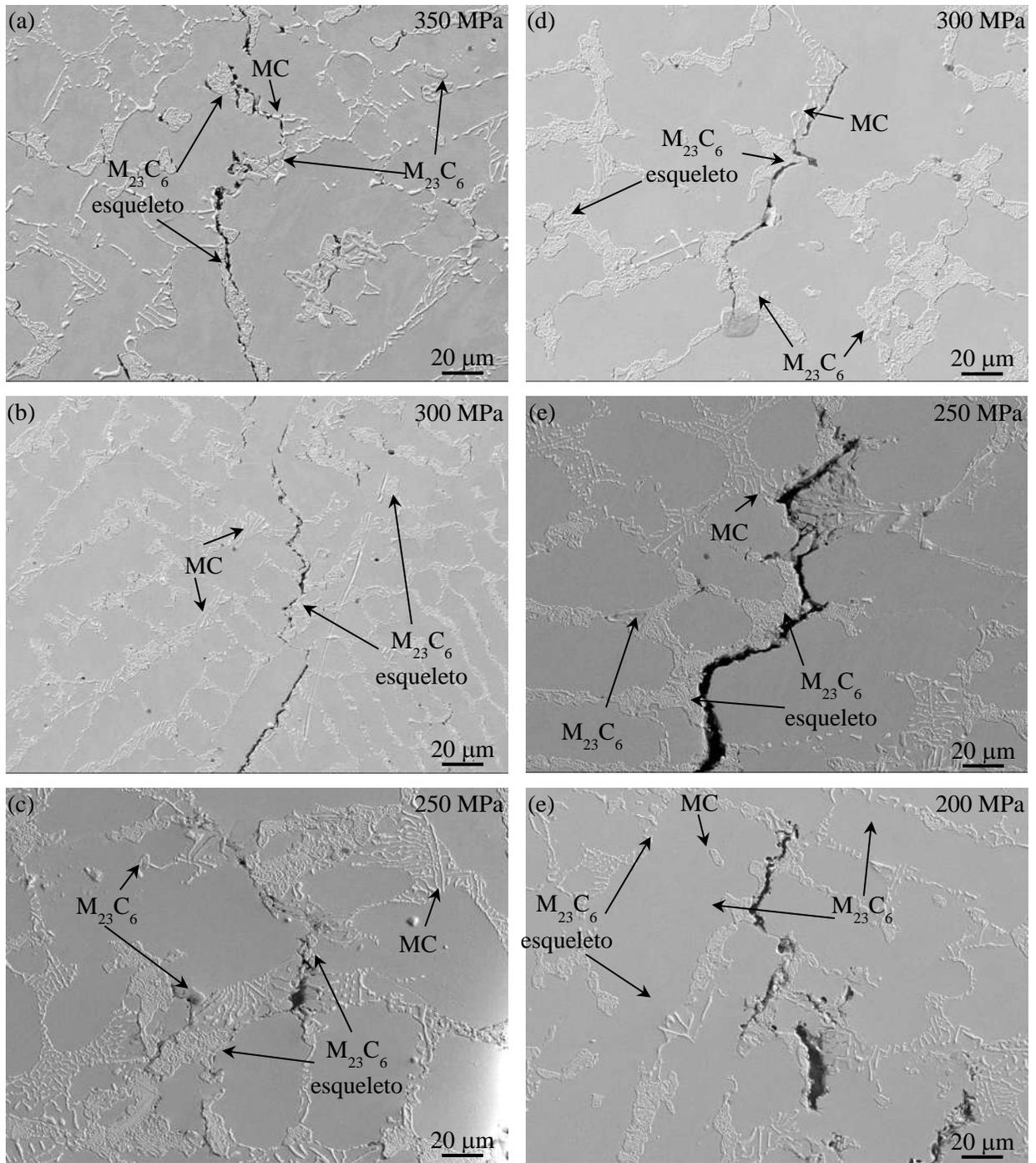


Figura 4.36 Imágenes de barrido de la superaleación sin adiciones homogenizada a temperaturas de (a-c) 750 °C y (d-f) 800 °C con diferentes esfuerzos.

La fractura puede estar relacionada con la discordancia del coeficiente de expansión térmica entre los carburos duros pero frágiles y la matriz dúctil y el proceso de degradación de carburos que tiene lugar durante el ensayo de creep. Estos dos factores contribuyen a la fractura de los

carburos bajo la acción del esfuerzo y temperatura, así como la decohesión de la interface carburo/matriz.

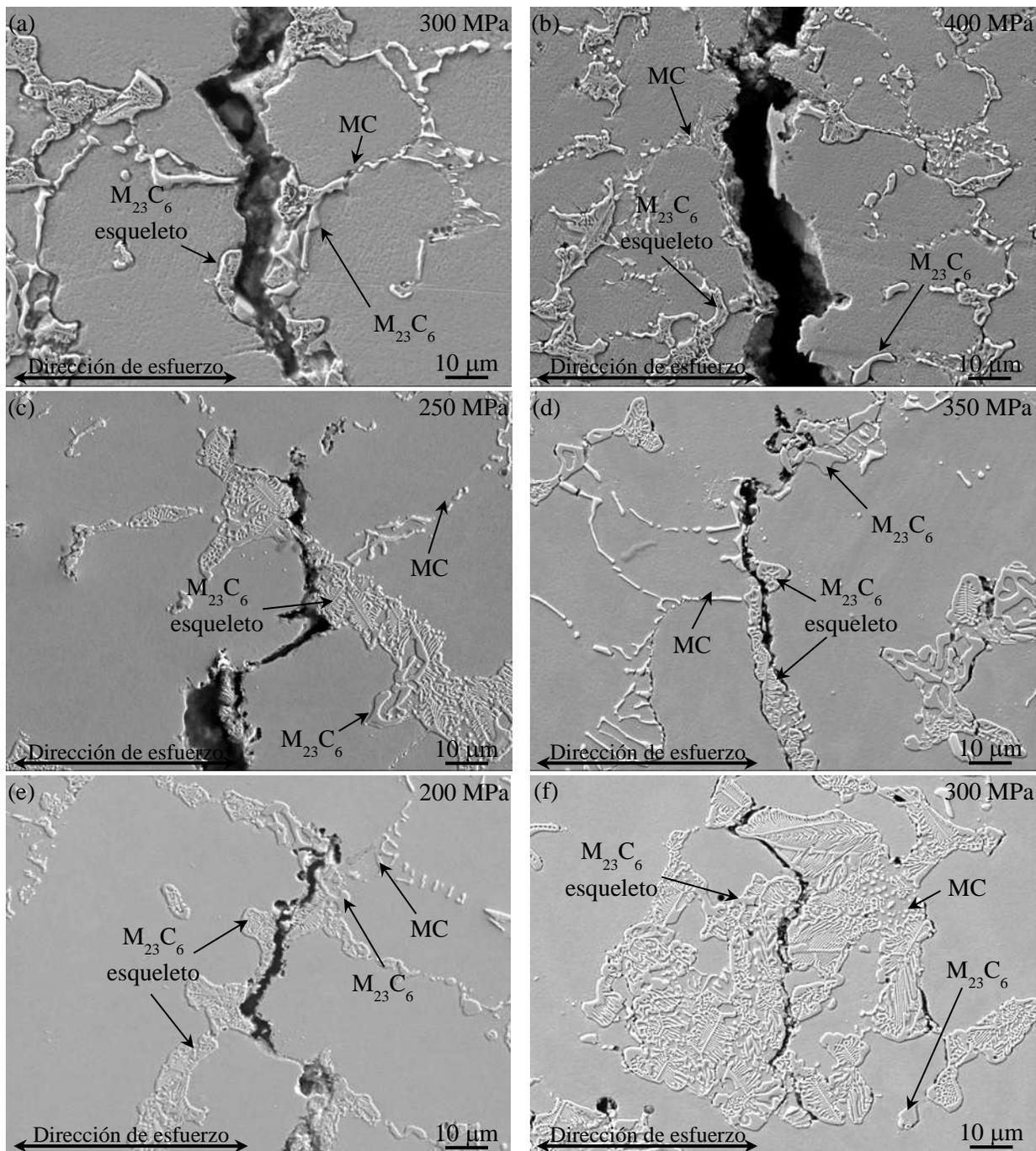


Figura 4.37 Imágenes de MEB del daño de creep en la superaleación sin adiciones con diferentes niveles de esfuerzos a temperaturas de (a-b) 700 °C, (c-d) 750 °C y (e-f) 800 °C.

La Figura 4.37(a-f) muestra la microestructura de las muestras de creep sin adiciones ensayadas a 700, 750 y 800 °C con diferentes niveles de esfuerzos que presentan fracturas distintivas en aglomeración de carburos tipo esqueleto y de tipografía china o por la decohesión de interface carburo/matriz (MC y $M_{23}C_6$). En etapas tempranas, la fractura comienza con microgrietas que crecen y coalescen a lo largo de la grieta que eventualmente conduce hasta la fractura. En la superaleación sin adiciones, la fractura ocurre en los clústers de carburos tipo esqueleto alojados en las zonas interdendríticas.

