

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
Instituto Tecnológico de Pachuca

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE PACHUCA**  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“ANÁLISIS NUMÉRICO Y EXPERIMENTAL DEL CAMBIO  
MICROESTRUCTURAL DE UN INCONEL 792 EMPLEADO EN  
TURBINAS DE GAS Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA MECÁNICA  
PRESENTA

ING. MARÍA MAGDALENA CUETO RODRÍGUEZ

DIRECTOR:  
DRA. ERIKA OSIRIS ÁVILA DÁVILA

REVISORES:  
DR. LUIS MANUEL PALACIOS PINEDA  
DR. MARIO EMIGDIO RODRÍGUEZ CASTILLO

*Pachuca de Soto, Hidalgo Agosto del 2017*



Carretera México-Pachuca Km. 87.5 A. P. 276 C.P. 42080, Col.  
Venta Prieta, Pachuca, Hidalgo. Tels. : 7113073, 7113596, 7113140, 7115119,  
7115538 Fax (01771)7113399 [www.itpachuca.edu.mx](http://www.itpachuca.edu.mx)



RSGC- 558

ISO 9001:2008  
PROCESO EDUCATIVO

106 páginas



Pachuca, Hidalgo, **18/AGOSTO/2017**

OFICIO No. DEPI- 100-2017

**C. ING. MARÍA MAGDALENA CUETO RODRÍGUEZ  
PRESENTE**

El que suscribe, Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación, le comunica que los miembros de la Comisión Revisora, designada por el Consejo de Posgrado de la Maestría en Ingeniería Mecánica para examinar su Tesis:

“Análisis numérico y experimental del cambio microestructural de un Inconel 792 empleado en turbinas de gas y su efecto en las propiedades mecánicas”

se han reunido, y después de intercambiar opiniones manifiestan su aprobación de la Tesis, en virtud que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes y en consecuencia, se autoriza su impresión.

Sin otro particular por el momento, quedo de Usted.

**ATENTAMENTE**

*“EL HOMBRE ALIMENTA EL INGENIO EN CONTACTO CON LA CIENCIA”*

**DR. MARIO EMIGDIO RODRÍGUEZ CASTILLO  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

C.p. Coordinación de Ingeniería Mecánica  
Archivo  
MERC/Impp



## Agradecimientos

Las palabras nos ayudan a expresar lo que nuestro corazón siente. No existen palabras suficientes que describan cuán agradecida estoy con Dios, por cada persona que puso en mi camino y por brindarme una vida llena de aprendizajes y experiencias, así como por ayudarme a crecer personal, profesional y espiritualmente.

Quiero agradecer a mi esposo; porque a pesar de las adversidades, él me demuestra su amor, y me da su apoyo incondicional en mis proyectos. Por esforzarte en demostrar cuán importante es la familia, por estar allí siempre, por ser mi ejemplo a seguir y mi motor. Sin ti, este proyecto de maestría simplemente sería imposible. Te amo infinitamente.

A mi directora de tesis, la doctora Erika Osiris Ávila Dávila. Nunca terminaré de agradecerle todo lo que ha hecho por mí, todo el apoyo, las llamadas, las risas, la presión; pero sobre todo le agradezco que haya confiado en mí. Me ha enseñado mucho más de lo que usted cree. La quiero muchísimo.

A mis asesores del IPN, el doctor Víctor Manuel López Hirata y la doctora Maribel Leticia Saucedo Muñoz; que me brindaron su apoyo incondicionalmente, aún en temas ajenos a la tesis. Me hicieron sentir parte de un equipo, y lo más importante: me soportaron. Sin ustedes no hubiera sido posible este logro.

A mis padres por brindarme el regalo de la vida, por formar parte de mi crecimiento y apoyarme cuando más lo he necesitado. Mamá, gracias infinitas por cuidarme y alentarme aún en mis días más difíciles. A cada miembro de mi familia; hermanas, sobrinos, tíos, abuelitos. Gracias por llenar mi vida de alegrías y amor, gracias por estar allí siempre y demostrar que la familia puede superar incluso la distancia.

A cada amigo que forma parte de mi vida, especialmente a Nuria, Alex y Tania. Ustedes formaron parte muy importante de mi estadía en la maestría. Cada uno puso su piedrita para hacerme sentir como en casa, en un lugar lleno de extraños. Gracias por cada consejo, por cada palabra de aliento, por cada regañada. Me han ayudado a crecer como persona, y sinceramente no me imagino una vida sin ustedes en ella.

Mil gracias a cada profesor de esta etapa, ya que todos han portado con un granito de arena para mi formación, gracias al Instituto Tecnológico de Pachuca por darme la oportunidad de formar parte de su alumnado y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado.

Son muchas las personas que han formado parte de esta etapa a las que me encantaría agradecerles, consejos, apoyo y compañía en los momentos más difíciles de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí.

Se agradece el apoyo Financiero del **Proyecto CONACyT 220929-2014.**

---

## Contenido

Resumen.....	v
Abstract .....	vi
Lista de figuras .....	vii
Lista de tablas.....	x
INTRODUCCIÓN.....	1
I. ESTADO DEL ARTE .....	4
1. MARCO TEÓRICO.....	8
1.1. Conceptos Básicos.....	8
1.1.1 Principios termodinámicos de transformaciones de fase.....	8
1.1.1.1 Energía Libre de Gibbs .....	8
1.1.1.2 Energía libre de Gibbs de soluciones binarias.....	10
1.1.1.3 Energía libre de Gibbs de soluciones reales .....	14
1.1.1.3.1 Fases ordenadas.....	15
1.1.1.3.2 Fases intermedias .....	16
1.1.1.4 Energía libre de Gibbs y equilibrio en sistemas heterogéneos .....	16
1.1.2 Principios básicos de Thermo-Calc.....	18
1.1.3 Principios cinéticos de las transformaciones de fase.....	22
1.1.3.1 Mecanismos para la difusión.....	23
1.1.3.2 Movilidad Atómica .....	25
1.1.3.3 Trayectoria de alta difusividad .....	26
1.1.3.4 Difusión en sistemas binarios multifásicos .....	27
1.1.4 Transformaciones Difusionales .....	28
1.1.4.1 Nucleación homogénea en sólidos .....	30
1.1.4.2 Nucleación heterogénea en sólidos .....	31
1.1.4.3 Morfología del precipitado.....	34
1.1.4.4 Crecimiento de precipitados.....	35
1.1.4.4.1 Aleaciones endurecibles por precipitación.....	38
1.1.5 Programa computacional TC-PRISMA .....	40
1.1.6 Superalesaciones .....	42
1.1.7 Metalurgia de superalesaciones .....	42

1.1.8	Breve descripción de la microestructura de superaleaciones base-Ni .....	44
1.1.9	Recubrimiento de superaleaciones .....	53
2.	METODOLOGÍA.....	55
1.2.	Metodología Experimental.....	55
1.2.1.	Preparación metalográfica .....	55
1.2.2.	Caracterización por microscopía .....	58
1.2.3.	Regeneración Microestructural.....	59
1.3.	Metodología Numérica .....	61
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
1.4.	Caracterización Microestructural y Química del Álabo.....	65
1.4.1.	Análisis químico - Espectrometría de Absorción Atómica .....	65
1.4.2.	~ Microscopía Óptica .....	67
1.4.3.	Microscopía Electrónica de Barrido .....	71
1.4.4.	Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución .....	79
1.4.4.1.	Difracción de Rayos X .....	83
1.5.	Caracterización Mecánica del Álabo .....	85
1.6.	Análisis del IN-792 en estado de colada por Thermo-Calc.....	86
1.7.	Análisis de la precipitación por TC-PRISMA .....	89
3.5.	Caracterización del IN-792 Re-Tratado Térmicamente.....	97
3.6.	Simulación de la precipitación con TC-PRISMA.....	101
4.	CONCLUSIONES .....	103
	REFERENCIAS.....	105

## Resumen

La presente investigación comprende el análisis del cambio microestructural de una superaleación IN-792, mediante su caracterización metalográfica y simulación numérica con la ayuda del software Thermo-Calc; para un álabe de una turbina de gas de primera etapa retirada de servicio por mantenimiento preventivo después de 12,000 horas.

Se realizó un análisis experimental por zonas, con el objetivo de determinar la influencia de la temperatura en la microestructura del material. Se emplearon, por lo tanto, técnicas de microscopía para este fin. La caracterización del IN-792 demostró la presencia de una fase matriz gamma, así como la fase precipitada gamma prima, en conjunto con carburos del tipo MC y  $M_{23}C_6$ .

Estas fases precipitadas juegan un papel muy importante cuando de propiedades mecánicas se habla, ya que le pueden aportar mayor resistencia al material, o bien, según su forma, distribución y tamaño pueden fragilizarlo.

Se corroboró además que el empleo de técnicas de análisis las cuáles se basan en simulación, en la actualidad representan una herramienta muy importante por su rapidez computacional; Thermo-Calc en este caso. Se comprueba una precisión muy alta en el cálculo de datos termodinámicos, ya que los diagramas obtenidos mediante simulación, coinciden con lo reportado en la literatura, y con los resultados experimentales obtenidos por caracterización metalográfica.

Finalmente, se puede decir que los esfuerzos que sufre el material, así como la temperatura a la que es sometido durante su vida útil, afectan la estructura interna del álabe, y por lo tanto a las propiedades mecánicas del mismo. Es importante mencionar que al tener conocimiento de esta información es posible realizar cambios y proponer procedimientos de reparación que beneficien los componentes de partes estructurales de turbo maquinaria en ingeniería.

## Abstract

The present investigation includes the analysis of the microstructural change of an IN-792 super alloy, through its metallographic characterization and numerical simulation with the help of Thermo-Calc software; for a first-stage gas turbine blade retired from service by preventive maintenance after 12,000 hours.

An experimental analysis was performed by zones, with the objective of determining the influence of temperature on the microstructure of the material. Therefore, microscopy techniques were used for this purpose. The characterization of IN-792 demonstrated the presence of a matrix phase (Gamma), as well as the precipitated phase (Gamma-prime), related with carbides of type MC and  $M_{23}C_6$ .

These precipitated phases have a very important role when mechanical properties are discussed, since they can give greater resistance to the material, or, depending on their shape, distribution and size, can weaken it.

It was also corroborated that the use of analysis techniques which are based on simulation, represent a very important tool due to its computational speed; Thermo-Calc in this case. A very high precision is verified in the calculation of thermodynamic data, since the diagrams obtained by simulation, coincide with that reported in the literature, and with the experimental results obtained by metallographic characterization.

Finally, it can be said that the stresses suffered by the material, as well as the temperature at which it is subjected during its useful life, affect the internal structure of the blade, and therefore the mechanical properties thereof. It is important to mention that by knowing this information it is possible to make changes and propose repair procedures that can benefit components of structural parts of turbomachinery in engineering.

## Lista de figuras

Figura 1. Esquema general de los análisis realizados al álabe y la relación entre ellos [viii].	5
Figura 2. Distribución de temperaturas en el álabe [viii].	6
Figura 3. Distribución de temperaturas en el álabe-cortes transversales.	6
Figura 4. Variación esquemática de la energía con el arreglo de átomos.	9
Figura 5. Energía libre de mezclado	11
Figura 6. Curva de energía libre para una solución y potenciales químicos de los componentes....	12
Figura 7. El diferente tipo de enlace interatómico en una solución sólida A-B.	13
Figura 8. Relación entre la Energía libre molar y la actividad.	14
Figura 9. Representación esquemática de una solución sólida.	15
Figura 10. Diferencia entre soluciones ordenadas.....	15
Figura 11. Curvas de energía libre para fases intermetálicas.	16
Figura 12. Ejemplo de diagrama de energía libre	17
Figura 13. Ejemplo de diagrama de energía libre	17
Figura 14. Módulos del programa Thermo-Calc	19
Figura 15. Icono Thermo-Calc 2016a.....	20
Figura 16. Ventana de inicio del programa Thermo-Calc 2016a.....	20
Figura 17. Etapas del proceso de simulación	22
Figura 18. Cambios de energía libre y potencial químico durante la difusión.....	23
Figura 19. Movimiento de un átomo a una vacancia adyacente en una red FCC.....	24
Figura 20. Intersticios en estructuras cristalinas.....	24
Figura 21. Camino de un átomo intersticial difundiendo por el mecanismo intersticial.....	24
Figura 22. Control de la difusión en función a la composición	27
Figura 23. Ejemplos de diferentes diagramas de fases difusionales.....	29
Figura 24. Variación de $\Delta G$ con $r$ para la nucleación homogénea.	31
Figura 25. Cambios de energía libre durante la precipitación.	31
Figura 26. Tamaño crítico de núcleo para la nucleación en límite de grano	32
Figura 27. Forma del núcleo crítico para nucleación sobre un borde de límite de grano.	33
Figura 28. Forma del núcleo crítico para nucleación sobre una esquina de grano.	33
Figura 29. Efecto de $\theta$ sobre la energía de activación para nucleación en el límite de grano.	33
Figura 30. Reducción del tamaño de núcleo crítico por la formación de intercaras coherentes.	33
Figura 31. Origen de la deformación coherente	34
Figura 32. Origen de la deformación elástica en un precipitado	35
Figura 33. Variación del factor de forma con $c/a$ .....	35
Figura 34. Efecto del tipo de intercara sobre el crecimiento	36
Figura 35. Crecimiento planar de un precipitado controlado por difusión.	36
Figura 36. Efecto de la temperatura y composición sobre la velocidad de crecimiento.	37
Figura 37. Crecimiento controlado por la intercara.....	37
Figura 38. Estructura y morfología de $\theta''$ , $\theta'$ y $\theta$ en Al-Cu.	39
Figura 39. Módulo para iniciar TC-PRISMA	41