La Figura 4.38 muestra los mapeos de las muestras representativas de la superaleación sin adiciones ensayadas a las dos temperaturas (700 y 800 °C), como se puede ver, los carburos tipo esqueleto ($M_{23}C_6$) están compuestos principalmente de Cr, mientras que los MC son ricos en Nb con forma de barra alargada o pequeñas partículas.

4.7.2. Daño de creep en la superaleación con adiciones

La Figura 4.39 muestra imágenes de la microestructura, tomadas a una profundidad de 1 mm de la superficie de fractura, del daño causado durante los ensayos de creep a 700 y 800 °C a diferentes niveles de esfuerzo en la superaleación con adiciones. Recordando que en la condición de homogenizado mostrada en la Figura 4.12(b), la microestructura presenta carburos $M_{23}C_6$ de grandes dimensiones de forma ovalada y pequeños carburos tipo esqueleto, así como algunos carburos MC intergranulares. En las imágenes de las muestras ensayadas a 700 °C a esfuerzos de 350 y 300 MPa se observaron pocas grietas localizadas en la interface carburo/matriz. Además, se puede observar que los carburos ovalados de la condición de 300 MPa muestran grietas que pueden estar relacionadas con la discordancia de los coeficientes de expansión térmica entre los carburos $M_{23}C_6$ y la matriz γ .

Adicionalmente, una comparación entre las muestras ensayadas a 700 °C mostró que el aumento y tamaño de los clústers de carburos tipo esqueleto son mayores como consecuencia de los tiempos prolongados de permanencia durante el ensayo con un tiempo de ruptura de 729 y 2319 h para los esfuerzos de 350 y 300 MPa respectivamente. Por lo tanto, el esfuerzo y la temperatura juegan un papel muy importante en el proceso de degradación de los carburos.

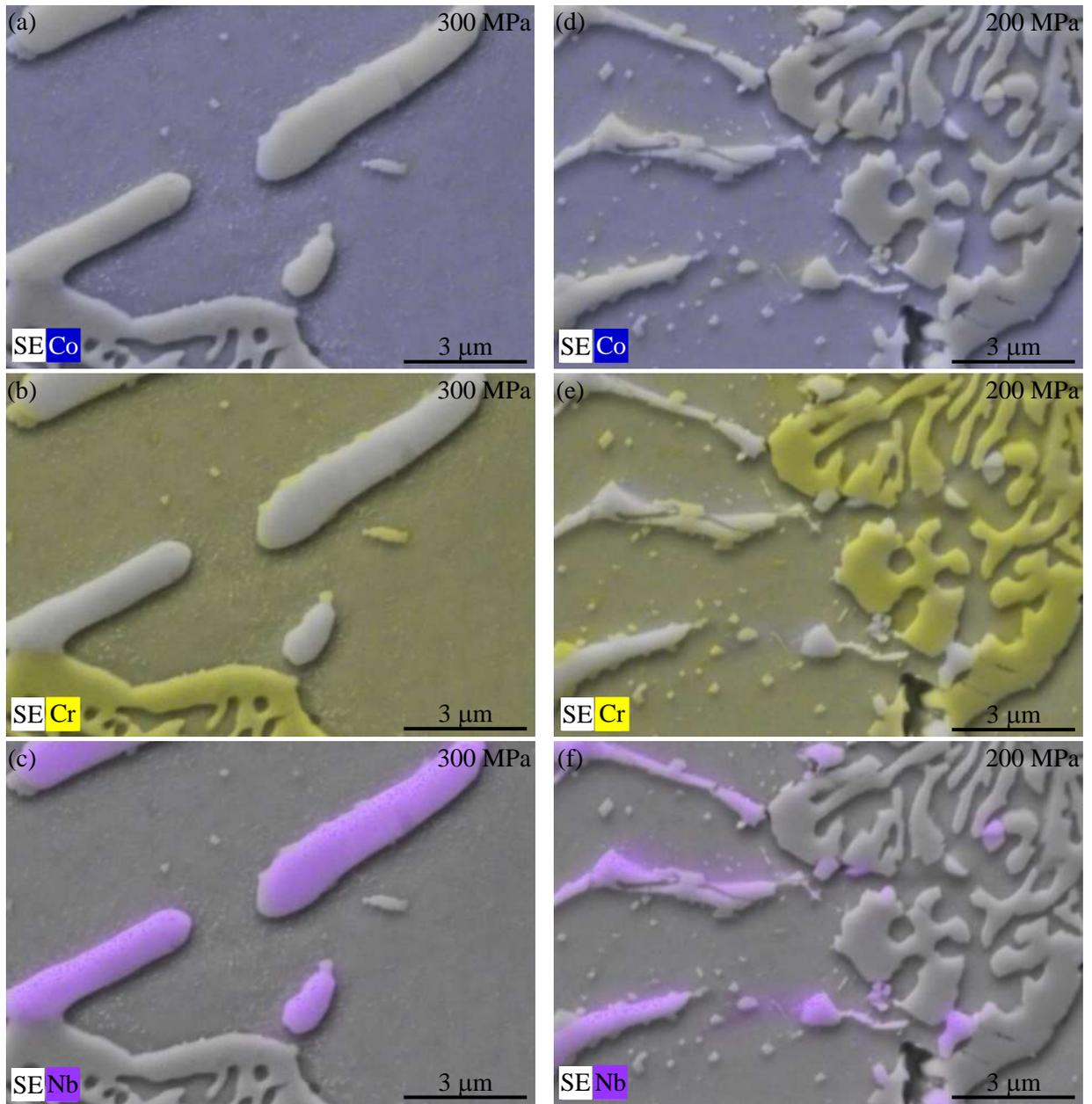


Figura 4.38 Mapeo cercano a la superficie de fractura de la superaleación sin adiciones a (a-c) 700 °C y (d-f) 800 °C.

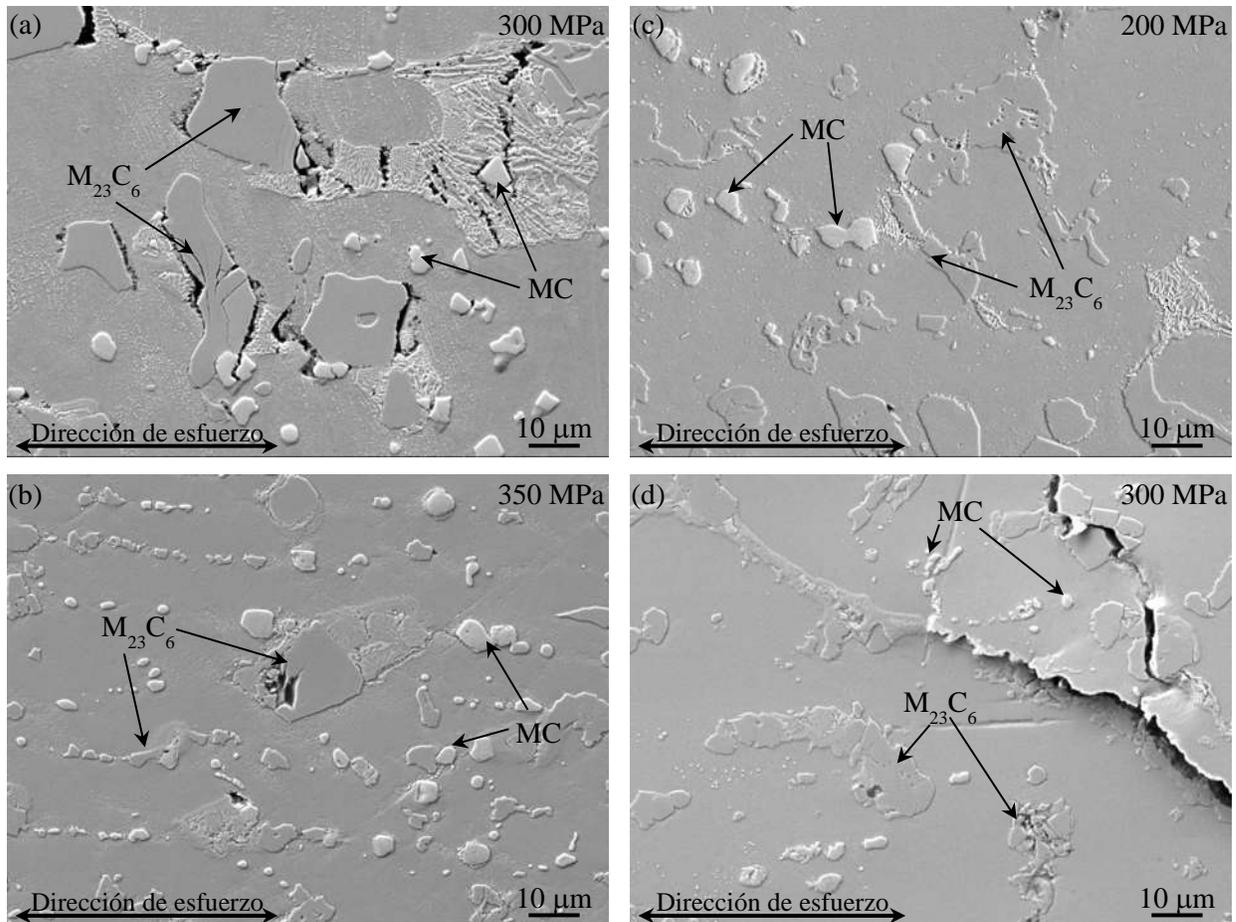


Figura 4.39 Imágenes de la superaleación sin adiciones después del creep a (a-b) 700 °C y (c-d) 800 °C a diferentes esfuerzos.

La Figura 4.40 muestra los mapeos de las muestras de la superaleación con adiciones ensayadas a dos temperaturas (700 y 800 °C), como se aprecia, los carburos del tipo de esqueleto ($M_{23}C_6$) son principalmente compuestos de Cr, mientras que, los carburos MC ricos en Nb y Zr presentan formas de barra alargada o como pequeñas partículas dispersas.

Cabe señalar que en comparación con la microestructura de las muestras sin adiciones muestra una mayor cantidad y crecimiento de clúster de carburos tipo esqueleto, que como se en las imágenes, se convierte en sitios de daño por creep como ocurrió en las muestras sin adiciones. En consecuencia, la evidencia experimental sugiere que las adiciones de B y Zr impactan en la formación de carburos en forma de esqueleto promoviendo los carburos ovalados y de forma redondeada. Se ha reportado que pequeñas adiciones de B (~ 100 ppm) reduce la coalescencia e interconexión de carburos $M_{23}C_6$, dando como resultado la reducción de la formación de carburos $M_{23}C_6$ del tipo esqueleto [35].

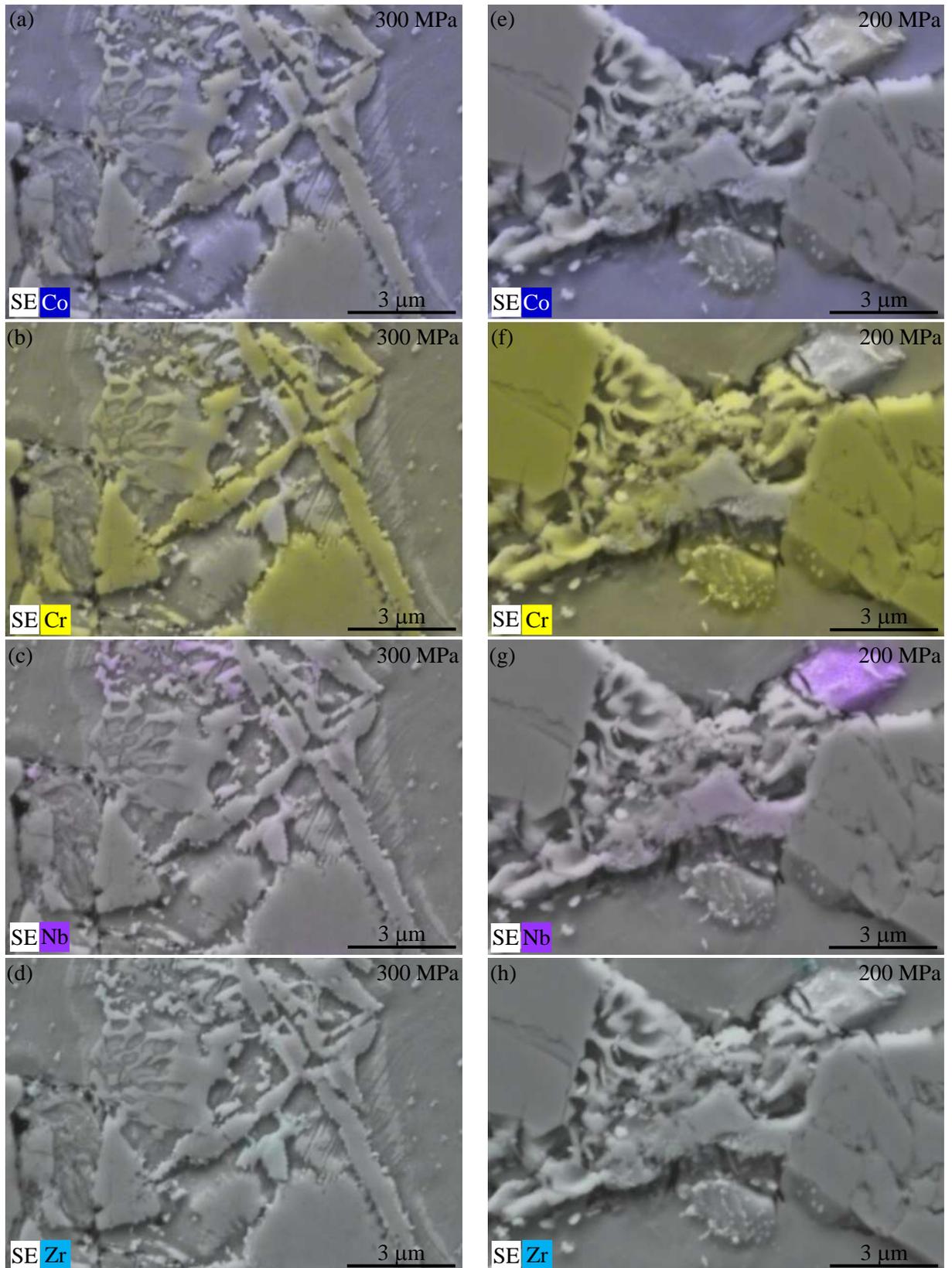


Figura 4.40 Mapeo cercano a la superficie de fractura de la superaleación con adiciones a (a-d) 700 °C y (e-h) 800 °C.

Otras investigaciones reportan que la adición de hafnio (Hf) y boro (B) en una aleación base níquel reduce la velocidad de difusión y deslizamiento de límite de grano reduciendo así el crecimiento de micro huecos [87]. Skenicka y col. [6], reportaron que el daño por creep en una superaleación base cobalto comienza cercano a los límites de granos debido a la formación y coalescencia de micro huecos. Carburos $M_{23}C_6$ y MC fueron fragmentados permitiendo la propagación de grietas a través de los límites de grano. Se ha reportado que adiciones de elementos como B y Zr en superaleaciones base níquel incrementan la resistencia en los límites de grano [88].

Un estudio realizado por Decker y col. [89], teoriza que el B y Zr segregan en los límites de granos ayudando a retardar la nucleación de los micro huecos y la coalescencia de carburos. Algunos autores empleando microscopia de probe atómica (ATP), espectrometría de masa de iones secundarios y microscopia electrónica de transmisión reportaron que en las superaleaciones base níquel el B segrega en los límites de grano y en las aleaciones del sistema Co-Al-W promueve la formación de boruros en los límites de grano [46, 55]

4.8. Fractografía

Posterior a los ensayos de creep, las fracturas de ambas superaleaciones fueron analizadas. La Figura 4.41 y Figura 4.42 muestran las superficies de fractura, haciendo énfasis en las condiciones más representativas de las temperaturas de 700 y 800 °C de ambas superaleaciones. Las superficies de fractura de la Figura 4.41 correspondiente a las muestras de la superaleación sin adiciones a diferentes condiciones, muestran una combinación de fractura frágil y dúctil macroscópicamente, ya que se observa la formación de micro huecos en algunas zonas de la superficie de fractura.