Figura 40. Etapas del proceso de simulación .....	41
Figura 41. Elementos aleantes de Superalaciones base Nique].....	43
Figura 42. Líneas de solidus y liquidus de sistemas binarios Ni-X.....	45
Figura 43. Diagrama de fases Ni-Al .....	46
Figura 44. Microestructura de superaleaciones base Nickel .....	46
Figura 45. Picos de esfuerzo a la fluidez en $\gamma'$ y la influencia de varios solutos.....	47
Figura 46. Diagramas de fase ternarios sobrepuestos de Ni-Al-X'.....	48
Figura 47. Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro Ni-13.4 %at.Al.....	48
Figura 48. Diagrama ilustrativo del envejecido de $\gamma'$ .....	49
Figura 49. Micrografía de la superaleación Udimet 700 .....	50
Figura 50. Micrografía electrónica de barrido de la superaleación RR1000 . .....	52
Figura 51. Micrografías de teoría de dislocaciones en superaleaciones.....	53
Figura 52. Análisis microestructural experimental del IN-792.....	55
Figura 53. Cortes transversales del álabe de turbina de gas, IN-792.....	55
Figura 54. Durómetro modelo HR-100 empleado en el análisis de dureza HRC .....	56
Figura 55. Durómetro modelo FM-7 empleado en el análisis de microdureza. ....	56
Figura 56. Difractómetro modelo D8 FOCUS empleado en el análisis de DR-X.....	57
Figura 57. Máquina Struers Labopol-5 empleada para la preparación metalográfica .....	57
Figura 58. Equipo Transsonic 460/H, empleado para baño ultrasónico .....	58
Figura 59. Microscopios: (a) Óptico y (b) Electrónico de Barrido .....	58
Figura 60. Ciclo de tratamiento térmico para IN-792 .....	59
Figura 61. Equipo empleado para encapsular las muestras para Tratamiento Térmico .....	60
Figura 62. Hornos empleados para tratamiento térmico. ....	60
Figura 63. Ventana de inicio del programa ImageJ.....	61
Figura 64. Interfaz del programa ImageJ .....	61
Figura 65. Representación del campo de la matriz que rodea un núcleo.....	63
Figura 66. Corte que evidencia proceso de colada por solidificación direccional .....	66
Figura 67. Imágenes de la microestructura del álabe, IN-792, zona H obtenidas por MO.....	67
Figura 68. Ampliación de Figura 67 (d) .....	68
Figura 69. Imágenes de la microestructura del álabe, IN-792, zona D obtenidas por MO.....	69
Figura 70. Ampliación de Figura 69 (c) .....	69
Figura 71. Imágenes de la microestructura del álabe, IN-792, zona N obtenidas por MO.....	70
Figura 72 Ampliación de Figura 71 (a) .....	71
Figura 73. Micrografías obtenidas por MEB, IN-792.....	71
Figura 74. Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona H.....	72
Figura 75. Micrografías obtenidas por MEB, IN-792, zona D.....	73
Figura 76. Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona D.....	74
Figura 77. Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona D.....	75
Figura 78. Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona D.....	76
Figura 79. Análisis químico obtenido por MEB de la zona D.....	77

Figura 80. Micrografías obtenidas por MEB, IN-792, zona N .....	77
Figura 81. Tamaño promedio de partículas $\gamma'_{cub}$ en las secciones H, D y N .....	79
Figura 82. Micrografías obtenidas por MEB-AR, IN-792, zona D. ....	80
Figura 83. Micrografías obtenidas por MEB-AR, IN-792, zona D .....	80
Figura 84. Micrografías obtenidas por MEB-AR, IN-792, zona D .....	81
Figura 85. Micrografía y mapeos obtenidos por MEB-AR, IN-792, de la sección D .....	82
Figura 86. Micrografía obtenida por MEB de la sección N del álabe. ....	83
Figura 87. Patrón de DR-X del IN-792, material base.....	84
Figura 88. Patrón de DR-X del IN-792, recubrimiento. ....	84
Figura 89. Diagrama de Fases Pseudobinario de temperatura contra composición de Al. ....	87
Figura 90. Diagrama Scheil de la superaleación IN-792 .....	88
Figura 91. Composición química obtenida por Thermo-Calc .....	88
Figura 92. Precipitación simulada con TC-PRISMA de las fases en el IN-792.....	89
Figura 93. Imágenes obtenidas por MEB-electrones secundarios.....	90
Figura 94. Evolución del radio crítico promedio .....	91
Figura 95. Fracción Volumétrica.....	92
Figura 96. Simulación con TC-PRISMA del radio promedio, $r^3$ .....	94
Figura 97. Simulación con TC-PRISMA del radio promedio, $r^3$ .....	94
Figura 98. Distribución de tamaños de las fases $\gamma'$ , $M_{23}C_6$ y $\mu$ .....	96
Figura 99. Diagrama TTP simulado por Thermo-Calc para el IN-792 .....	96
Figura 100. Espectro obtenido por DR-X de la sección N del álabe .....	98
Figura 101. Espectro obtenido por DR-X de la sección N del álabe .....	98
Figura 102. Micrografías del IN-792 Re-Tratado Térmicamente.....	99
Figura 103. Tamaño promedio de partículas $\gamma'_{cub}$ en la sección N.....	100
Figura 104. Gráficas de Fracción volumétrica y Radio promedio .....	102

## Lista de tablas

Tabla	Título	Página
Tabla 1.	Submódulos de Thermo-Calc.....	21
Tabla 2.	Resistencia a oxidación de recubrimientos en una superaleación base-Ni .....	54
Tabla 3.	Reactivo de ataque Carapella .....	58
Tabla 4.	Composición química del álabe .....	62
Tabla 5.	Tamaño promedio de partículas de $\gamma'$ en el álabe por zonas.....	78
Tabla 6.	Dureza promedio en HRC .....	85
Tabla 7.	Dureza promedio en HV .....	86
Tabla 8.	Principales diferencias en Tratamientos térmicos .....	99

# INTRODUCCIÓN

Algunas aleaciones poseen la capacidad de mantener sus propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. Este comportamiento es de interés ingenieril y científico para la comprensión de la forma en que pueden hacerlo y para controlar dicha capacidad. De lo anterior, el análisis microestructural, la comprensión de los principios termodinámicos y cinéticos que controlan la estructura interna de estas aleaciones, ofrece una oportunidad excelente para identificar el motivo por el cual pueden ser utilizados como componentes estructurales de equipo industrial que opere a temperaturas elevadas. Sus aplicaciones incluyen, por ejemplo, los *componentes para turbinas*, motores de aviones, motores de cohetes, componentes de intercambiadores de calor, entre otros. Para estas aplicaciones, las características de rendimiento están limitadas por las condiciones de funcionamiento que pueden ser toleradas por los materiales utilizados. Así, si se desea conocer cuáles son las características deseables de un material que opere a elevada temperatura:

- *Primero* - su capacidad de soportar la aplicación de una carga a una temperatura operativa cerca de su punto de fusión. Si la temperatura de funcionamiento se denota  $T_{oper}$  y la temperatura de fusión  $T_f$ , es importante mencionar que existe un criterio basado en la temperatura homóloga  $\tau$  definido como  $T_{oper} / T_f$ , el cual deberá ser mayor que, aproximadamente, 0,6. Entonces, una superaleación que por ejemplo opera a 1000 °C en la proximidad de la temperatura de fusión del níquel, 1455 °C, que trabaja a una  $\tau$  de  $(1000 + 273) / (1455 + 273) \sim 0,75$ , es clasificada como un material de alta temperatura.
- *Segundo* - su resistencia a la degradación mecánica durante periodos de tiempo extendidos. Para aplicaciones de alta temperatura es muy importante conocer la fluencia del material, misma que se refiere a la deformación dependiente del tiempo, inelástica e irre recuperable, debido a la promoción de procesos activados térmicamente. Así, a medida que aumenta el tiempo de deformación se acumula la  $\epsilon_{fluencia}$ ; en cuyo caso para la mayoría de las aplicaciones de estos materiales son deseables bajos valores de deformación por acumulación de fluencia,  $\epsilon_{fluencia}$ . De igual manera, propiedades mecánicas como la resistencia a la fluencia, resistencia a la tracción y resistencia a la fractura son importantes, y, es deseable también que se mantengan sus valores con el tiempo.
- *Tercero* - la tolerancia a los entornos ambientales severos. Por ejemplo, los gases calientes generados en una turbina generadora de electricidad pueden ser altamente corrosivos debido a los altos niveles de azufre en su carga; el queroseno utilizado como combustible en motores de avión tiende a ser más limpio, pero la corrosión de sus materiales estructurales debida a impurezas tales como sales de potasio y la ingestión de agua de mar puede ocurrir durante la operación. En todos los casos, las altas temperaturas de funcionamiento promueven la posibilidad de oxidación. En

estas condiciones, cualquier degradación de la superficie reduce la vida de los componentes.

Enfocándose en *componentes de turbinas de gas –álabes-*, es importante mencionar que las turbinas tienden a presentar constantes averías, mismas que involucran elevados costos de mantenimiento, ocasionadas por las altas temperaturas de servicio, lo que se puede prevenir a través de: mantenimiento preventivo, *mejoras al diseño de sus componentes*, uso de nuevos materiales en sus partes estructurales, etc.

Por otra parte, los cálculos termodinámicos y el seguimiento de cinéticas de transformaciones de fase representan importantes criterios para la comprensión de los cambios microestructurales y, consecuentemente, de propiedades, procesos de fabricación y optimización materiales. Así, existen actualmente algunos programas de cómputo desarrollados para resolver problemas de manufactura del material como: fusión, aleación, refinado, moldeado, solidificación, sinterización, tratamiento térmico, entre otros, entre los que destaca Thermo-Calc.

Este último es un paquete de software y base de datos robusto y flexible para todo tipo de equilibrio de fases, mismo que ofrece diagramas de transformación de fase, cálculos termodinámicos y evaluaciones orientadas a su interfaz. Este se ha desarrollado para el complejo sistema de interacción heterogénea con fases en soluciones fuertemente no ideales y se puede aplicar a cualquier sistema termodinámico en los campos de la química, la metalurgia, ciencia de los materiales, el desarrollo de aleaciones, geoquímica, semiconductores, etc., dependiendo del tipo de base de datos que se obtenga. Se basa en el trabajo de las Esteras Hillert [i], y hace uso de un algoritmo muy general para encontrar el estado de equilibrio de un sistema. Esta técnica permite más flexibilidad para ajustar condiciones externas de un sistema y determinar su estado de equilibrio con respecto a otro software termodinámico. Thermo-Calc es así el único software que permite condiciones explícitas y composiciones de fase individuales o mezcladas, mientras que la mayoría de los programas comerciales pueden solo considerar condiciones continuas. Por ejemplo, las actividades y los potenciales químicos de los componentes, los volúmenes, las entalpías, entropías, etc., también se pueden establecer como condiciones mediante el empleo de Thermo-Calc. En lo referente a cálculos de diagramas de fases Thermo-Calc puede calcular innumerables tipos de diagramas y se diseñó, originalmente, para sistemas multicomponentes. La primera descripción de Thermo-Calc se publicó en 1985 [ii]. Su descripción más reciente y bases de datos están disponibles en los manuales localizados en el [www.thermocalc.se](http://www.thermocalc.se).

En paralelo con el desarrollo de Thermo-Calc, como una herramienta computacional que ayuda a predecir los estados de nucleación, crecimiento y engrosamiento de sistemas multicomponentes y multifásicos utilizando la teoría de Langer-Schwartz y el método numérico de Kampmann-Wagner, se encuentra un módulo de precipitación TC-PRISMA. El módulo de precipitación TC-PRISMA puede utilizarse para cálculos de: La nucleación concurrente, el crecimiento / disolución y el engrosamiento de los precipitados, evolución temporal de la distribución del tamaño de partícula, radio medio de la partícula y densidad

de número, fracción volumétrica y composición del precipitado, tasa de nucleación y velocidad de engrosamiento, diagramas Tiempo-Temperatura-Precipitación (TTP) y estimación de la energía interfacial para sistemas multicomponentes.

Así, el presente estudio tiene el propósito de identificar los principales parámetros termodinámicos que promueven la formación de la fase gama ( $\gamma$ ) y precipitación de la fase gama prima ( $\gamma'$ ) en una superaleación base Ni, IN-792, así como determinar la cinética de su formación con la finalidad de cualificar y cuantificar el grado de engrosamiento de la fase gama prima ( $\gamma'$ ) una vez que el material se envejece producto de las elevadas temperaturas de operación del álabe, componente de la primera etapa de una turbina de gas. Para ello se utilizará el software Thermo-Calc y TC-PRISMA, respectivamente.

En el primer capítulo de esta investigación hace referencia a los principales conceptos teóricos útiles para entender los parámetros termodinámicos y cinéticos que intervienen en la transformación de fases de la superaleación sujeta a estudio.

El segundo capítulo especifica las técnicas de caracterización experimental utilizadas para identificar las fases presentes en el álabe, después de 12,000 horas de servicio, su forma, distribución y tamaño. De igual manera, se muestra la metodología a seguir para determinar por simulación numérica la cinética de la transformación de fases que ocurre en el IN-792 debida a las condiciones de operación del álabe, como componente estructural de la turbina de gas.

En el tercer capítulo se muestra el análisis y discusión de los resultados obtenidos de la caracterización microestructural, por simulación numérica y experimentación, del álabe tomando como referencia un análisis térmico previo, en estado estacionario, realizado por Oliver Gutiérrez.

El cuarto, y último capítulo, se dan a conocer las conclusiones y aportaciones de esta investigación.

## I. ESTADO DEL ARTE

El empleo de programas computacionales como Thermo-Calc y TC-Prisma permite hacer cálculos termodinámicos eficientes y rápidos para su aplicación en la ciencia y en la industria. Genera datos tales como diagramas de fase, fuerzas motrices, equilibrio parcial, etc. Asimismo, estos programas se basan en minimizar la energía libre de Gibbs, y se ha mejorado por la llamada técnica de minimización global. También, es importante mencionar que las súper-aleaciones base Níquel poseen una buena resistencia a elevadas temperaturas y excelentes propiedades mecánicas, comparadas con cualquier otra aleación metálica, motivo por el cual se emplean para la manufactura de álabes de turbinas, objeto de estudio de esta propuesta. A continuación, se muestran algunos trabajos destacados sobre superaleaciones base-Ni.