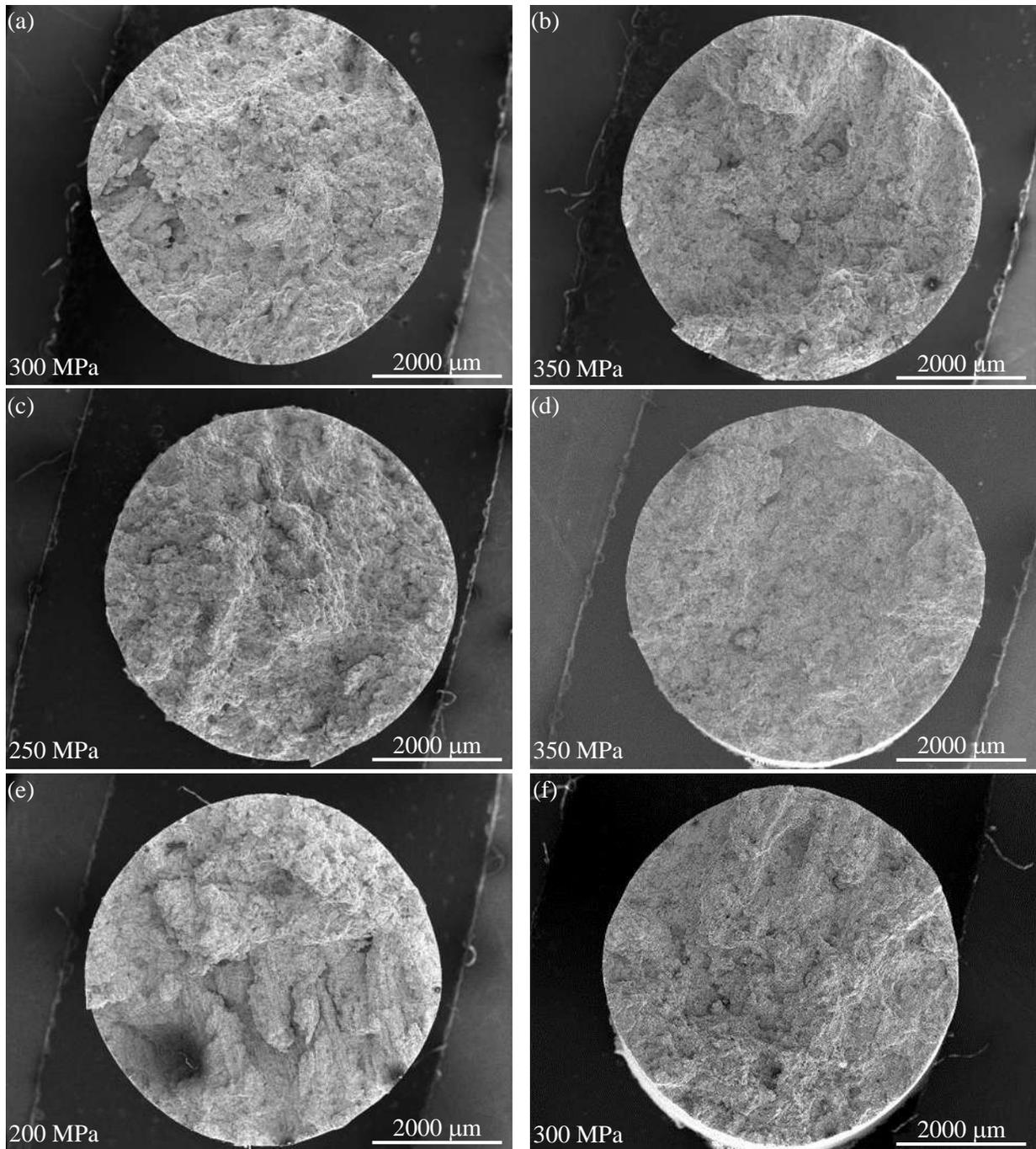


Figura 4.41 Superficie de fractura de la aleación sin adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C, (c-d) 750 °C y (e-f) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.

La Figura 4.42 muestra la zona central de la superficie de fractura, donde se observa una fractura intergranular, esto se confirma con las imágenes de la sección longitudinal perpendicular a la superficie de fractura mostradas en la sección 4.7. Además, se observa la presencia de algunos micro huecos predominando más el clivaje y desgarre de la matriz.

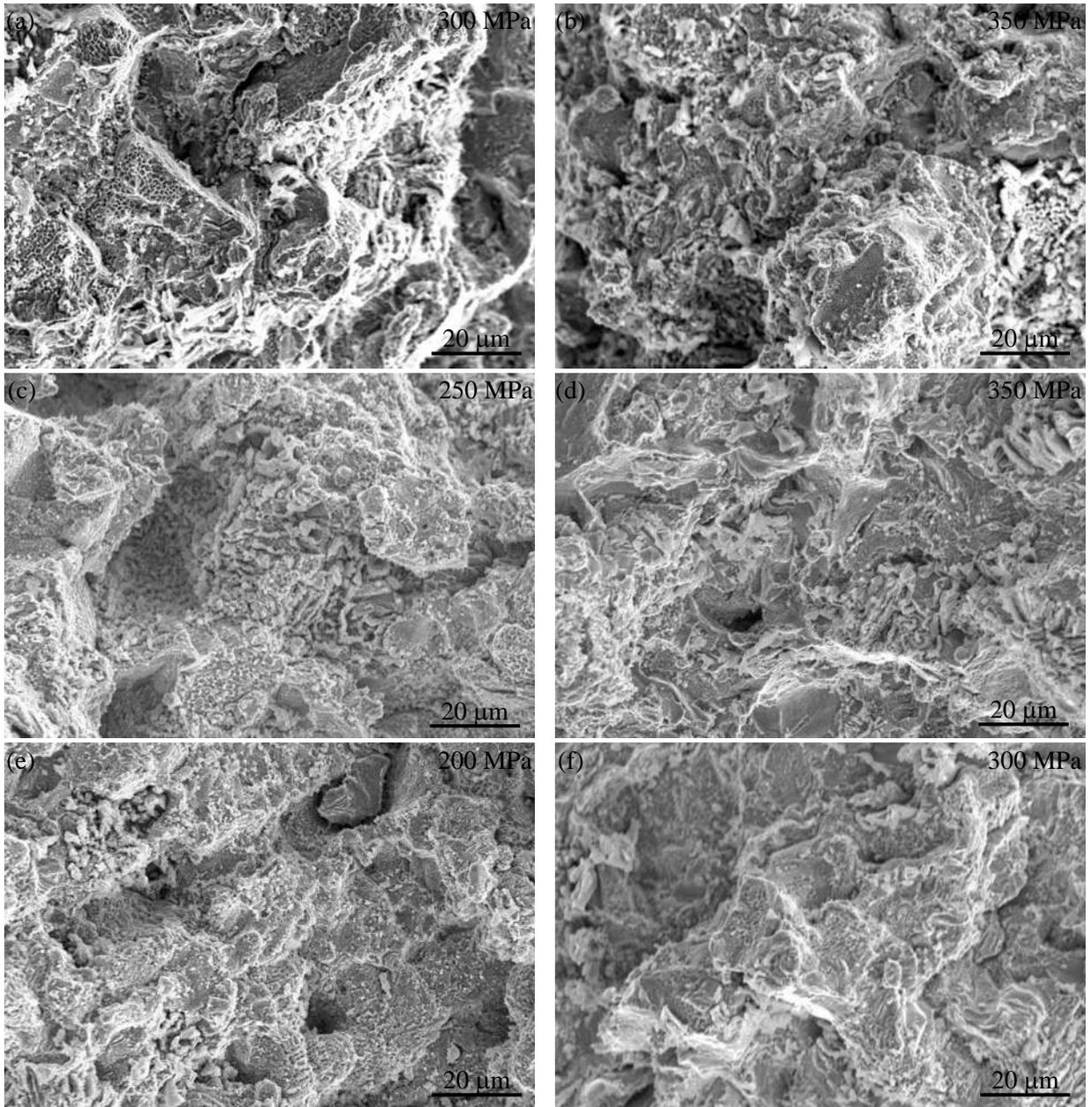


Figura 4.42 Centro de la superficie de fractura de la superaleación sin adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C, (c-d) 750 °C y (e-f) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.

En el caso de la superaleación con adiciones, en la Figura 4.43 se observa macroscópicamente que las superficies de fractura presentan una fractura por clivaje, esto da indicios de fractura frágil. Sin embargo, la reducción de área que se aprecia en todas las condiciones y analizando la zona central de los especímenes se presentan indicios de una mayormente dúctil, encontrando micro huecos dispersos en ciertas zonas de la fractura y algunas zonas en menor proporción con clivaje, como se observa en la Figura 4.44.

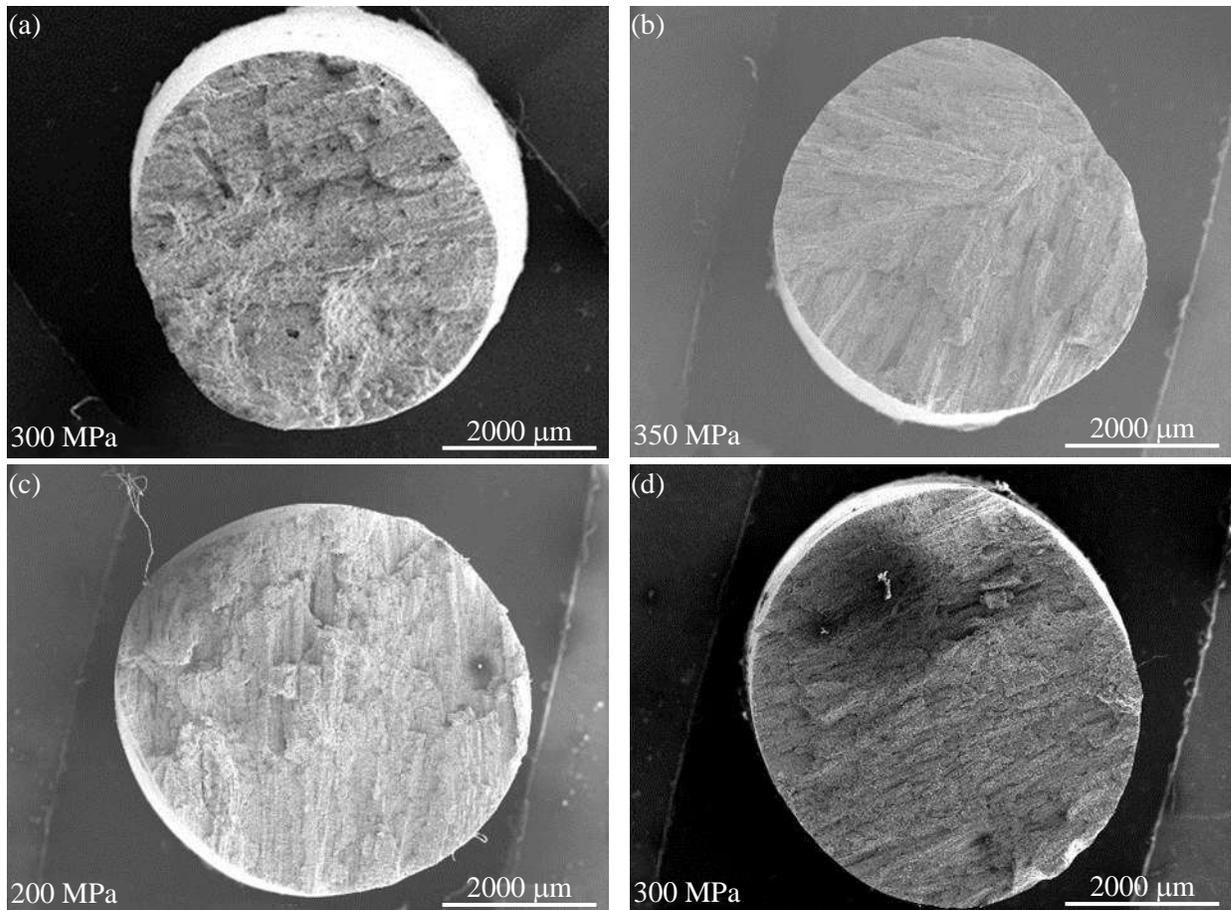


Figura 4.43 Superficie de fractura de la aleación con adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C y (c-d) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.

El mecanismo de falla en ambas aleaciones está regido por el movimiento de dislocaciones y la formación y coalescencia de micro huecos por creep, que generalmente inician en puntos triples de límites de grano y crecen por mecanismo difusivo. La coalescencia de huecos forma micro grietas que a su vez se unen formando macro grietas que finalmente conduce a la falla. La interface de segundas fases o carburos son los sitios preferidos de nucleación de huecos. La precipitación de partículas grandes, como $M_{23}C_6$, son favorecidas engrosando más rápidamente provocando sitios preferenciales para la formación de micro huecos [35].

Se analizaron las superficies de fractura de ambas superaleaciones de los especímenes de esfuerzos de 300 y 200 MPa y temperaturas de 700 y 800 °C. En la Figura 4.45 y Figura 4.46 se muestran mapeos de altas magnificaciones de la superficie de fractura mostrando los carburos que se encuentran relacionados con la fractura.

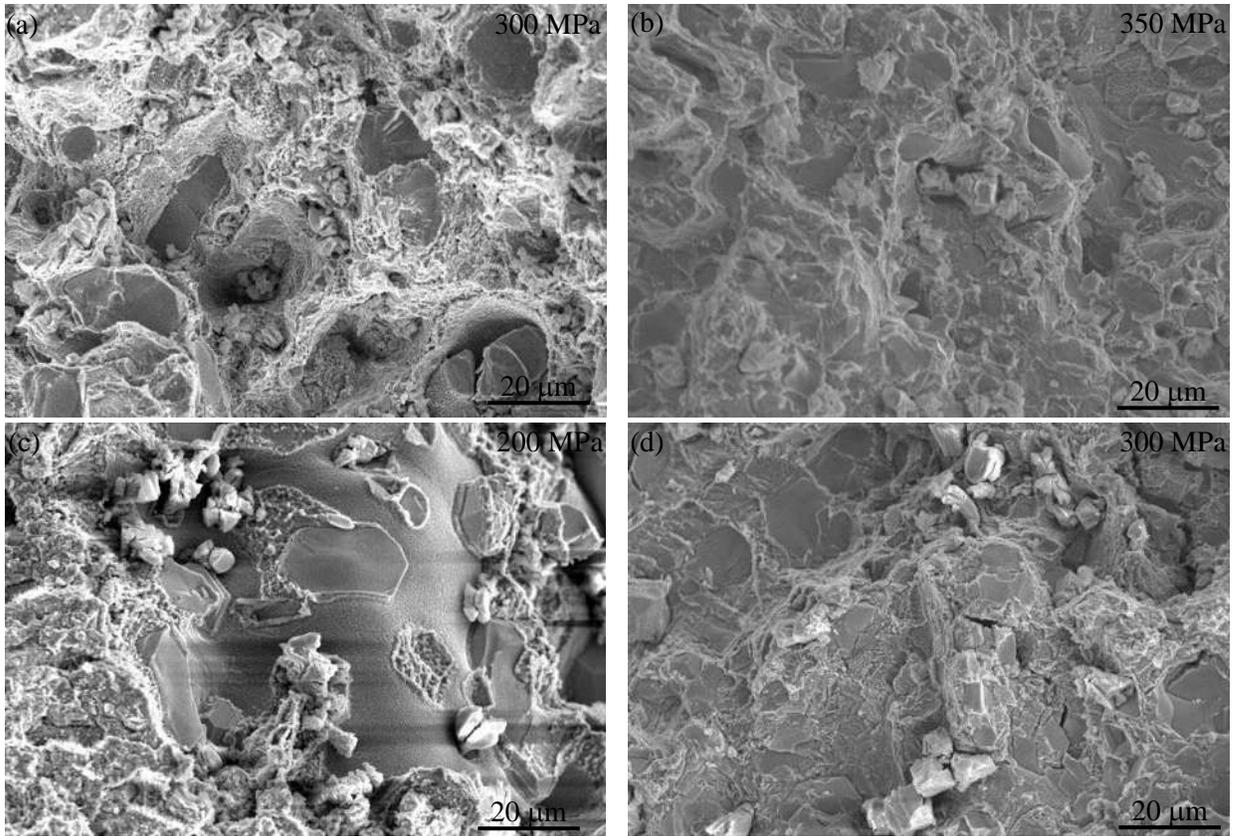


Figura 4.44 Centro de la superficie de fractura de la superaleación con adiciones a temperaturas de (a-b) 700 °C y (c-d) 800 °C a diferentes niveles de esfuerzos.

En cuanto a las imágenes de la superaleación sin adiciones de la Figura 4.45(a-c) y Figura 4.46(a-c), los límites de la matriz/carburo/matriz que se encuentran alineados perpendicularmente a la carga aplicada que produce las microgrietas, las cuales, gradualmente se interconectan formando una grieta más grande que se propaga de manera transgranular (a través de los brazos dendríticos). También, se puede observar que los carburos $M_{23}C_6$ (ricos en Cr) y MC (ricos en Nb) predominan en la superficie de fractura. Aunque, se ha reportado que finas fracciones volumétricas de carburos $M_{23}C_6$ que precipitan en el límite de grano pueden prevenir el deslizamiento del grano y puede ser beneficioso para la resistencia al creep [90, 91]. La evidencia experimental muestra que la formación de carburos con configuración de esqueleto es perjudicial para las pruebas de creep. Finalmente, se puede observar que la matriz γ de la superaleación sin adiciones muestra regiones de plasticidad y desgarres, por otra parte, la superaleación con adiciones la matriz muestra formación y coalescencia de micro huecos mientras que algunos carburos ricos en Cr muestran una fractura de clivaje.

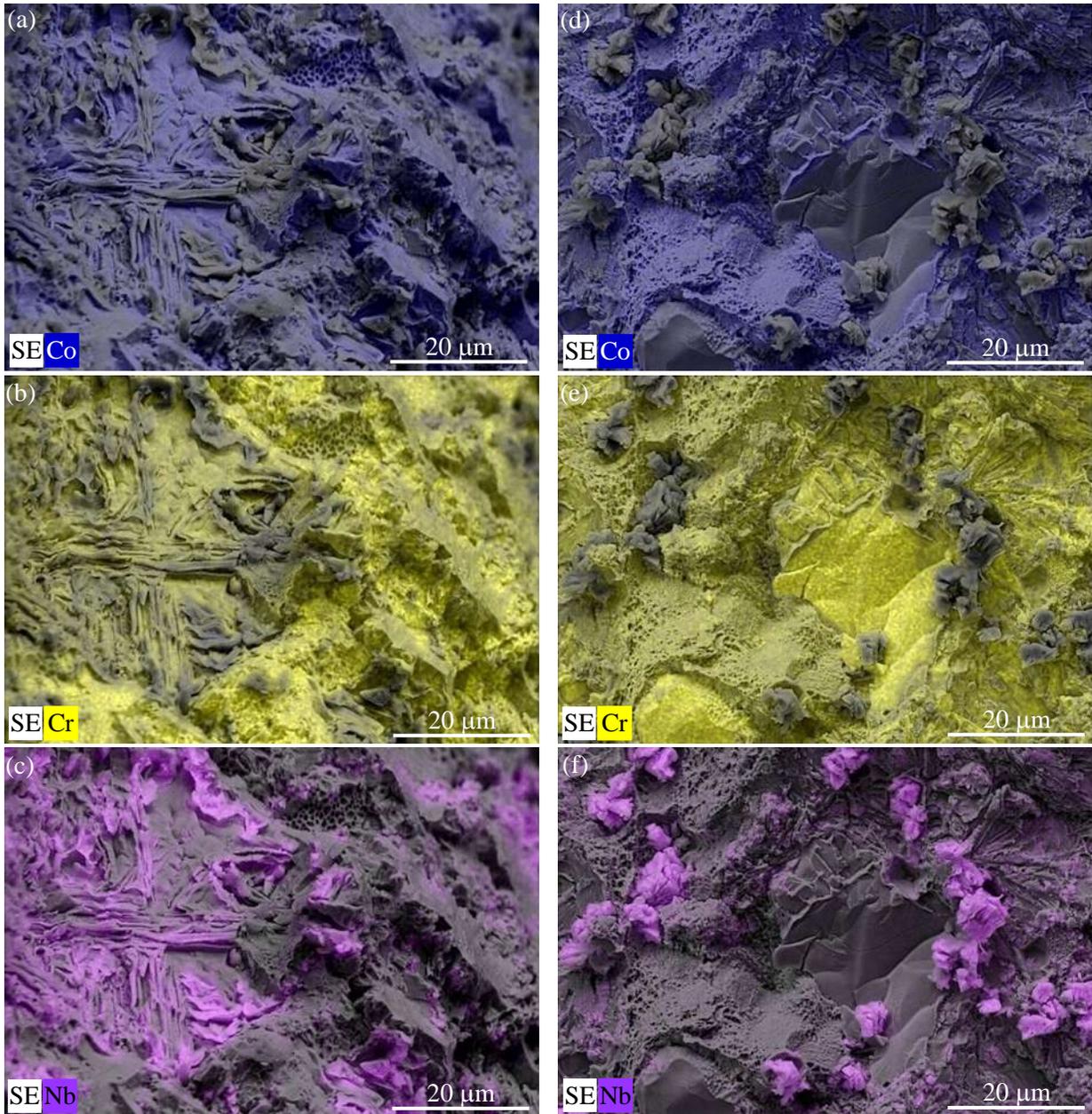


Figura 4.45 Mapeo de las superficies de fractura de las muestras a 700 °C y 300 MPa para la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.