Un estudio realizado por T. Tinga, W.A.M Brekelmans y M.G.D Geers (2009) [iii] describe el comportamiento de una aleación base Níquel en función al cambio microestructural que se genera por exposición bajo condiciones de operación específicas. Este trabajo, hace énfasis en la importancia del uso de las súper-aleaciones base Níquel para la elaboración de álabes por sus excelentes propiedades, y lo relaciona directamente a las dos fases que se presentan ( $\gamma$  y  $\gamma'$ ), las cuales son metaestables y cambian o evolucionan en función a su exposición a elevadas temperaturas, generando deterioro en las propiedades mecánicas.

Otra investigación realizada por X. Dong y colaboradores (2012) [iv], muestra la importancia de la formación de los carburos en los límites de grano en las superaleaciones base Níquel. Ellos analizaron la variación de ruptura relacionándola con la microestructura particularmente en esta zona de alta energía y demostraron que la formación de carburos puede beneficiar las propiedades mecánicas de los álabes o también deteriorarlas.

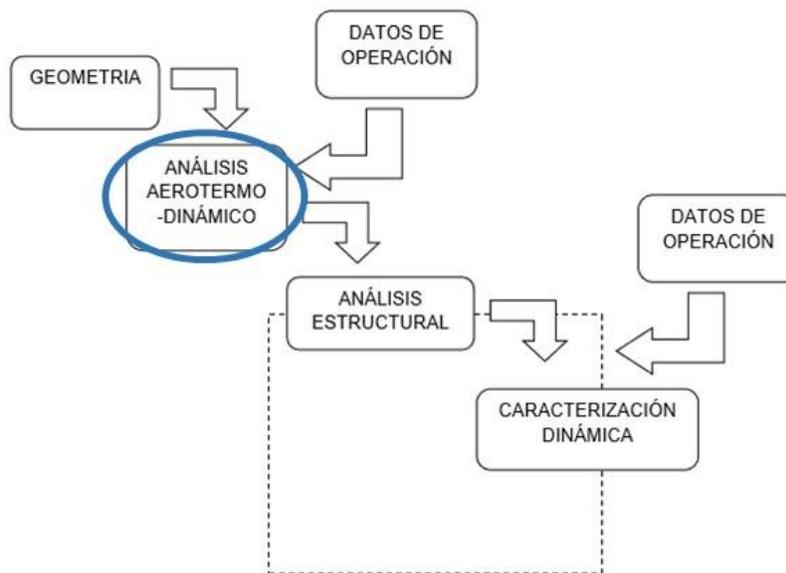
Por otro lado, H.M. Tawancy y M. Al-Hadhrami (2014) [v] muestran la importancia del uso de súper-aleaciones para la fabricación de álabes de turbina (que, en este caso, son empleados para la generación de energía). Ellos realizaron una serie de pruebas para corroborar que estas aleaciones soporten una combinación de esfuerzos y temperaturas elevados, mismas condiciones a las que son sometidos en funcionamiento, así como a severas condiciones del medio ambiente.

J. Yang y colaboradores (2009) [vi], realizaron un estudio enfocado en los cambios microestructurales de una superaleación base Níquel, IN-792, la cual fue sometida a diversos tratamientos térmicos que permitieron un análisis de la estabilidad de las fases en el sistema, y por lo tanto de las propiedades del material. Ellos resaltan las características que poseen las súper-aleaciones base Níquel para la fabricación de alabes de turbinas debido a su alta resistencia ante elevadas temperaturas. De esta investigación se resalta la importancia de someter la superaleación a tratamientos térmicos para controlar las fases presentes, en particular la presencia de carburos. El análisis de los datos obtenidos puede ayudar a predecir el tiempo de vida a altas temperaturas de los álabes, lo que es tecnológicamente importante,

ya que revela la importancia de estudiar la evolución microestructural de las aleaciones. Su estudio permite comprender la transformación de fases de materiales, como el sujeto a estudio en la presente investigación.

J.M. Larson y S. Floreen (1979) [vii] resaltan la importancia del modo de manufacturar la superaleación sobre sus propiedades mecánicas; en particular como el tamaño de grano puede controlar la propagación de grietas durante la termo fluencia. Para ello fabrican, por una parte, IN-792 en un horno de inducción al vacío, y, por otra fabricaron IN-792 por metalurgia de polvos. Compararon el comportamiento de ambas muestras hechas por diferentes métodos. Concluyeron que el método de fabricación no influye en la tenacidad a la fractura y el esfuerzo de ruptura del material, y, que la velocidad de crecimiento de la grieta es independiente del modo de manufacturar cuando se tiene la misma microestructura. Compararon el efecto de la propagación de grieta con pequeñas fluctuaciones en la composición de varias aleaciones IN-792; y, determinaron que el efecto es insignificante midiendo valores de intensidades de esfuerzos para producir fallas a 704 °C por 100 h.

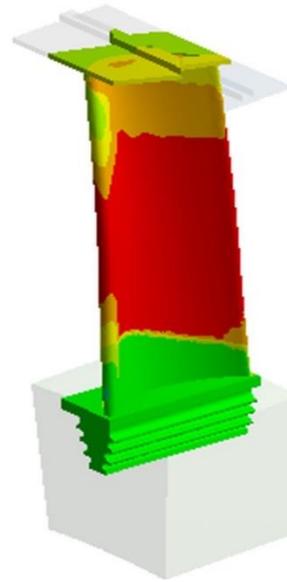
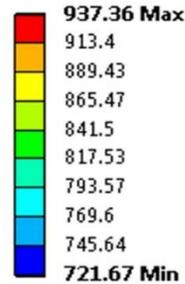
No obstante, este trabajo es una continuación de un estudio previo realizado por Oliver Gutiérrez en el que se realizó la caracterización dinámica del álabe, fabricado de IN-792, tal como se muestra en la Figura 1: [viii]



**Figura 1.** Esquema general de los análisis realizados al álabe y la relación entre ellos [viii].

En la Figura 1, se señala el estudio a partir del cual se obtuvo información referente a las temperaturas de operación del álabe, mismas que se muestran a continuación en la Figura 2:

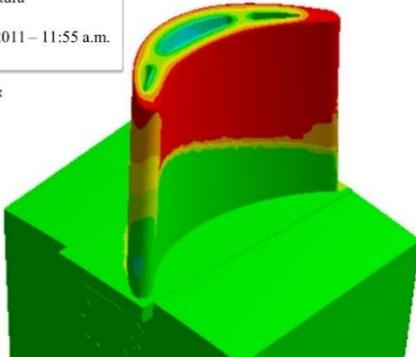
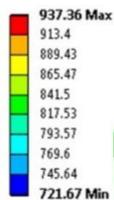
(ANSYS) Análisis Térmico  
Estado-Estacionario  
Tipo: Temperatura  
Unidades: °C  
Fecha: 07/11/2011 – 01:55 p.m.



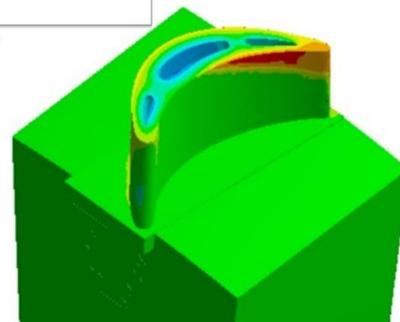
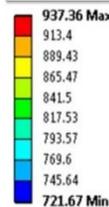
**Figura 2.** Distribución de temperaturas en el álabe [viii].

Como se observa en la Figura 2, el álabe presenta un valor de temperatura máximo de 937 °C a la mitad de la longitud del álabe; en el filo de entrada y en el filo de salida, Figura 3(a). La temperatura más baja es de 721 °C y se presenta en los ductos internos de enfriamiento, Figura 3(b). La Figura 3(a-b) presenta dos cortes transversales del álabe para apreciar la distribución de temperaturas al interior de los canales de enfriamiento:

(ANSYS) Análisis Térmico  
Estado-Estacionario  
Tipo: Temperatura  
Unidades: °C  
Fecha: 11/11/2011 – 11:55 a.m.



(ANSYS) Análisis Térmico  
Estado-Estacionario  
Tipo: Temperatura  
Unidades: °C  
Fecha: 11/11/2011 – 11:59 a.m.



**Figura 3.** Distribución de temperaturas en el álabe-cortes transversales: (a) a la mitad de su longitud, (b) a un cuarto de su longitud [viii].

Sabiendo que este componente se encuentra recubierto por un material cerámico (aluminuro) es importante decir que no se consideró su efecto en este estudio [viii]. Son muy pocos los trabajos previos que consideran el análisis microestructural del IN-792 y todos ellos son estudios experimentales [iii-viii]. Así, se espera que mediante la caracterización estructural por simulación numérica del álabe de primera etapa sea posible determinar las

causas que pueden ocasionar una falla catastrófica durante la vida útil de estos componentes en una turbina, y a su vez proponer mejoras tales como: rediseño del álabe, procedimientos de protección del álabe durante su operación, así como aumentar o disminuir los tiempos de mantenimiento preventivo de las mismas, etc. Para su estudio implícitamente es necesario conocer los parámetros termodinámicos y cinéticos del proceso de formación de la fase gama ( $\gamma$ ) y precipitación de la fase gama prima ( $\gamma'$ ) en la superaleación IN-792, así como aquellos mecanismos que promueven el engrosamiento de la fase gama prima ( $\gamma'$ ) y la presencia, forma, tamaño y distribución de carburos. No se omite mencionar que los cambios microestructurales afectan directamente la vida útil del material debido al deterioro consecuente de sus propiedades mecánicas [ix].

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1. Conceptos Básicos

Si bien, los principios teóricos que rigen los cambios en la estructura interna de la superaleación sujeta a estudio, como ya se mencionó, involucran conocer los parámetros termodinámicos y cinéticos de las transformaciones de fase en superaleaciones. Para ello, a continuación, se dan a conocer los principales términos útiles para desarrollar esta investigación.

### *1.1.1 Principios termodinámicos de transformaciones de fase*

El estudio de las transformaciones de fase involucra los cambios que ocurren dentro de un sistema; por ejemplo, una aleación puede existir como una mezcla de una o más fases [x]. Así una fase es una porción de un sistema cuyas propiedades y composición son homogéneas, la cual físicamente la distingue de otras partes del sistema. Los componentes de un sistema dado son los diferentes elementos o compuestos químicos que forman el sistema, y, la composición de una fase puede ser descrita proporcionando las cantidades relativas de cada componente.

Como su nombre lo sugiere, el estudio de las transformaciones de fase involucra saber cómo una o más fases dentro de una aleación (o sistema) cambia a una nueva fase o mezcla de fases. La razón de porque una transformación ocurre es porque el estado inicial de la aleación es inestable con respecto a un estado final. Así, para transformaciones que ocurren a presión y temperaturas constantes, la estabilidad relativa de un sistema se determina por medio de la energía libre de Gibbs (G).

#### *1.1.1.1 Energía Libre de Gibbs*

La energía libre de Gibbs de un sistema es definida por la Ecuación (1):

$$G = H - TS \quad (1)$$

Dónde: H es la entalpía, T es la temperatura absoluta y S es la entropía del sistema.

La entalpía es una medida del calor que contiene un sistema y está dada por:

$$H = E + PV \quad (2)$$

Dónde: E es la energía interna del sistema, P es la Presión y V es el volumen.

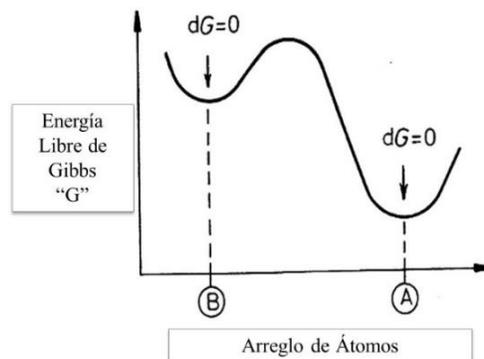
La energía interna surge de la energía cinética total y la energía potencial de los átomos dentro del sistema. La primera (energía cinética) es originada por la vibración atómica en sólidos o líquidos y por las energías rotacionales y traslacionales de los átomos y moléculas dentro de un líquido o gas; mientras que la segunda (energía potencial) se origina

de las interacciones o enlaces entre los átomos del sistema. Cabe mencionar que para líquidos o sólidos (fases condensadas) el término  $PV$  regularmente es muy pequeño, tal que  $H \approx E$ . La otra función que aparece en la expresión para  $G$  es la entropía ( $S$ ), la cual es una medida del desorden de un sistema.

Se dice que un sistema está en equilibrio cuando se encuentra en el estado más estable. Una consecuencia importante de las leyes de la termodinámica clásica es que a una temperatura y presión constante un sistema cerrado estará en equilibrio estable si tiene la mínima energía libre de Gibbs o en términos matemáticos:

$$dG = 0 \quad (3)$$

El estado con la máxima estabilidad será aquel que cumpla con tener una baja entalpía y alta entropía. Así que a bajas temperaturas las fases sólidas son más estables ya que tienen los enlaces atómicos más fuertes produciendo una menor energía interna y por tanto una menor entalpía. Para alta temperatura, sin embargo, el término  $-TS$  domina y las fases con mayor libertad para el movimiento atómico como los líquidos y gases son más estables. Si los cambios de presión son considerados puede considerarse en la Ecuación (2) que las fases con pequeños cambios de volumen son favorecidas por las presiones a altas.



**Figura 4.** Variación esquemática de la energía con el arreglo de átomos. "A" tiene la energía libre más baja y es por tanto el arreglo que se tendrá cuando el sistema está en equilibrio. Por otra parte, en "B" el sistema está en equilibrio metaestable.