Finalmente, la reducción de área fue calculada para ambas superaleaciones, como se puede observar en la Figura 4.47. Los especímenes de la superaleación con adiciones de B y Zr presentaron una reducción de área 40% más que las muestras de la superaleación sin adiciones a temperatura de 700 °C y esfuerzos de 350 y 300 MPa. Mientras que, en la condición de 800 °C y esfuerzos de 300, 250 y 200 MPa los especímenes de la superaleación con adiciones tiene una reducción de área del 30% mayor que las muestras de las superaleaciones sin adiciones.

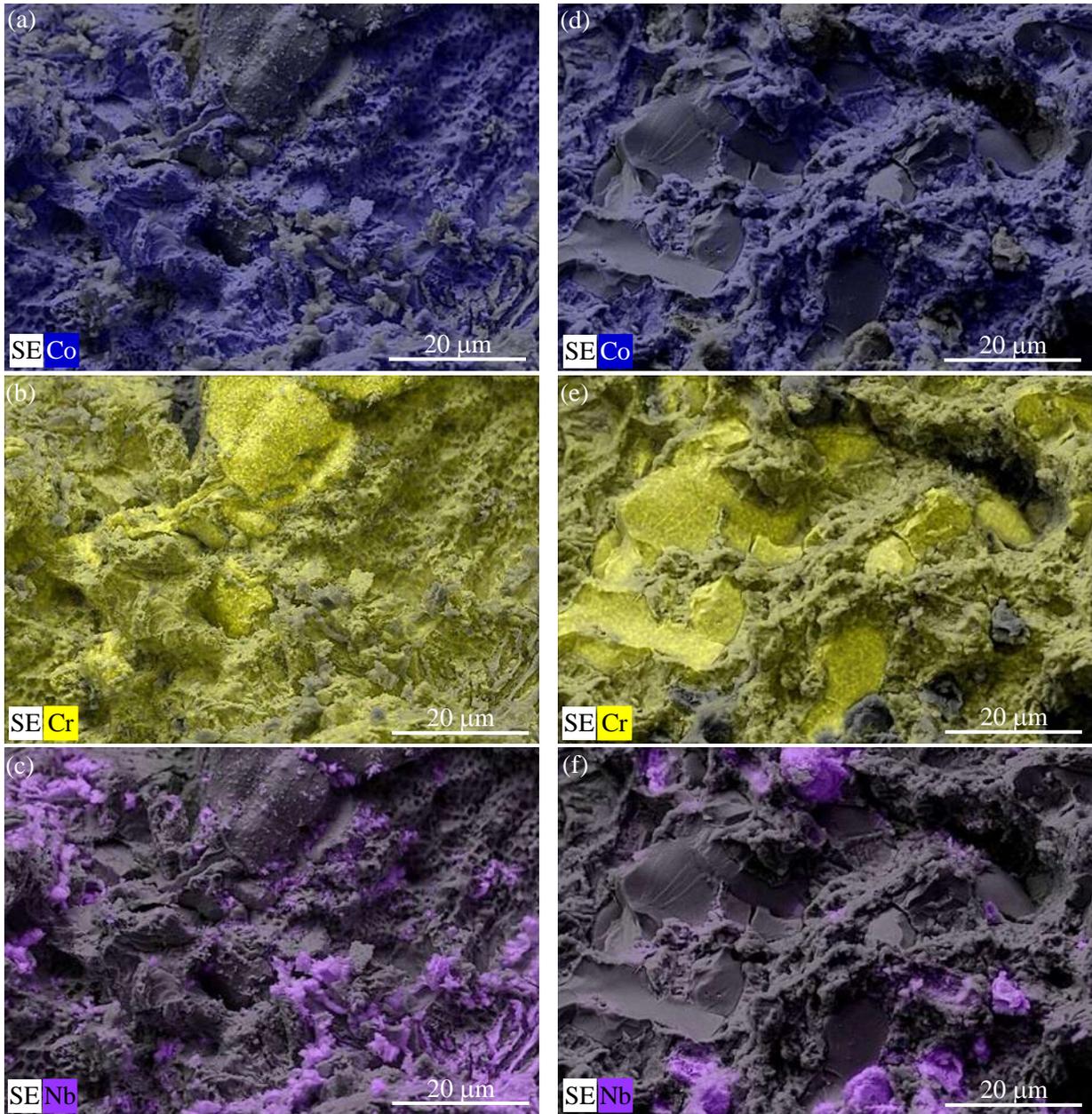


Figura 4.46 Mapeo de las superficies de fractura de las muestras a 800 °C y 200 MPa para la superaleación (a-c) sin adiciones y (d-f) con adiciones.

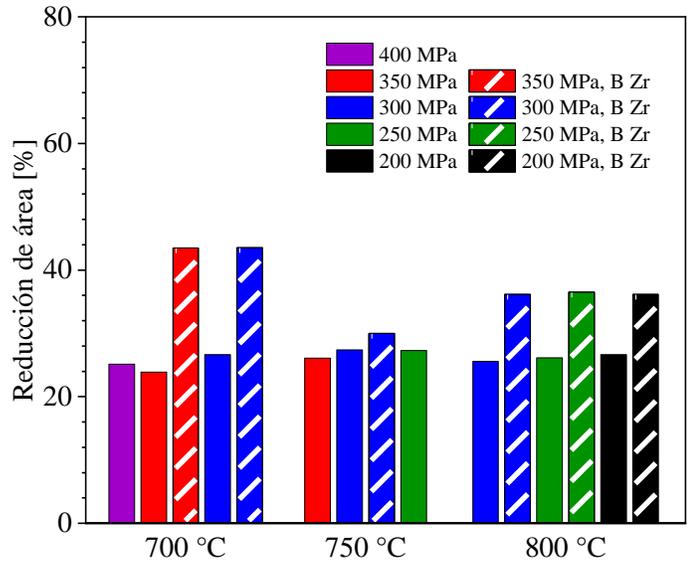


Figura 4.47 Reducción de área para diferentes ensayos de creep a 700, 750 y 800 °C.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

- Se encontró que la frecuencia y tamaño de porosidad disminuye en la superaleación con adiciones de B y Zr. La evidencia experimental muestra que el Zr ayuda a reducir la frecuencia de porosidad en la condición de colada debido a la formación de carburos MC.
- No es posible tener un resultado definitivo del efecto del B debido a las técnicas empleadas, pero los resultados de porosidad y los efectos benéficos reportados en la literatura sugieren que el B contribuye a la reducción de porosidad.
- Se encontró que el tratamiento térmico de homogenizado incremento la porosidad, es atribuido a la difusión de vacancias.
- La dureza se incrementó en la superaleación con adiciones debido a la formación de carburos MC ricos en Zr.
- Los resultados experimentales mostraron que el tratamiento térmico de homogenizado de 3 h promovió la formación de carburos $M_{23}C_6$ con morfología esférica y menos interconectados en la superaleación con adiciones de B y Zr, debido a que fue el tiempo y temperatura del tratamiento fue el necesario para la difusión de elementos llegarán a un estado estable.
- La superaleación sin adiciones después del tratamiento térmico no se logró coalescer o disolver los carburos en forma de esqueleto en su totalidad, encontrando regiones de carburos interconectados y presentando diferentes morfologías que impactan en sus propiedades mecánicas.
- La temperatura y tiempo de ruptura juegan un papel importante en el mecanismo de falla de la superaleación sin adiciones, ocurriendo mediante la nucleación, crecimiento y coalescencia de micro huecos en la región interdendrítica donde se alojan los carburos $M_{23}C_6$ del tipo esqueleto.
- En la superaleación con adiciones la presencia de carburos volumétricos $M_{23}C_6$ favorecieron la resistencia al creep, encontrando que el daño provocado por creep se encontró en la interface de matriz/carburo $M_{23}C_6$ y las micro fracturas de los carburos volumétricos $M_{23}C_6$.