La definición de equilibrio dada por la Ecuación (3) puede ilustrarse gráficamente en la Figura 4; es decir, la variación de la energía libre de Gibbs con el arreglo de los átomos. En ésta, la configuración del arreglo B se encuentra en equilibrio, ya que, de acuerdo a la Ecuación (3), existe un mínimo en la energía libre. Sin embargo, dado que la configuración A también presenta un mínimo en la energía, pero con un valor aún más bajo, esta configuración se encuentra en un estado de equilibrio y la configuración B en un estado de equilibrio metaestable. Los estados intermedios para los cuales  $dG \neq 0$  son inestables y aparecen instantáneamente en un proceso.

Cualquier transformación que resulte en una disminución de la energía libre es susceptible de llevarse a cabo. De lo anterior, es necesario un criterio para cualquier transformación de fase:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (4)$$

donde  $G_1$  y  $G_2$  son las energías libres de los estados inicial y final, respectivamente.

La transformación no necesariamente conducirá al estado de equilibrio estable, sino que puede pasar a través de una serie de estados metaestables intermedios.

Debe tenerse presente que *la rapidez con que ocurre una transformación de fase no es predicha por la termodinámica clásica*. Algunas veces los estados metaestables pueden tener períodos muy cortos de vida y en algunos otros casos pueden existir indefinidamente. La razón de estas diferencias es la barrera energética entre los estados estables y metaestable. *El estudio de la velocidad de transformación en fisicoquímica corresponde a la cinética y en general entre mayor sea la barrera energética menor es la velocidad de transformación.*

### 1.1.1.2 Energía libre de Gibbs de soluciones binarias

En un sistema formado por un solo componente todas las fases tienen la misma composición y el simple equilibrio involucra presión y temperatura como variables. En aleaciones, sin embargo, la composición es también variable y para comprender los cambios de fase en las aleaciones se requiere una apreciación de cómo la energía libre de Gibbs de una fase dada depende de la composición como de la temperatura y la presión. La energía libre de Gibbs de una solución binaria de A y B puede calcularse a partir de las energías libres de A y B puros de la siguiente forma. Se considera que la estructura cristalina de A y B es la misma en sus estados puros y que puede ser mezclado en cualquier proporción para hacer una solución sólida con la misma estructura cristalina. Imagine que una mol de solución sólida homogénea es hecha mezclando  $X_A$  mol de A y  $X_B$  mol de B. Dado que el total es una mol de solución:

$$X_A + X_B = 1 \quad (5)$$

donde  $X_A$  y  $X_B$  son las fracciones molares de A y B, respectivamente en la aleación.

Para calcular la energía libre de la aleación la mezcla puede ser hecha en dos pasos:

- Poner juntos los moles de  $X_A$  puros y los moles de  $X_B$  puros.
- Permitir que los átomos de A y B se mezclen juntos para hacer una solución sólida homogénea.

Después del primer paso la energía libre del sistema es dada por:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad (\text{Jmol}^{-1}) \quad (6)$$

donde  $G_A$  y  $G_B$  son las energías libres de A y B puros a la temperatura y presión del experimento. La energía libre del sistema no permanecerá constante durante el mezclado de los átomos de A y B y después como segundo paso la energía libre de la solución sólida  $G_2$  puede ser expresada como:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mez}} \quad (7)$$

donde  $\Delta G_{\text{mez}}$  es el cambio en la energía libre de Gibbs causada por la mezcla. Dado que:

$$G_1 = H_1 - TS_1 \quad \text{y} \quad G_2 = H_2 - TS_2$$

considerando:

$$\Delta H_{\text{mez}} = H_2 - H_1 \quad (8)$$

$$\Delta S_{\text{mez}} = S_2 - S_1 \quad (9)$$

se obtiene que:

$$\Delta S_{\text{mez}} = \Delta H_{\text{mez}} - T \Delta S_{\text{mez}} \quad (10)$$

donde  $\Delta H_{\text{mez}}$  es el calor absorbido o desprendido durante la segunda etapa; es decir, es el calor de solución ignorando los cambios de volumen durante el proceso, representa solamente la diferencia en energía interna entre los procesos de antes y después de mezclado.  $\Delta S_{\text{mez}}$  es la diferencia en entropía entre los estados mezclados y no mezclados.

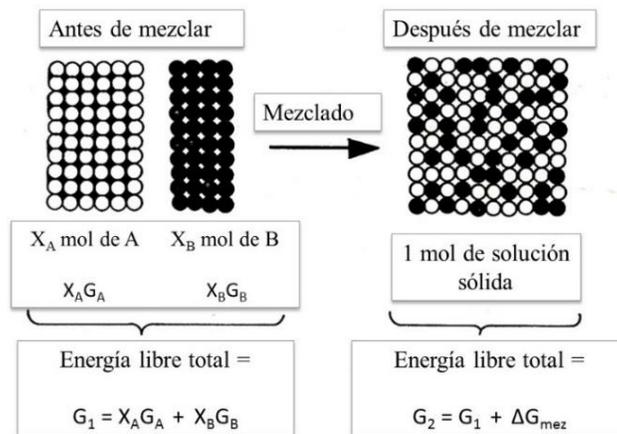
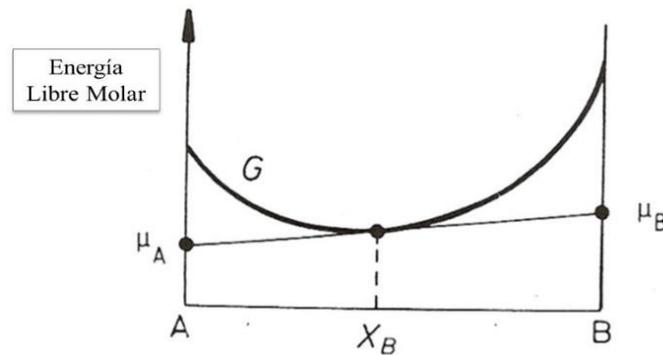


Figura 5. Energía libre de mezclado

La forma más simple de mezclado es aquel en el cual  $\Delta H_{mez}=0$ , en cuyo caso se dice que *la solución resultante es ideal* y la energía libre sobre la mezcla cambia solo debido a la entropía. Sin embargo, este no es el caso de estudio. Cabe aun así mencionar que la energía libre para una solución binaria a presión y temperatura constante puede escribirse en término de los potenciales químicos como sigue:

$$G = \mu_A X_A + \mu_B X_B \quad (11)$$

$\mu_A$  y  $\mu_B$  pueden obtenerse por la extrapolación de la tangente a la curva  $G$  sobre los extremos del diagrama de energía libre contra composición con se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Relación entre la curva de energía libre para una solución y los potenciales químicos de los componentes.

La energía libre de una solución binaria se puede escribir:

$$G = X_A G_A^\circ + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (12)$$

Y obtenemos:

$$\mu_A = G_A^\circ + RT \ln X_A \quad (13)$$

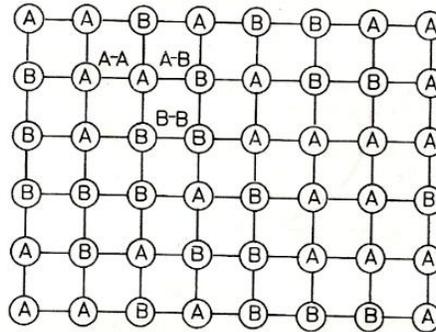
$$\mu_B = G_B^\circ + RT \ln X_B \quad (14)$$

En el modelo de solución ideal, como ya se mencionó, se considera que  $\Delta H_{mez}=0$ ; sin embargo, este tipo de comportamiento es excepcional en práctica y usualmente el calor de mezclado es endotérmico o exotérmico.

En este orden, *el modelo cuasi-químico de soluciones regulares* considera que  $\Delta H_{mez} \neq 0$  y que se debe únicamente a las *energías de enlace entre átomos adyacentes*. Por tanto, resulta válido decir que es necesario que los volúmenes de A y B puros son iguales y no cambian durante el mezclado y las *distancias interatómicas* y las *energías de enlace* son, *consecuentemente, independientes de la composición*.

La estructura de una solución sólida binaria A-B se muestra esquemáticamente en la Figura 7, donde están presentes tres tipos de enlaces atómicos:

- enlaces A-A con una energía  $\epsilon_{AA}$
- enlaces A-B con una energía  $\epsilon_{BB}$
- enlaces A-B con una energía  $\epsilon_{AB}$



**Figura 7.** El diferente tipo de enlace interatómico en una solución sólida A-B.

La energía interna de la solución  $E$ , depende del número de enlaces de cada tipo  $P_{AA}$ ,  $P_{BB}$  y  $P_{AB}$ . Por lo tanto:

$$E = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB} \quad (15)$$

Así, el cambio de energía libre de mezclado de una solución regular se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mez} = \underbrace{\Omega X_A X_B}_{\Delta H_{mez}} + \underbrace{RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}_{-T\Delta S_{mez}} \quad (16)$$

Ahora bien, la energía libre de la solución regular,  $G$ , es dada por:

$$G = X_A G_A + X_B G_B + \Omega X_A X_B + RT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (17)$$

Comparando se puede deducir que para una solución regular los potenciales químicos se definen de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\mu_A = G_A + \Omega (1 - X_A)^2 + RT \ln X_A \quad (18)$$

$$\mu_B = G_B + \Omega (1 - X_B)^2 + RT \ln X_B \quad (19)$$

Considerando la definición de la actividad de un componente,  $a$ , se muestra en la Figura 8 donde las distancias  $ac$  y  $bd$  son iguales a  $-RT \ln a_A$  y  $-RT \ln a_B$ :

$$\mu_A = G_A + RT \ln a_A \quad (20)$$

$$\mu_B = G_B + RT \ln a_B \quad (21)$$

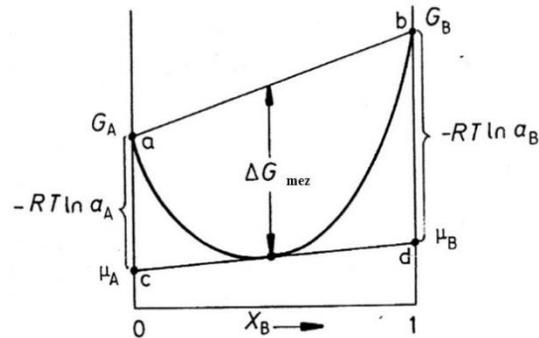


Figura 8. Relación entre la Energía libre molar y la actividad.

En una *solución ideal*:  $a_A = X_A$  y  $a_B = X_B$ ; Si  $\Delta H_{mez} < 0$  la actividad de los componentes en la solución será menor que en la solución ideal; es decir los átomos de A prefieren rodearse de átomos de B y viceversa.

El coeficiente de actividad se expresa de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{a_A}{X_A} \quad (22)$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{X_A} \approx 1 \quad (23)$$

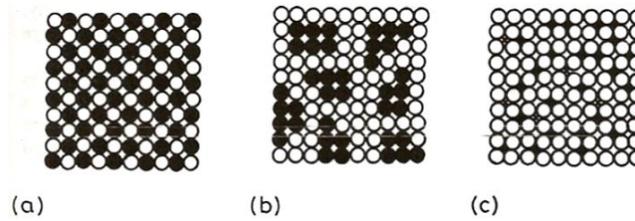
La actividad y el potencial químico representan por tanto la tendencia de un átomo a dejar una solución. Si la actividad o potencial químico son bajos los átomos se resisten a dejar la solución.

### 1.1.1.3 Energía libre de Gibbs de soluciones reales

Mientras que los modelos previos (para soluciones ideales y para soluciones regulares) proporcionan una útil descripción de los efectos de la entropía configuracional y el enlace interatómico en la energía libre de soluciones binarias, su uso práctico es aun ilimitado. Para muchos sistemas el modelo es un resumen de la realidad y no predicen correctamente la dependencia del  $\Delta G_{mez}$  sobre la composición y la temperatura (por el contrario, los modelos utilizados por Thermo-Calc son más exactos).

Por otra parte, el arreglo de átomos debe comprometerse a dar o tener el menor valor de energía interna con la suficiente entropía para tener el valor mínimo de energía libre. En

sistemas con  $\epsilon < 0$  la energía interna del sistema se reduce por el aumento de del número de enlaces A-B, por ejemplo, los mostrados en la Figura 9(a). Si  $\epsilon > 0$  la energía interna puede ser reducida por el aumento del número de enlaces A-A y B-B; por ejemplo, Figura 9(b).



**Figura 9.** Representación esquemática de una solución sólida: (a) Substitucional Ordenada; (b) Ordenada; (c) Intersticial al Azar.

En sistemas donde hay una diferencia de tamaño entre los átomos, el modelo cuasi químico sobrestima el cambio en la energía interna de mezclado dado que *no toma en cuenta los campos de deformación elástica* los cuales introducen un término de energía de deformación  $\Delta H_{mez}$ . Cuando la diferencia en tamaño es grande su efecto puede dominar sobre el término químico.

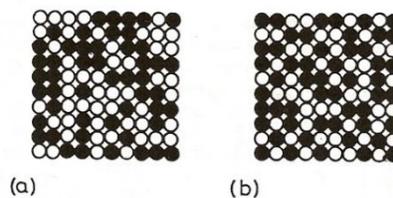
En sistemas donde hay *enlaces químicos fuertes entre los átomos existe una tendencia para la formación de fases intermetálicas* (como en este caso de estudio).