- Los datos experimentales revelaron una dependencia lineal de la relación tiempo de fractura/deformación en función del minimum creep rate que valida la relación Monkman-Grant modificada.
- De acuerdo a la teoría del mecanismo de creep basada en cálculos matemáticos y los resultados experimentales se encontraron valores del exponente de esfuerzo $n \geq 7$, sugiriendo que el mecanismo de creep puede ser descrito por la ley de potencia de creep que está relacionado con el movimiento de dislocaciones.
- El exponente n de la ley de potencia es sensible a la temperatura en el caso de la superaleación sin adiciones, mientras que en la superaleación con adiciones no presenta un cambio significativo que puede atribuirse a las adiciones de B y Zr.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sakai Y, Yamashita M, Shiokawa K, Niu L-B, Kobayashi M and Takaku H. *SCC Growth Behavior of Materials for Geothermal Steam Turbine*. **Zairyo-to-Kankyo**. 53, 3, 2004.
- [2] Coutsouradis D, Davin A and Lamberigts M. *Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines*. **Materials Science and Engineering**. 88, 1987.
- [3] Davis J R. *ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys*. **ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH 44073-0002, USA, 2000. 442. 2000.**
- [4] Sato J, Omori T, Oikawa K, Ohnuma I, Kainuma R and Ishida K. *Cobalt-base high-temperature alloys*. **Science**. 312, 5770, 2006.
- [5] Singh S. *Superalloys Report*. 2016.
- [6] Sklenička V, Kvapilová M, Král P, Dvořák J, Svoboda M, Podhorná B, Zýka J, Hrbáček K and Joch A. *Degradation processes in high-temperature creep of cast cobalt-based superalloys*. **Materials Characterization**. 144, 2018.
- [7] Jun X I E, Yu J-J, Sun X-F and Tao J I N. *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**. 25, 5, 2015.
- [8] Moteff J, Kingsbury F D and Lovell A J. *Dual Role of Boron in the Elevated Temperature Embrittlement of Irradiated Complex Heat-Resistant Alloys*. **Nature**. 202, 4936, 1964.
- [9] Anton D L and Giamei A F. *Porosity distribution and growth during homogenization in single crystals of a nickel-base superalloy*. **Materials Science and Engineering**. 76, 1985.
- [10] Chen Y, Li Y, Kurosu S, Yamanaka K, Tang N, Koizumi Y and Chiba A. *Effects of sigma phase and carbide on the wear behavior of CoCrMo alloys in Hanks' solution*. **Wear**. 310, 1-2, 2014.
- [11] Cortes E, Bedolla-Jacuinde A, Rainforth M, Mejia I, Ruiz A, Ortiz N and Zuno J. *Role of Titanium, Carbon, Boron, and Zirconium in Carbide and Porosity Formation during Equiaxed Solidification of Nickel-Based Superalloys*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 28, 7, 2019.
- [12] Huang X, Chaturvedi M C, Richards N L and Jackman J. *The effect of grain boundary segregation of boron in cast alloy 718 on HAZ microfissuring—A SIMS analysis*. **Acta materialia**. 45, 8, 1997.
- [13] Bram M, Stiller C, Buchkremer H P, Stöver D and Baur H. *High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts*. **Advanced engineering materials**. 2, 4, 2000.
- [14] Favre J, Fabrègue D, Maire E and Chiba A. *Grain growth and static recrystallization kinetics in Co–20Cr–15W–10Ni (L-605) cobalt-base superalloy*. **Philosophical Magazine**. 94, 18, 2014.
- [15] Jie Z, Zhang J, Huang T, Su H, Zhang Y, Liu L and Fu H. *Effects of boron and zirconium additions on the fluidity, microstructure and mechanical properties of IN718C superalloy*. **Journal of Materials Research**. 31, 22, 2016.
- [16] Kolb M, Freund L P, Fischer F, Povstugar I, Makineni S K, Gault B, Raabe D, Müller J, Spiecker E and Neumeier S. *On the grain boundary strengthening effect of boron in γ/γ' Cobalt-base superalloys*. **Acta Materialia**. 145, 2018.
- [17] Shinagawa K, Omori T, Oikawa K, Kainuma R and Ishida K. *Ductility enhancement by boron addition in Co–Al–W high-temperature alloys*. **Scripta Materialia**. 61, 6, 2009.
- [18] Wu B-P, Li L-H, Wu J-T, Wang Z, Wang Y-B, Chen X-F, Dong J-X and Li J-T. *Effect of boron addition on the microstructure and stress-rupture properties of directionally*

- solidified superalloys. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* 21, 11, 2014.
- [19] Li C-L, Park C H, Choi S-W, Lee S-W, Hong J-K and Yeom J-T. *High strength and high ductility in the Co-20Cr-15W-10Ni alloy having a bimodal grain structure achieved by static recrystallization. Materials Science and Engineering: A.* 732, 2018.
- [20] Zafarghandi M S, Abbasi S M and Momeni A. *Effects of Nb on hot tensile deformation behavior of cast Haynes 25 Co-Cr-W-Ni alloy. Journal of Alloys and Compounds.* 774, 2019.
- [21] Kassner M E and Perez-Prado M T. *Five-power-law creep in single phase metals and alloys. Progress in Materials Science.* 45, 1, 2000.
- [22] Verlinden B, Driver J, Samajdar I and Doherty R D. *Thermo-mechanical processing of metallic materials.* Elsevier. 2007.
- [23] Kassner M E. *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys. Second edi. Jordan HillOxford: Elsevier.* 2009.
- [24] Lee B-S, Kim J-M, Kwon J-Y, Choi K-J and Kim M-C. *A practical power law creep modeling of alloy 690 SG tube materials. Nuclear Engineering and Technology.* 2021.
- [25] Davis J R. *ASM specialty handbook: heat-resistant materials.* Asm International. 1997.
- [26] Donachie M J and Donachie S J. *Superalloys: a technical guide.* ASM international. 2002.
- [27] Geddes B, Leon H and Huang X. *Superalloys: alloying and performance.* Asm International. 2010.
- [28] Durand-Charre M, "The microstructure of superalloys: Gord. and Breach Sc," ed: Pub, 1997.
- [29] Kumar P. *Role of niobium and tantalum in superalloys. Advances in high temperature structural materials and protective coatings.* 1994.
- [30] Simonetti M and Caron P. *Role and behaviour of μ phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy. Materials Science and Engineering: A.* 254, 1-2, 1998.
- [31] Committee A S M I H. *ASM Handbook, Volume 02-Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials-1.* 1990.
- [32] Martienssen W and Warlimont H. *Springer handbook of condensed matter and materials data.* Springer Science & Business Media. 2006.
- [33] Reed R C. *The superalloys: fundamentals and applications.* Cambridge university press. 2008.
- [34] Campbell Jr F C. *Manufacturing technology for aerospace structural materials.* Elsevier. 2011.
- [35] Abe F, Kern T-U and Viswanathan R. *Creep-resistant steels.* Elsevier. 2008.
- [36] Zhang J-S. *High temperature deformation and fracture of materials.* Elsevier. 2010.
- [37] Sposito G, Ward C, Cawley P, Nagy P B and Scruby C. *A review of non-destructive techniques for the detection of creep damage in power plant steels. Ndt & E International.* 43, 7, 2010.
- [38] Meyers M A and Chawla K K. *Mechanical behavior of materials.* Cambridge university press. 2008.
- [39] Ueki K, Ueda K and Narushima T. *Microstructure and Mechanical Properties of Heat-Treated Co-20Cr-15W-10Ni Alloy for Biomedical Application. Metallurgical and Materials Transactions A.* 47, 6, 2016.
- [40] Teague J, Cerreta E and Stout M. *Tensile properties and microstructure of haynes 25 alloy after aging at elevated temperatures for extended times. Metallurgical and Materials Transactions A.* 35, 9, 2004.

- [41] Zangeneh S, Lashgari H R and Asnavandi M. *The effect of long-term service exposure on the stability of carbides in Co–Cr–Ni–W (X-45) superalloy*. **Engineering Failure Analysis**. 84, 2018.
- [42] Hamar-Thibault S, Durand-Charre M and Andries B. *Carbide transformations during aging of wear-resistant cobalt alloys*. **Metallurgical Transactions A**. 13, 4, 1982.
- [43] Lane J R and Grant N J. *Carbide reactions in high temperature alloys*. **Transactions of the American Society for Metals**. 44, 1952.
- [44] Gui W, Zhang H, Yang M, Jin T, Sun X and Zheng Q. *The investigation of carbides evolution in a cobalt-base superalloy at elevated temperature*. **Journal of Alloys and Compounds**. 695, 2017.
- [45] Holt R T and Wallace W. *Impurities and trace elements in nickel-base superalloys*. **International Metals Reviews**. 21, 1, 1976.
- [46] Thuvander M and Stiller K. *Microstructure of a boron containing high purity nickel-based alloy 690*. **Materials Science and Engineering: A**. 281, 1-2, 2000.
- [47] Zhang J and Singer R F. *Effect of Zr and B on castability of Ni-based superalloy IN792*. **Metallurgical and materials Transactions A**. 35, 4, 2004.
- [48] Murata Y, Suga K and Yukawa N. *Effect of transition elements on the properties of MC carbides in IN-100 nickel-based superalloy*. **Journal of Materials Science**. 21, 10, 1986.
- [49] Zhu H, Tang Y, Li Y, Zhu Y, Hu Z and Shi C. *Effect of boron and zirconium on directional solidification behaviour and segregation of DS IN738 superalloy*. **Materials at high temperatures**. 10, 1, 1992.
- [50] Zhang J. *Effect of Ti and Ta on hot cracking susceptibility of directionally solidified Ni-based superalloy IN792*. **Scripta Materialia**. 48, 6, 2003.
- [51] Zhang J and Singer R F. *Effect of grain-boundary characteristics on castability of nickel-base superalloys*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 35, 3, 2004.
- [52] Chuang T H. *The mutual effects of boron, zirconium and aluminium on grain boundary segregation in Ni₃Al intermetallic compounds*. **Materials Science and Engineering: A**. 141, 2, 1991.
- [53] Garosshen T J, Tillman T D and Mccarthy G P. *Effects of B, C, and Zr on the structure and properties of a P/M nickel base superalloy*. **Metallurgical Transactions A**. 18, 1, 1987.
- [54] Huron E S, Bain K R, Mourer D P, Schirra J J, Reynolds P L and Montero E E. *The influence of grain boundary elements on properties and microstructures of P/M nickel base superalloys*. **Superalloys 2004**. 2004.
- [55] Bocchini P J, Sudbrack C K, Noebe R D, Dunand D C and Seidman D N. *Microstructural and creep properties of boron-and zirconium-containing cobalt-based superalloys*. **Materials Science and Engineering: A**. 682, 2017.
- [56] Kvapilova M, Kral P, Dvorak J and Sklenicka V. *Creep Fracture Ductility of Cobalt-Based Superalloys*. 184-189.
- [57] Bauer A, Neumeier S, Pyczak F and Göken M. *Microstructure and creep strength of different γ/γ' -strengthened Co-base superalloy variants*. **Scripta Materialia**. 63, 12, 2010.
- [58] Bauer A, Neumeier S, Pyczak F, Singer R F and Göken M. *Creep properties of different γ' -strengthened Co-base superalloys*. **Materials Science and Engineering: A**. 550, 2012.
- [59] Tanaka K, Ooshima M, Tsuno N, Sato A and Inui H. *Creep deformation of single crystals of new Co–Al–W-based alloys with fcc/L12 two-phase microstructures*. **Philosophical Magazine**. 92, 32, 2012.

- [60] Gaubert A, Jouiad M, Cormier J, Le Bouar Y and Ghighi J. *Three-dimensional imaging and phase-field simulations of the microstructure evolution during creep tests of $\langle 011 \rangle$-oriented Ni-based superalloys*. **Acta Materialia**. 84, 2015.
- [61] Latief F H and Kakehi K. *Effects of Re content and crystallographic orientation on creep behavior of aluminized Ni-base single crystal superalloys*. **Materials & Design**. 49, 2013.
- [62] Nathal M V, Diaz J O and Miner R V. *High Temperature Creep Behavior of Single Crystal Gammpraim and Gamm Laloys*. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**. 133, 1988.
- [63] Tsuno N, Kakehi K, Rae C M F and Hashizume R. *Effect of ruthenium on creep strength of Ni-Base single-crystal superalloys at 750 C and 750 MPa*. **Metallurgical and Materials Transactions A**. 40, 2009.
- [64] Harada H, Yamazaki M and Koizumi Y. *A Series of Nickel-base Superalloys on γ - γ' Tie Line of Alloy Inconel 713C*. **Tetsu-to-Hagane**. 65, 7, 1979.
- [65] Ro Y, Koizumi Y and Harada H. *High temperature tensile properties of a series of nickel-base superalloys on a γ/γ' tie line*. **Materials Science and Engineering: A**. 223, 1-2, 1997.
- [66] Murakumo T, Kobayashi T, Koizumi Y and Harada H. *Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ' volume fraction*. **Acta Materialia**. 52, 12, 2004.
- [67] Guo Z, Saunders N, Hepp E and Schillé J P. *Modelling of material properties-A viable solution to the lack of material data in casting simulation*. 23-25.
- [68] Saunders N, Li X, Miodownik A P and Schille J P. *An integrated approach to the calculation of materials properties for Ti-alloys*. 5.
- [69] Shi Z-X, Dong J-X, Zhang M-C and Zheng L. *Solidification characteristics and hot tearing susceptibility of Ni-based superalloys for turbocharger turbine wheel*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 24, 9, 2014.
- [70] Podrez-Radziszewska M, Haimann K, Dudziński W and Morawska-Sołtysik M. *Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy*. **Archives of Foundry Engineering**. 10, 3, 2010.
- [71] Caudillo M, Herrera-Trejo M, Castro M R, Ramirez E, Gonzalez C R and Juarez J I. *On carbide dissolution in an as-cast ASTM F-75 alloy*. **Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials**. 59, 2, 2002.
- [72] Ramirez L E, Castro M, Méndez M, Lacaze J, Herrera M and Lesoult G. *Precipitation path of secondary phases during solidification of the Co-25.5% Cr-5.5% Mo-0.26% C alloy*. **Scripta materialia**. 47, 12, 2002.
- [73] Yamanaka K, Mori M, Kuramoto K and Chiba A. *Development of new Co-Cr-W-based biomedical alloys: effects of microalloying and thermomechanical processing on microstructures and mechanical properties*. **Materials & Design**. 55, 2014.
- [74] Heydari D, Fard A S, Bakhshi A and Drezet J-M. *Hot tearing in polycrystalline Ni-based IN738LC superalloy: Influence of Zr content*. **Journal of Materials Processing Technology**. 214, 3, 2014.
- [75] Chen Q Z, Kong Y H, Jones C N and Knowles D M. *Porosity reduction by minor additions in RR2086 superalloy*. **Scripta materialia**. 51, 2, 2004.
- [76] Xiao L, Chaturvedi M C and Chen D L. *Low-cycle fatigue behavior of INCONEL 718 superalloy with different concentrations of boron at room temperature*. **Metallurgical and materials Transactions A**. 36, 10, 2005.

- [77] Yan B C, Zhang J and Lou L H. *Effect of boron additions on the microstructure and transverse properties of a directionally solidified superalloy*. **Materials Science and Engineering: A**. 474, 1-2, 2008.
- [78] Klein L, Shen Y, Killian M S and Virtanen S. *Effect of B and Cr on the high temperature oxidation behaviour of novel γ/γ' -strengthened Co-base superalloys*. **Corrosion Science**. 53, 9, 2011.
- [79] Bokstein B S, Epishin A I, Link T, Esin V A, Rodin A O and Svetlov I L. *Model for the porosity growth in single-crystal nickel-base superalloys during homogenization*. **Scripta Materialia**. 57, 9, 2007.
- [80] Hosseini S A, Madar K Z and Abbasi S M. *Effect of homogenization heat treatments on the cast structure and tensile properties of nickel-base superalloy ATI 718Plus in the presence of boron and zirconium additions*. **Materials Science and Engineering: A**. 689, 2017.
- [81] Herrera-Chávez L Y, Ruiz A, López-Morelos V H, Rubio-González C, Barajas-Álvarez M R and Jacuinde A B. *Microstructural and mechanical characterization of the effect of the welding process on creep behavior of welded joint and base metal specimens of Inconel 600*. **MRS Advances**. 5, 59-60, 2020.
- [82] Zangeneh S H and Farhangi H. *Influence of service-induced microstructural changes on the failure of a cobalt-based superalloy first stage nozzle*. **Materials & Design**. 31, 7, 2010.
- [83] Kassner M E. *Fundamentals of creep in metals and alloys*. Butterworth-Heinemann. 2015.
- [84] Dvorak J, Kvapilova M, Kucharova M, Hrbacek K, Kral P and Sklenicka V. *Creep properties of cast superalloys for application in glass industry*. 2017.
- [85] Sun S-H, Koizumi Y, Kurosu S, Li Y-P and Chiba A. *Phase and grain size inhomogeneity and their influences on creep behavior of Co–Cr–Mo alloy additive manufactured by electron beam melting*. **Acta Materialia**. 86, 2015.
- [86] Dobeš F and Milička K. *The relation between minimum creep rate and time to fracture*. **Metal Science**. 10, 11, 1976.
- [87] Hertzberg R W and Hauser F E. *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. 1977.
- [88] Kang B-I, Han C-H, Shin Y-K, Youn J-I L and Kim Y-J. *Effects of boron and zirconium on grain boundary morphology and creep resistance in Nickel-based superalloy*. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 28, 2019.
- [89] Decker R F and Freeman J W, "The mechanism of beneficial effects of boron and zirconium on creep-rupture properties of a complex heat-resistant alloy," 2000.
- [90] Baldan A. *Effects of Grain Size and Carbides on the Creep Resistance and Rupture Properties of a Conventionally Cast Nickel-Base Superalloy/Die Einflüsse von Korngröße und Karbideteilchen auf die Kriechfestigkeit und die Brucheigenschaften einer gegossenen Nickel-Basis-Superlegierung*. **International Journal of Materials Research**. 83, 10, 1992.
- [91] He L Z, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q, Tieu A K, Lu C and Zhu H T. *Effect of carbides on the creep properties of a Ni-base superalloy M963*. **Materials Science and Engineering: A**. 397, 1-2, 2005.