### 1.1.1.3.1 Fases ordenadas

El grado de orden puede ser cuantificado por medio de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{P_{AB} - P_{AB}(azar)}{P_{AB}(\max) - P_{AB}(azar)} \quad (24)$$

donde  $P_{AB}(\max)$  y  $P_{AB}(azar)$  se refieren al número máximo de enlaces posibles y el número de enlaces para la solución al azar, respectivamente. La Figura 10 muestra la diferencia entre soluciones ordenadas:

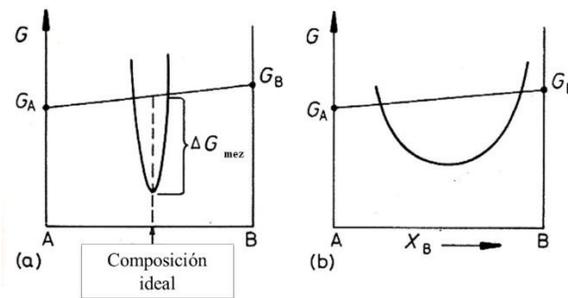


**Figura 10.** (a) Solución al azar A-B con un total de 100 átomos y  $X_A=X_B=0.5$ ,  $P_{AB} \approx 100$ ,  $S=0$ . (b) Misma aleación con un orden de corto alcance  $P_{AB}=132$ ,  $P_{AB}(\max) \approx 200$ ,  $S = (132-100)/(200-100)=0.32$

### 1.1.1.3.2 Fases intermedias

Frecuentemente la configuración de los átomos que tienen la mínima energía libre después de mezclarse no tiene la misma estructura cristalina que ambas en estado puro, en este caso la nueva estructura es conocida como *estructura intermedia*.

Las fases intermedias frecuentemente ocurren como resultado de la disminución de la energía libre de Gibbs. Para composiciones que se desvían de lo ideal, la energía libre es más alta teniendo una característica forma de U, como se muestra en la Figura 11. El rango de composición arriba de la curva de energía depende de la estructura de la fase y del tipo de enlace interatómico (metálico, covalente o iónico). Cuando el rango de composición es pequeño las desviaciones causan un rápido aumento en  $G$  y la fase se denomina *compuesto intermetálico* (presente en el sistema de estudio, IN-792), regularmente estequiométrico, por ejemplo, tiene una fórmula  $A_mB_n$  donde  $m$  y  $n$  son enteros, Figura 11(a). En otras estructuras las fluctuaciones en composición pueden ser toleradas por algunos átomos ocupando posiciones incorrectas o por sitios atómicos vacantes, y, en estos casos la curvatura de la curva  $G$  es mucho menor, Figura 11(b).



**Figura 11.** Curvas de energía libre para fases intermetálicas: (a) Para un compuesto intermetálico con un rango de estabilidad muy cerrado; (b) Para una fase intermetálica con un rango de estabilidad muy ancho.

La estructura de fases intermedias es determinada por tres principales factores:

- Tamaño relativo de átomos
- Valencia
- Electronegatividad

### 1.1.1.4 Energía libre de Gibbs y equilibrio en sistemas heterogéneos

Cuando los componentes A y B de una solución binaria tienen la misma estructura cristalina es posible que tengan una solubilidad total, por tanto, presentan una sola fase en estado sólido. El diagrama de energía libre contra composición para este sistema se muestra en la Figura 12(a) donde la línea recta representa la energía libre del sistema antes de mezclarse. Una vez que se forma la solución la energía libre del sistema disminuye a un valor igual a  $\Delta G_{mez}$  y la energía libre de la solución se representa por la curva  $G^\infty$ . Por otro lado, cuando los componentes A y B no tienen la misma estructura es común que se presenten dos

fases como se muestra en la Figura 12(b) donde puede observarse que las aleaciones ricas en A tendrán la más baja energía libre al formar la fase homogénea  $\alpha$  y las aleaciones ricas en B al formar la fase homogénea  $\beta$ .

Considere ahora una aleación de composición  $X^0$  en la Figura 13(a). Si los átomos están arreglados como una fase homogénea, la energía libre se minimizará al formarse la fase  $\alpha$  con la energía libre  $G_0^\alpha$ . Sin embargo, es claro que el sistema puede disminuir aún más su energía si los átomos se separan en dos fases con composiciones  $\alpha_1$  y  $\beta_1$ .

La energía libre del sistema será entonces reducida a  $G_1$ . Las reducciones posteriores de energía se pueden alcanzar si los átomos A y B se intercambian entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  hasta que las composiciones  $\alpha_e$  y  $\beta_e$  sean alcanzadas teniendo una energía  $G_e$ , que será la mínima. De la Figura 13 se puede observar que el equilibrio entre dos fases requiere que la tangente a cada curva G en las composiciones de equilibrio se encuentre en una línea común. En otras palabras, deben de tener el mismo potencial químico en las dos fases; es decir:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (25)$$

y las actividades de los componentes deben también ser iguales, es decir:

$$a_{A^\alpha} = a_{A^\beta}, a_{B^\alpha} = a_{B^\beta} \quad (26)$$

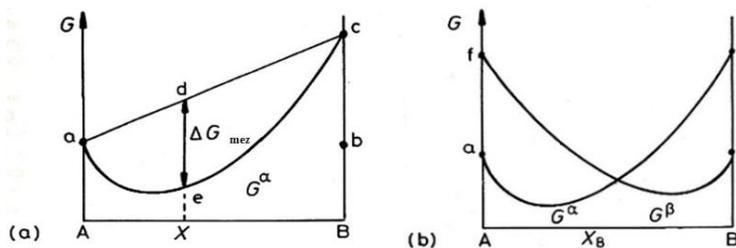


Figura 12. (a) Energía libre molar para la fase  $\alpha$ . (b) Curvas de energía libre molar para las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

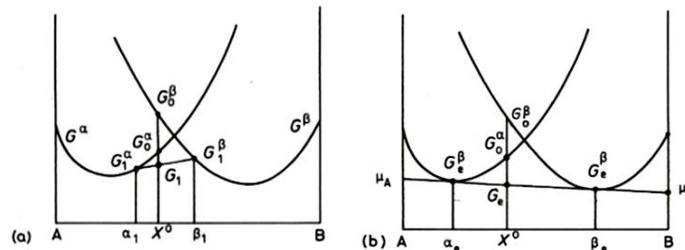


Figura 13. (a) La aleación  $X^0$  tiene una energía libre  $G_1$  como una mezcla de  $\alpha_1 + \beta_1$ . (b) En equilibrio, la aleación  $X^0$  tiene una energía libre  $G_e$  mínima cuando esta representa la mezcla de  $\alpha_e$  y  $\beta_e$ .

### 1.1.2 Principios básicos de Thermo-Calc

Como fue descrito anteriormente, el cálculo termodinámico y su simulación se han convertido en parámetros importantes para la comprensión de las propiedades y procesos de materiales. La investigación vincula a la ciencia de los materiales y la ingeniería con cálculos informáticos y simulaciones, y han dado origen a un enfoque revolucionario para el diseño conceptual cuantitativo de diversos materiales. Una combinación completa de modelos termodinámicos y cinéticos permite predecir composiciones, estructuras y propiedades de los materiales. Así, es posible obtener el valor de cualquier propiedad termodinámica una vez que se conoce la *función de energía de Gibbs*. Los cálculos de equilibrio para un sistema completo o subsistema local / parcial, diagramas de fase, diagramas de propiedades, etc., son posibles de realizarse de manera sencilla con Thermo-Calc. [xi]

Este software es una herramienta poderosa que ayuda a simular diagramas de fase de aleaciones en equilibrio, así como fases fuera del equilibrio. Los cálculos que este programa hace ayudan a mejorar el diseño y desarrollo de nuevos materiales, seleccionar temperaturas de tratamientos térmicos, optimizar los procesos de fabricación, analizar las aplicaciones de los materiales, etc. Thermo-Calc usa una base de datos de modelos termodinámicos generales y con la ayuda de la tecnología informática calcula el equilibrio de fases bajo el principio de minimización de la energía libre de Gibbs. Thermo-Calc emplea muchos modelos termodinámicos integrales para diversos materiales e interfaces con un amplio espectro de bases de datos evaluadas para sistemas de materiales específicos. Su base de datos contiene las expresiones que relacionan la energía de Gibbs de cada fase con la temperatura, la presión y la constitución de la fase. Los datos experimentales disponibles en la literatura son evaluados por expertos que usan modelos matemáticos basados en bases físicas de Thermo-Calc. Los resultados de tales evaluaciones se obtienen como valores de parámetros, que se almacenan en la base de datos junto con una descripción del modelo matemático. Estos parámetros no sólo describen los datos experimentales utilizados en la evaluación, sino que también pueden usarse para interpolaciones confiables e incluso extrapolaciones. [xi]

La *energía de Gibbs* se calcula relativa a ciertas referencias. Por ejemplo, si se investiga la energía de Gibbs para varias formas de hierro, se puede encontrar información sobre todas las otras formas referentes al sistema FCC. El software Thermo-Calc permite al usuario elegir estados de referencia apropiados para varios componentes en una fase. La forma más habitual es establecer el estado de referencia para todos los componentes si se encuentra en los formularios de elementos como la denominada Stable Element Reference (SER), definida por defecto en todas las bases de datos de Thermo-Calc. Sin embargo, se pueden elegir otros estados de referencia para cualquier componente del sistema, especialmente cuando los componentes no están en forma de elemento. Cuando la sustancia es una fase de solución "α" con una cierta composición "x", es necesario elegir los estados estándares apropiados para todos los componentes de la fase a la misma temperatura y presión, que normalmente se fijan como componentes puros en la misma estructura que la solución. Prácticamente, el estado de referencia de una especie en una fase específica es la especie "pura" en la fase a temperatura ambiente y 1 bar. La nueva técnica de minimización global se utiliza para asegurar que el mínimo actual en un cálculo de equilibrio es el mínimo

más estable para las condiciones especificadas. En otras palabras, esto evitará caer en un equilibrio metaestable o inestable (local) indeseable. Los conjuntos de composición adicionales se crean automáticamente en una fase de solución si es necesario (para manejar intervalos de miscibilidad únicos o múltiples), es decir, ya no se requiere que el usuario los especifique con antelación. Algunos de los cálculos termodinámicos que se pueden desarrollar con Thermo-Calc son:

- Diagramas de fase (binarios, ternarios, isotérmicos, etc.) para sistemas de más de 5 variables independientes.
- Propiedades termodinámicas de sustancias puras, compuestos y reacciones químicas.
- Contribuciones para orden magnético, orden químico, tensión superficial, estado electrostático, etc.
- Diagramas de propiedad (G, H, S, V, Cp, Cv, X,  $\alpha$ ,  $\mu$ ...) para sistemas de más de 40 componentes
- Interacciones heterogéneas y coeficientes de partición para sistemas de más de 40 componentes
- Diagramas Ellingham, diagramas Bouduard, diagramas de potencial,
- Simulaciones Scheil-Gulliver
- Diagramas CVD

Los módulos del programa se listan en la figura 14, la cual muestra como el programa empieza a realizar los cálculos termodinámicos para la evaluación del sistema, y después conocer el gráfico de aleación. [xii]

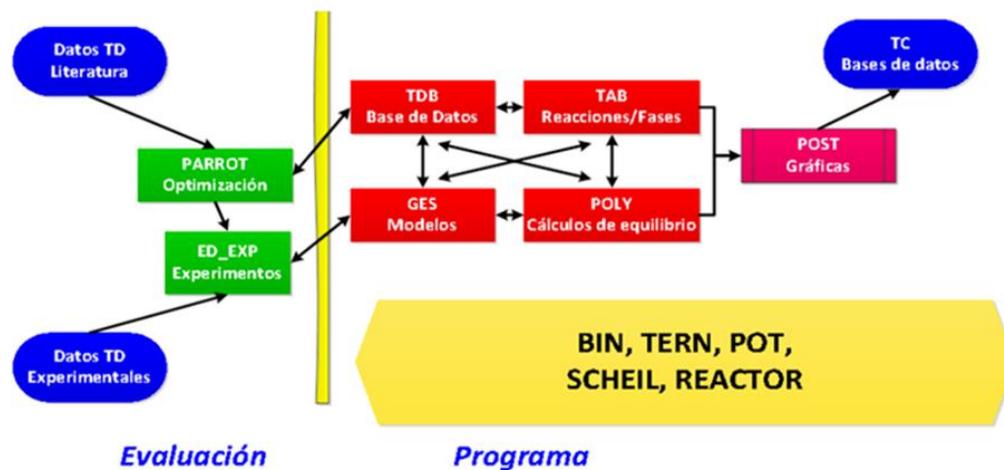


Figura 14. Módulos del programa Thermo-Calc. [x]

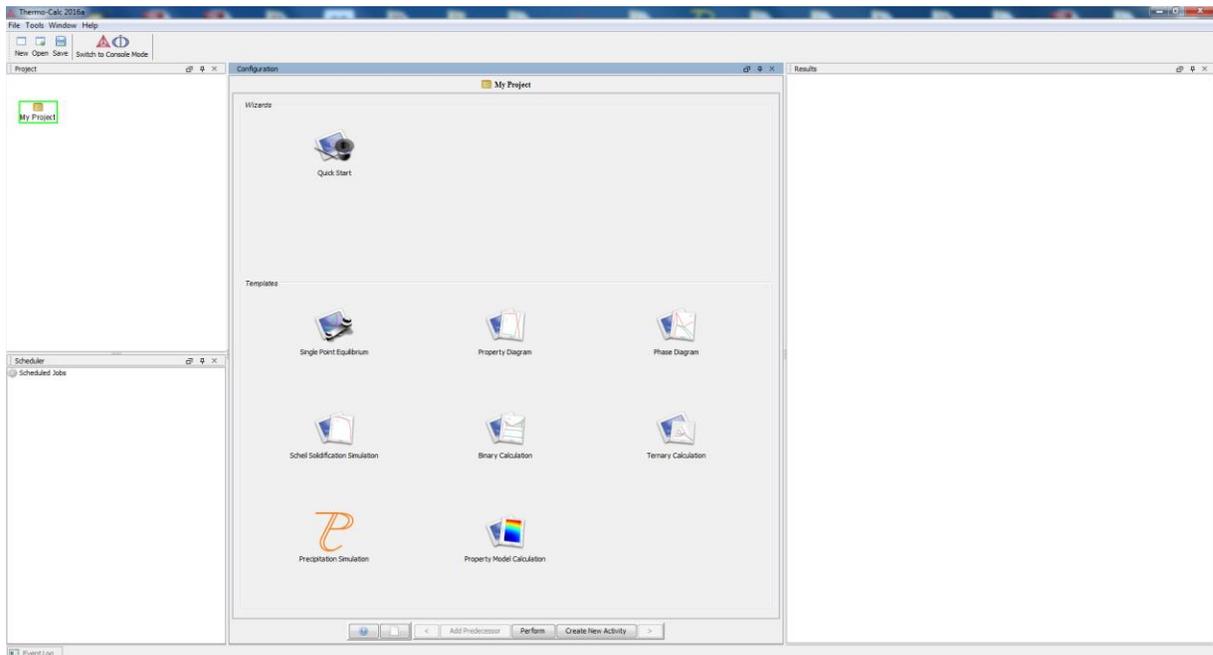
La interfaz de Thermo-calc, posee dos metodologías de trabajo; los cuáles son:

- Modo Consola. El usuario genera un programa manual con la ayuda de los comandos característicos de Thermo-Calc. El usuario debe conocer por lo tanto estos comandos, por lo que este modo se usa normalmente por personas con alta experiencia en el software.
- Modo Gráfico. El usuario puede generar datos termodinámicos a través de una interfaz muy amigable, donde solamente se capturan los datos con los que se trabaja. Este modo es ideal para personas que no conocen el software y desean experimentar.

Es importante señalar que el desarrollo de la simulación del presente trabajo se hizo en el *modo gráfico*. Para abrir el programa Thermo-Calc, se debe dar doble clic en el ícono que aparece en el escritorio (Thermo-Calc.2016a), el mismo que se muestra en la Figura 15. En la Figura 16 se muestra la ventana de inicio del programa.



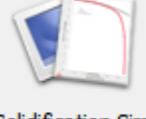
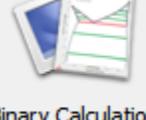
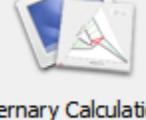
**Figura 15.** Icono Thermo-Calc 2016a



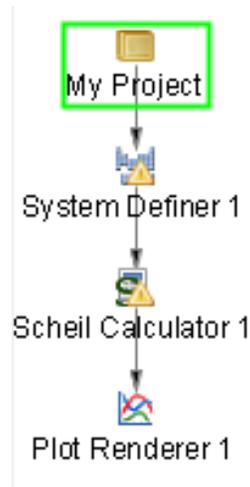
**Figura 16.** Ventana de inicio del programa Thermo-Calc 2016a

Existen diversas formas de comenzar un proyecto, en función a la clase de análisis termodinámico que se desea realizar. Estos se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Submódulos de Thermo-Calc

 Quick Start	<p>Quick start, como su nombre lo indica, es un comando interactivo que permite la creación de un proyecto definido por el usuario, el que se basa en un sistema rápido y bastante digerible.</p>
 Single Point Equilibrium	<p>Crea un proyecto para el cálculo de un punto único de equilibrio, donde Thermo-Calc permite una completa libertad para utilizar cualquier combinación de condiciones para especificar el cálculo</p>
 Property Diagram	<p>Crea un proyecto para el cálculo de un diagrama de propiedades. Un diagrama de propiedades representa el valor de una propiedad dependiente frente a una variable independiente, dentro de una región de fase.</p>
 Phase Diagram	<p>Crea un proyecto para el cálculo de un diagrama de fases. Thermo-Calc permite representar más de 5 variables independientes para sistemas multicomponentes.</p>
 Scheil Solidification Simulation	<p>Crea un proyecto para el cálculo de diagramas basados en el modelo Scheil-Gulliver. Se simula y grafica un perfil de solidificación, así como diagramas de propiedad.</p>
 Binary Calculation	<p>Crea un proyecto para el cálculo de un diagrama de fases binario.</p>
 Ternary Calculation	<p>Crea un proyecto para el cálculo de un diagrama de fases ternario.</p>
 Precipitation Simulation DEMO	<p>TC-PRISMA. Crea un proyecto para la simulación de la evolución de la distribución del tamaño de partícula. Ayuda a predecir los estados de nucleación, crecimiento y engrosamiento de sistemas multicomponentes.</p>

De una manera general, el software se basa en cuatro sencillos pasos, desglosados en la zona superior izquierda del programa, como se muestra en la Figura 17. Estos pasos van a definir la simulación termodinámica, una vez seleccionado el tipo de análisis a llevar a cabo.



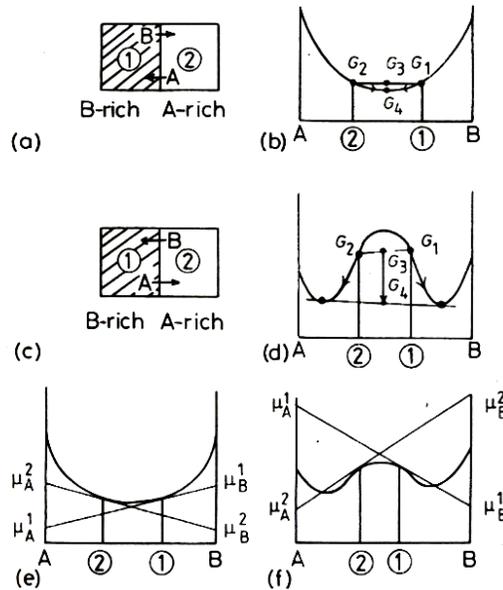
**Figura 17.** Etapas del proceso de simulación

- Definir sistema. En esta etapa se selecciona la base de datos del material con el que se trabajará. Las bases de datos se refieren a la composición del material, por lo tanto, el programa permite elegir la composición ya sea por elemento o por especie.
- Posteriormente, se ingresan las condiciones específicas que se desean simular. Aquí se controlan condiciones como temperatura, presión, selección de fases del sistema, energía interfacial, unidades, parámetros numéricos, etc.
- En el último paso se fijan las variables correspondientes a cada eje y la escala del mismo. Justo aquí es donde se inicia la simulación, para dar inicio a los cálculos por parte del software.

### **1.1.3 Principios cinéticos de las transformaciones de fase**

Uno de los procesos fundamentales que controlan la velocidad bajo la cual ocurren las transformaciones de fase es la difusión de átomos. La razón de ésta se relaciona con producir una disminución de la energía libre de Gibbs, Figura 18.

Por ejemplo; si dos bloques de la misma solución sólida A-B, pero con diferentes composiciones, se sueldan juntos y se calientan a una temperatura suficientemente alta por tiempos largos de tal forma que ocurra difusión, la energía libre del diagrama de la aleación podría representarse como se muestra en la Figura 18(b) donde la energía libre molar de cada parte de la aleación estará dada por  $G_1$  y  $G_2$  y la energía libre total, inicial, del bloque soldado será  $G_3$ . Sin embargo, si la difusión ocurre como se indica en la Figura 18(a), para eliminar la diferencia en concentraciones, la energía libre disminuirá hacia  $G_4$  y se denomina energía libre de la aleación homogénea.



**Figura 18.** Cambios de energía libre y potencial químico durante la difusión. (a) y (b) difusión bajo la colina. (c) y (d) difusión sobre la colina. e)  $\mu^2_A > \mu^1_A$  los átomos de A se mueven de 2 a 1; si  $\mu^1_B > \mu^2_B$  los átomos de B se mueven de 1 a 2. f)  $\mu^1_A > \mu^2_A$  los átomos de A se mueven de 1 a 2; si  $\mu^2_B > \mu^1_B$  los átomos de B se mueven de 2 a 1

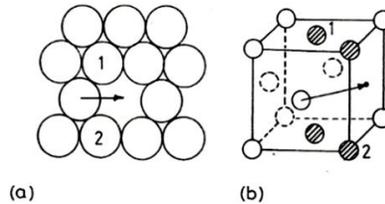
La disminución de la energía libre es producida por la difusión de átomos A y B de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración; es decir, en gradientes de concentración hacia abajo o difusión "bajo de la colina". Sin embargo, este no siempre es el caso y en los sistemas de aleación que contienen una laguna de miscibilidad, las curvas de energía libre tienen una curvatura negativa a bajas temperaturas como se muestra en la Figura 18(d) donde los átomos A y B se difundirán de las regiones de baja a alta concentración; es decir en gradientes de concentración hacia arriba o difusión "arriba de la colina". Este tipo de difusión es un proceso natural dado que reduce la energía libre de  $G_3$  a  $G_4$ . Como puede observarse de las Figuras 18(e) y 18(f), los átomos de A y B se difunden de las regiones de potencial químico alto a potencial químico bajo.

### 1.1.3.1 Mecanismos para la difusión

Hay dos mecanismos comunes por los cuales los átomos pueden difundirse a través de un sólido y *el mecanismo operativo depende del tipo de sitio ocupado en la red cristalina*. Los átomos *substitucionales* usualmente se difunden por un mecanismo de vacancias mientras que los átomos intersticiales se mueven forzando su camino entre los átomos más grandes; es decir, en una forma intersticial.

Normalmente un átomo sustitucional en un cristal que oscila sobre un sitio dado y es rodeado por átomos vecinos en sitios similares. La energía vibracional poseída por cada átomo está dada por  $3kT$ , y por lo tanto aumenta conforme aumenta la *temperatura absoluta*. Si hay una vacancia adyacente a un átomo puede haber una oscilación violenta provocando que este brinque a la vacancia. Para que el brinco ocurra los átomos sombreados deben moverse aparte para crear suficiente espacio para la migración del átomo que pasa entre ellos.

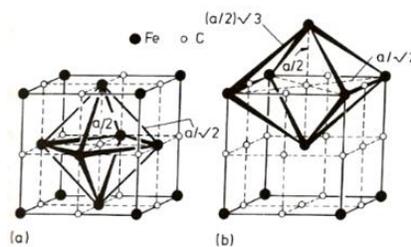
Sin embargo, la probabilidad de que cualquier átomo pueda saltar en una vacancia depende de la probabilidad de que pueda adquirir suficiente energía vibracional. La *probabilidad de saltos* y la *concentración de vacancias* son extremadamente sensibles a la temperatura, Figura 19.



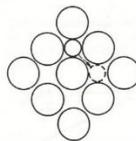
**Figura 19.** Movimiento de un átomo a una vacancia adyacente en una red FCC

Cuando un átomo soluto es más pequeño en diámetro que el solvente, este ocupará uno de los sitios *intersticiales* entre los átomos del solvente. En los materiales FCC, los sitios intersticiales se encuentran en la mitad de un lado del cubo y estos son conocidos como sitios octaédricos ya que los seis átomos que rodean el sitio octaédrico forman un octaedro como se muestra en la Figura 20(a), en la red BCC los átomos intersticiales normalmente ocupan los sitios octaédricos localizados en el centro de una esquina o en la cara del cubo como se muestra en la Figura 20(b).

Así, la concentración en sitios intersticiales es demasiado baja y solamente una pequeña fracción de los sitios disponibles suele estar ocupada. Lo anterior indica que cada átomo intersticial está siempre rodeado por sitios vacantes y puede brincar a otra posición tantas veces como su energía térmica se lo permita siempre y cuando venza la barrera de la energía de deformación en la migración, Figura 21.



**Figura 20.** a) Intersticios octaedrales en un cristal FCC. b) Intersticios octaedrales en un cristal BCC



**Figura 21.** Un plano  $\{110\}$  en una red FCC mostrando el camino de un átomo intersticial difundiéndose por el mecanismo intersticial.

### 1.1.3.2 Movilidad Atómica

Es importante en esta sección recordar que en sus principios la *primera ley de Fick* considera:

- Que la difusión eventualmente se detiene y que el equilibrio es alcanzado cuando la concentración es la misma en todas partes.

Estrictamente hablando, la situación previa no es verdad en la práctica porque los materiales reales contienen defectos como: límites de grano, límites de fase y dislocaciones. De lo anterior, los materiales pueden bajar sus energías libres si tales defectos emigran y en el “equilibrio” sus concentraciones serán mayores en la vecindad de sus defectos que en la matriz. Así:

- La difusión es afectada tanto por los gradientes de concentración como por los gradientes de la energía de interacción.

El problema de la migración atómica puede resolverse considerando la condición termodinámica para el equilibrio donde el potencial químico de un átomo debe ser el mismo en todas partes. De hecho, la difusión continúa hasta que esta condición se satisface. Por tanto, es razonable suponer que el flujo de átomos en un punto en la red es proporcional al gradiente del potencial químico. Sabiendo que los átomos emigran para eliminar las diferencias de potencial químico es razonable suponer que la tendencia de velocidad es proporcional al gradiente de potencial químico local:

$$v_B = -M_B (\partial\mu_B/\partial x) \quad (27)$$

donde  $M_B$  es una constante de proporcionalidad conocida como *movilidad atómica*. Desde que  $\mu_B$  tiene unidad de energía la derivada de  $\mu_B$  con respecto a la distancia es, efectivamente, la fuerza química que causa la migración del átomo y:

$$J_B = -M_B C_B (\partial\mu_B/\partial x) \quad (28)$$

donde  $J_B$  es un flujo de átomos en un gradiente de concentración y donde  $C_B$  es la concentración inicial de B. La movilidad y su coeficiente de difusión deben estar relacionadas. La relación puede obtenerse mediante  $\partial\mu_B/\partial x$  con  $\partial C_B/\partial x$  para una solución sólida libre de tensión:

$$J_B = -M_B (X_B/V_m) * (RT/X_B) * \{1 + (d \ln \gamma_B / d \ln X_B)\} (\partial X_B / \partial x) \quad (29)$$

$$J_B = -M_B RT \{1 + (d \ln \gamma_B / d \ln X_B)\} (\partial C_B / \partial x) \quad (30)$$

Comparando con la primera ley de Fick:

$$D_B = M_B RT \{ 1 + (d \ln \gamma_B / d \ln X_B) \} \quad (31)$$

Y de manera similar:

$$D_A = M_A RT \{ 1 + (d \ln \gamma_A / d \ln X_A) \} \quad (32)$$

Para *soluciones ideales o diluidas* ( $X_B \rightarrow 0$ )  $\gamma$  es una constante y el término entre corchetes es la unidad:

$$D_B = M_B RT \quad (33)$$

Para soluciones concentradas no ideales, los términos en el corchete, llamados factor termodinámico, deben ser incluidos. Este factor es el mismo para ambos A y B y simplemente se relaciona la curvatura de la energía libre a la curva de composición molar.

### 1.1.3.3 Trayectoria de alta difusividad

En esta sección se hace énfasis en la difusión a lo largo de los defectos en la red. Se ha demostrado experimentalmente que la frecuencia de los saltos por átomos emigrando a lo largo de defectos es superior que para la difusión en la red o cristal. Aparentemente bajo ciertas circunstancias de difusión a lo largo de esos defectos puede existir una trayectoria de difusión dominante. En general, la difusión en la superficie es mayor que la difusión en límites de grano, y ésta, es mayor que la difusión al interior del material. Esto refleja principalmente, la facilidad relativa con que los átomos pueden migrar a lo largo de superficies libres, interior de límites y a través de la red o cristal. La difusión en la superficie puede jugar un rol importante en muchos fenómenos metalúrgicos, pero en promedio, un espécimen metálico tiene un área con límites de grano mucho mayor que el área de la superficie, por lo que la difusión en los límites de grano resulta ser usualmente más importante. No obstante, se sabe que la difusión del límite de grano se vuelve importante debajo de  $0.75-0.8 T_m$  donde  $T_m$  es la temperatura de fusión en el equilibrio, en *Kelvin*. La velocidad a la que los átomos se difunden a través de diferentes límites de grano no es la misma, y es afectada por la estructura atómica de los límites individuales, lo que a su vez depende de la orientación de los cristales contiguos y del plano de los límites.

Por otra parte, las dislocaciones pueden actuar como tubos alargados con átomos listos para difundirse con un coeficiente de difusión particular. La contribución de dislocaciones al flujo total a través de un metal depende de las áreas del tubo y de la matriz. La difusión a altas temperaturas a través de la red es rápida y en tal caso la contribución de la dislocación al flujo total de átomos es insignificante. En general, *los efectos de dislocaciones se vuelven significativos debajo de valores alrededor de  $0.5T_m$ .*

### 1.1.3.4 Difusión en sistemas binarios multifásicos

Hasta ahora, solo se ha considerado la difusión en sistemas de una fase. En casos prácticos, sin embargo, ocurre difusión en presencia de más de una fase. Por ejemplo, la difusión en transformaciones de solidificación y transformaciones difusionales en sólidos. Otro ejemplo, de difusión multifase, se tiene en acoplamiento de difusión por soldadura de dos metales que no son completamente miscibles uno en el otro. Una solución completa de las ecuaciones de difusión para este tipo de par de difusión es compleja. Sin embargo, considerando el plano de una interfase  $\alpha/\beta$ , como se muestra en la Figura 22, si el área unitaria de la interfase se mueve a una distancia  $dx$ , y a un volumen dado ( $dx \cdot I$ ), ésta será convertida desde  $\alpha$  que contiene  $C_B^a$  átomos de B  $m^{-3}$  hasta  $\beta$  que contiene  $C_B^b$  átomos  $m^{-3}$ . Esto significa que en un total de  $(C_B^b - C_B^a)dx$ , los átomos de B deben aumentar en la interfase  $\alpha/\beta$  (área sombreada en la Figura 27). Esto representa el flujo de B hacia la interfase desde la fase  $\beta$  y es igual que  $-D(\beta)\partial C_B^b/\partial x$ . Un flujo similar hacia fuera y desde la interfase a la fase  $\alpha$  es igual a  $-D(\alpha)\partial C_B^a/\partial x$  y ocurre en el tiempo  $dt$  mismo que representa una acumulación de átomos de B dada por:

(59)

$$\{(-D(\beta)(\partial C_B^b/\partial x)) - (-D(\alpha)(\partial C_B^a/\partial x))\}dt \quad (34)$$

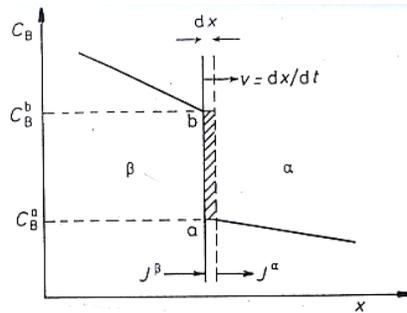


Figura 22. Concentración de B a través de la interfase  $\alpha/\beta$  y el movimiento asociado considerando el control de la difusión.

Igualmente, en la expresión anterior se dan las velocidades instantáneas  $v$  de la interfase  $\alpha/\beta$  como:

$$v = dx/dt = (I / (C_B^b - C_B^a)) \{D(\alpha)(\partial C_B^a/\partial x) - D(\beta)(\partial C_B^b/\partial x)\} \quad (35)$$

Así se considera que la interfase  $\alpha/\beta$  se mueve tan rápido como lo permitido por los flujos de difusión en las dos fases adyacentes. Esto es correcto cuando las dos fases están en equilibrio local en experimentos de acoplamiento de difusión. Sin embargo, no siempre es correcto para todos los movimientos de interfase. En casos extremos la reacción de interfase, como a veces se llama, puede ser tan lenta que virtualmente no hay gradientes de concentración en las dos fases y, bajo esas circunstancias, la migración en la interfase se dice que es *interfase controlada*.

De lo anterior, queda claro que una transformación de fases activada térmicamente (como este caso de estudio) involucra implícitamente conocer los parámetros termodinámicos (como la energía libre de Gibbs, gradiente interfacial, etc.) y cinéticos (mecanismos de difusión, trayectorias de alta difusividad, movibilidades atómicas, coeficientes de difusión, etc.) que promueven su ocurrencia a fin de controlar la presencia de ciertas fases en un material y consecuentemente sus propiedades mecánicas, por ejemplo. A continuación, se presentan los conceptos básicos que tienen un importante papel en la nucleación, crecimiento y engrosamiento de una fase nueva en un sistema, mismos que son necesarios para la comprensión de la forma, distribución y tamaño de los precipitados en la microestructura de la superaleación base Ni, IN-792, expuesta a 12,000 horas de servicio [viii].

#### 1.1.4 Transformaciones Difusionales

La mayoría de las transformaciones de fase que ocurren en estado sólido se llevan a cabo por movimientos atómicos activados térmicamente (difusión atómica), como ya se había mencionado previamente. Los diferentes tipos de transformaciones de fase que son posibles en sistemas binarios se pueden dividir en los siguientes grupos: (a) reacciones de precipitación, (b) transformaciones eutéctoides, (c) reacciones de orden, (d) transformaciones masivas y (e) cambios polimórficos. La Figura 23 muestra algunos de los diferentes tipos de diagramas de fases binarios que son representativos de estas transformaciones.

Las transformaciones de precipitación pueden expresarse en forma de reacción como sigue:



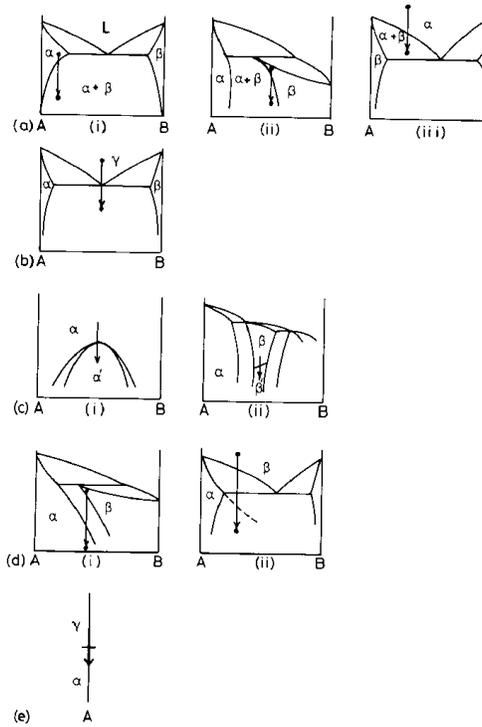
donde  $\alpha'$ , es la solución sólida supersaturada metaestable,  $\beta$  es un precipitado estable o metaestable, y  $\alpha$  es una solución sólida más estable conocida como matriz con la misma estructura cristalina que  $\alpha'$  pero con una composición más cercana a la de equilibrio, Figura 23(a). Las transformaciones eutéctoides involucran la sustitución de una fase metaestable  $\gamma$  por una mezcla de dos fases  $\alpha + \beta$  y se puede expresar como:



Esta reacción es característica de diagramas de fase tales como los mostrados en la Figura 23(b).

Tanto la precipitación como la transformación eutéctoides involucran la formación de una fase con diferente composición a la de la matriz por lo tanto se requiere una difusión de largo alcance. Sin embargo, los tipos de reacción restante pueden proceder sin cambio en la composición química. La Figura 23(c) muestra un diagrama de fases donde una reacción de

ordenamiento toma lugar (**caso de estudio de esta investigación**) y ocurre la siguiente reacción:



**Figura 23.** Ejemplos de diferentes diagramas de fases con transformaciones de fases difusionales. (a) precipitación; (b) eutectoide; (c) ordenamiento; (d) masiva; (e) polimórfica.

En una transformación masiva la fase original se descompone en una o más fases nuevas las cuales tienen la misma composición que la fase de la cual provienen, pero presentan diferente estructura cristalina. La Figura 23 ilustra dos ejemplos simples de este tipo y la reacción que en esta ocurre puede representarse como:



donde solo una nueva fase resulta. La fase nueva puede ser estable o metaestable.

Las transformaciones polimórficas ocurren en sistemas de un solo componente cuando diferentes estructuras cristalinas son estables a diferentes rangos de temperatura, Figura 23(e). Sin embargo, este tipo de transformaciones son de poca importancia en la práctica.

### 1.1.4.1 Nucleación homogénea en sólidos

El cambio de energía libre asociado con el proceso de nucleación en sólidos es:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s \quad (40)$$

donde  $V$  es el volumen molar de la fase precipitada  $\beta$ ,  $\Delta G_v$  es la fuerza motriz por la precipitación,  $\gamma$  es la energía interfacial de la interfase  $\alpha/\beta$ ,  $A$  el área de la interfase y  $\Delta G_s$  es la energía de deformación originada por la formación de un precipitado  $\beta$  sobre la matriz  $\alpha$ . En las intercaras sólido/líquido,  $\gamma$  puede considerarse la misma para todas las intercaras, pero en los sólidos  $\gamma$  varía considerablemente, de bajos valores para intercaras coherentes a altos valores para incoherentes. Por lo tanto, el término  $A\gamma$  debe realmente ser reemplazado por la sumatoria de todas las intercaras:  $\sum A\gamma$ . Si se ignora la variación de  $\gamma$  y se considera un núcleo esférico con radio de curvatura la Ecuación (40) se transforma en:

$$\Delta G = -4 \pi r^3 (\Delta G_v - \Delta G_s)/3 + 4 \pi r^2 \gamma \quad (41)$$

Esta se muestra como función de  $r$  en la Figura 24. Note que la energía de deformación reduce la fuerza motriz para la transformación,  $\Delta G_v - \Delta G_s$ . Dado que la composición es variable; la magnitud de  $\Delta G_v$  debe de ser obtenida de un diagrama de energía libre contra composición. Si una aleación  $X_o$  en la Figura 25(a) se somete a un tratamiento térmico a la temperatura  $T_1$  se formará la fase  $\alpha$  y se evitará la precipitación de  $\beta$ . La Figura 25(b) muestra el diagrama de energía libre contra composición a la temperatura  $T_2$  donde se observa que una vez que se completa la transformación  $\alpha+\beta$ , la energía libre de la aleación tendrá una disminución  $\Delta G_o$ . Y,  $\Delta G_o$  es la fuerza motriz total para la transformación. Sin embargo, ésta no es la fuerza motriz para la nucleación o precipitación. La fuerza motriz para la nucleación es  $\Delta G_n$  de la Figura 25(b) y la energía libre del volumen  $\Delta G_v$  estará dada por:

$$\Delta G_v = \Delta G_n / V_m \quad (42)$$

donde  $V_m$  es el volumen molar de  $\beta$ . Para soluciones diluidas se considera que:

$$\Delta G_v \propto \Delta X \quad (43)$$

donde  $\Delta X = X_o - X_e$ . De la Figura 25(a) también se puede observar que la fuerza motriz para la precipitación aumenta con el sobre-enfriamiento  $\Delta T$  abajo de la temperatura de equilibrio  $T_e$ .

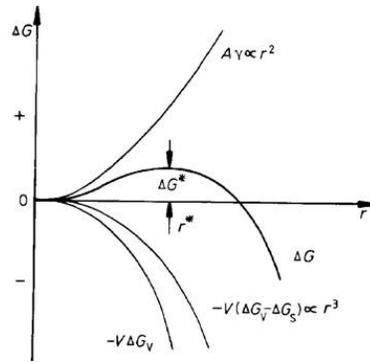


Figura 24. Variación de  $\Delta G$  con  $r$  para la nucleación homogénea.

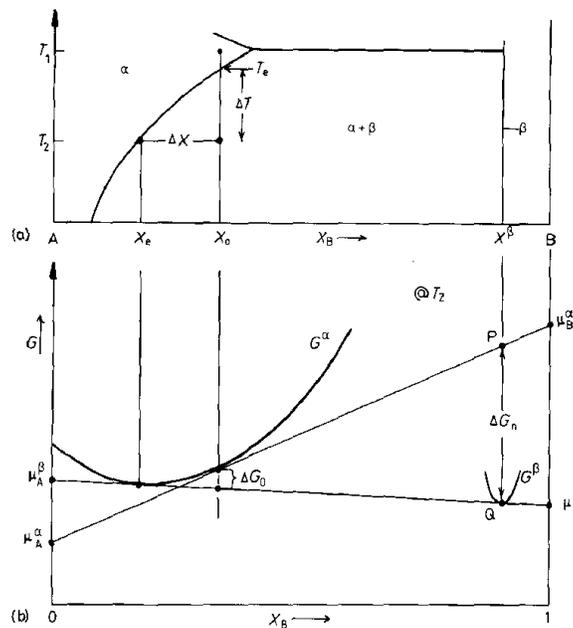


Figura 25. Cambios de energía libre durante la precipitación.

Finalmente, existen pocos sistemas en los que la fase de equilibrio nuclea homogéneamente. Por ejemplo, en aleaciones Cu-1%Co, el Co precipita homogéneamente debido a su baja energía interfacial.

### 1.1.4.2 Nucleación heterogénea en sólidos

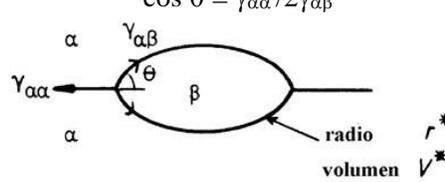
La nucleación en sólidos, como en líquidos, es casi siempre heterogénea. Los sitios de nucleación apropiados son: *excesos de vacancias, dislocaciones, límites de grano, fallas de apilamiento, inclusiones y superficies libres*; todos los cuales aumentan la energía libre del material. Si la creación de un núcleo resulta en la destrucción de un defecto. Algo de la

energía del defecto  $\Delta G_d$  será liberada reduciendo la barrera energética para la nucleación. El equivalente a la Ecuación (40) es:

$$\Delta G_{\text{het}} = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - \Delta G_d \quad (44)$$

*Nucleación sobre límites de grano*

Ignorando la energía de deformación, la morfología del embrión será aquella que minimice la energía libre interfacial total. La forma óptima para un *núcleo incoherente* en un límite de grano será como la mostrada en la Figura 26 con  $\theta$  dado por:

$$\cos \theta = \gamma_{\alpha\alpha} / 2\gamma_{\alpha\beta} \quad (45)$$


**Figura 26.** Tamaño crítico de núcleo para la nucleación en límite de grano

El exceso de energía libre asociado con la formación del embrión será:

$$\Delta G = -V\Delta G_v + \gamma_{\alpha\beta} A_{\alpha\beta} - \gamma_{\alpha\alpha} A_{\alpha\alpha} \quad (46)$$

donde V es el volumen del embrión,  $A_{\alpha\beta}$  es el área de la intercara  $\alpha/\beta$  con una energía  $\gamma_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\alpha}$  es el área del límite de grano  $\alpha/\alpha$  con una energía  $\gamma_{\alpha\alpha}$ . Así, el último término de la ecuación de arriba es  $\Delta G_d$  de la Ecuación (44). El radio crítico está dado por:

$$r^* = 2 \gamma_{\alpha\beta} / \Delta G_v \quad (47)$$

y la energía de activación para la nucleación heterogénea es:

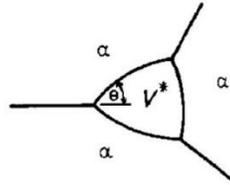
$$\Delta G^*_{\text{het}} = \Delta G^*_{\text{hom}} S(\theta) \quad (48)$$

donde el factor de la forma  $S(\theta)$  es dado por:

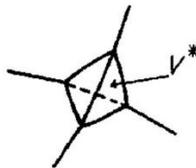
$$S(\theta) = \frac{1}{2} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad (49)$$

La habilidad de un límite de grano para reducir  $\Delta G^*_{\text{het}}$ ; es decir, su potencia como sitio de nucleación depende del valor del  $\cos \theta$ , es decir, de la relación  $\gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha\beta}$ . Si la relación excede a 2 entonces  $\theta = 0$  y no hay barrera para la nucleación.

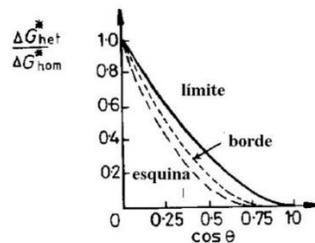
Las Figuras 27, 28 y 29 muestran como la relación  $\Delta G^*_{het}/\Delta G^*_{hom}$  depende del  $\cos \theta$  para diferentes sitios de nucleación sobre límites de grano. De estas Figuras se observa que los sitios de nucleación más efectivos de un límite de grano son las esquinas, los bordes y por último el límite de grano. Si la matriz y el precipitado pueden formar intercaras coherentes o semicoherentes como se muestra en la Figura 30 entonces  $\Delta G^*_{het}$  puede reducirse aún más.



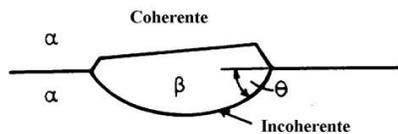
**Figura 27.** Forma del núcleo crítico para nucleación sobre un borde de límite de grano.



**Figura 28.** Forma del núcleo crítico para nucleación sobre una esquina de grano.



**Figura 29.** Efecto de  $\theta$  sobre la energía de activación para nucleación en el límite de grano.



**Figura 30.** Reducción del tamaño de núcleo crítico por la formación de intercaras coherentes.

### Nucleación en dislocaciones

La distorsión de la red en la vecindad de una dislocación ayuda a la nucleación de diferentes formas. El efecto principal de las dislocaciones es reducir la contribución de la energía de deformación  $\Delta G_s$ . La nucleación sobre dislocaciones también puede ser asistida por la segregación de soluto, lo cual aumenta la composición de la matriz y facilita la nucleación. Las dislocaciones no son efectivas para reducir la energía interfacial. La disociación de dislocaciones en dislocaciones parciales origina una falla de apilamiento la que puede usarse como un sitio de nucleación.

*Nucleación en exceso de vacancias*

Cuando una aleación se enfría rápidamente de altas temperaturas, un exceso de vacancias es retenido. Estas vacancias ayudan a la nucleación mediante el aumento de la velocidad de difusión o mediante el alivio de las energías de deformación.

**1.1.4.3 Morfología del precipitado**

*Precipitados completamente coherentes*

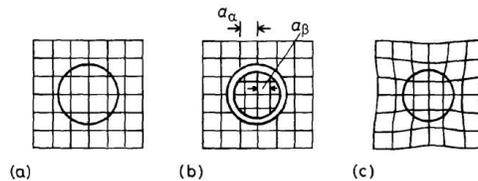
Se estableció anteriormente que la forma de equilibrio se puede predecir si la energía de deformación es mínima. Sin embargo, si la energía de deformación no es pequeña, la condición para la forma de equilibrio es:

$$\sum A_i \gamma_i + \Delta G_s = \text{mínimo} \quad (50)$$

El origen de la deformación elástica coherente se demuestra en la Figura 31 en donde se observa que, para poder producir un precipitado totalmente coherente con la matriz, tanto la matriz como el precipitado se deben deformar por igual. Si el parámetro reticular del precipitado y la matriz en estado no deformado es  $a_\beta$  y  $a_\alpha$ , respectivamente, el grado de desacomodo estará definido por:

$$\delta = (a_\beta - a_\alpha)/a_\alpha \quad (51)$$

La energía de deformación  $\Delta G_s$  es directamente proporcional a  $\delta^2$ . Cuando  $\delta < 5\%$  el efecto de la energía de deformación es menos importante que el efecto de la energía interfacial y la forma esférica del precipitado minimizará la energía libre total. Por otro lado, para  $\delta > 5\%$  el aumento de la energía interfacial causado al escoger una forma de disco es compensado por la disminución de la energía de deformación coherente.



**Figura 31.** Origen de la deformación coherente

*Precipitados incoherentes*

Cuando un precipitado es incoherente con la matriz no hay correspondencia entre las dos redes cristalinas y no hay deformación coherente. Una deformación elástica puede presentarse si el precipitado es más grande o pequeño que el hueco como se muestra en la Figura 32. En este caso el desacomodo en parámetro reticular no tiene significado y es mejor considerar el desacomodo en volumen  $\Delta$  definido como:

$$\Delta = \Delta V/V \quad (52)$$

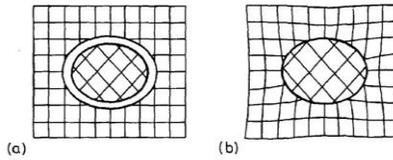


Figura 32. Origen de la deformación elástica en un precipitado

La energía de deformación elástica para un precipitado incompresible homogéneo en una matriz isotópica es dada por Navarro como:

$$\Delta G_S = 2 \mu \Delta^2 V f(c/a)/3 \quad (53)$$

donde  $\mu$  es el módulo de corte de la matriz y  $f(c/a)$  es un factor que toma en cuenta los efectos de la forma del precipitado y se muestra en la Figura 33, donde se observa que si la  $\Delta$  es grande la forma del precipitado será de un disco para disminuir la energía de deformación. Por el contrario, si  $\Delta$  es pequeño la energía interfacial dominará y la forma del precipitado será aproximadamente esférica.

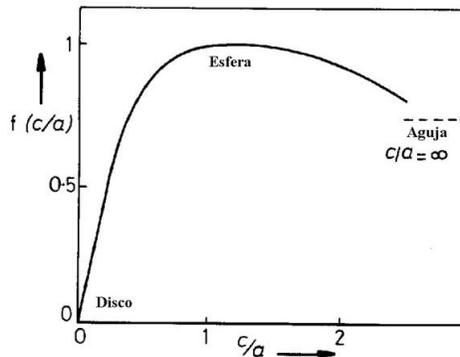


Figura 33. Variación del factor de forma con  $c/a$ .

#### 1.1.4.4 Crecimiento de precipitados

La cinética de crecimiento se vuelve importante una vez que un embrión ha excedido el tamaño crítico y se convierte en un núcleo estable. En algunos casos esto puede ocurrir en una etapa extremadamente temprana en el desarrollo de la partícula o nueva fase. Existen básicamente dos mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo el crecimiento: *controlada por difusión* y *controlada por la intercara*. La Figura 34 muestra que las *intercaras coherentes o semicoherentes crecen lentamente controladas por la intercara* y las *intercaras incoherentes crecen más rápidamente controladas por difusión*.

##### *Crecimiento controlado por difusión*

Zener propuso una teoría sencilla para este tipo de crecimiento y considero un precipitado en forma de placa que crece en la dirección normal a la superficie como se muestra en la Figura 35(a). La Figura 35(b) muestra una gráfica esquemática de la concentración de soluto B como una función de la distancia. La concentración del precipitado es  $n_B^\beta$ . Se hace también la suposición de que el tiempo para que los átomos crucen el límite entre la matriz y el precipitado es pequeño, comparado con el tiempo para que el soluto se difunda al precipitado.  $n_B^{\alpha}$  es la concentración de equilibrio de la matriz y  $n_B^\infty$  es la concentración que posee la matriz antes del comienzo de la precipitación; es decir, la composición inicial.

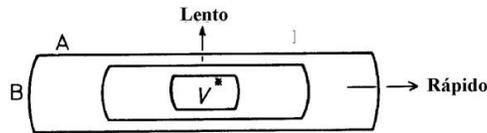


Figura 34. Efecto del tipo de intercara sobre el crecimiento. Lado A coherente y lado B incoherente.

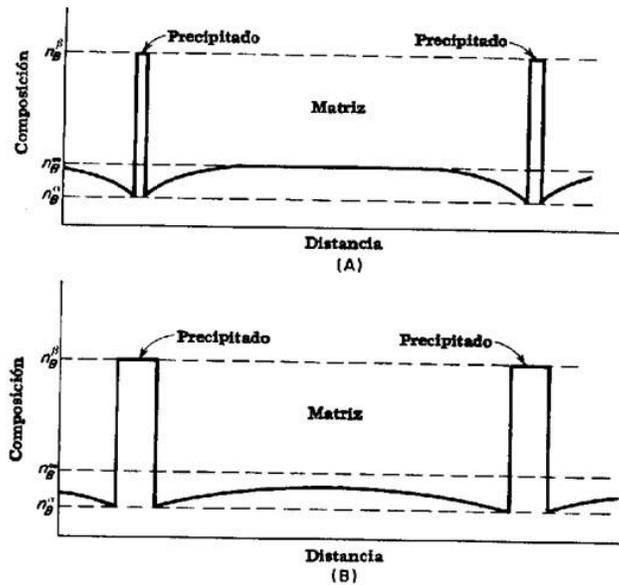


Figura 35. Crecimiento planar de un precipitado controlado por difusión.

El engrosamiento de la placa sigue una ley de crecimiento parabólico. La máxima velocidad de crecimiento se presenta a temperaturas intermedias donde se combinan el coeficiente de difusión con la sobresaturación como se muestra en la Figura 36. La teoría de Zener no toma en cuenta la posible interferencia de otras partículas precipitadas.

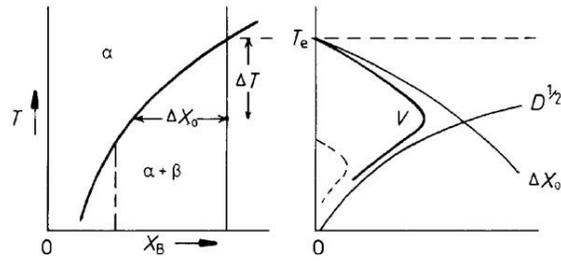


Figura 36. Efecto de la temperatura y composición sobre la velocidad de crecimiento.

*Crecimiento controlado por la intercara*

En este caso el precipitado, como en la sección precedente, se supone que difiere en composición con la matriz; sin embargo, aquí la velocidad de crecimiento es controlada por el mecanismo que permite a los átomos de soluto cruzar desde la matriz al precipitado. Así, se supone que el tiempo requerido para que el átomo salte a través de la intercara es muy grande comparado con el requerido para difundirse a la intercara. Como se muestra en forma esquemática en la Figura 37 la concentración de soluto en la matriz permanecerá efectivamente constante en toda la matriz. Sin embargo, con el crecimiento continuo del precipitado, el nivel de concentración en la matriz tiende a caer. Esto significa que también la fuerza motriz para el crecimiento disminuye.

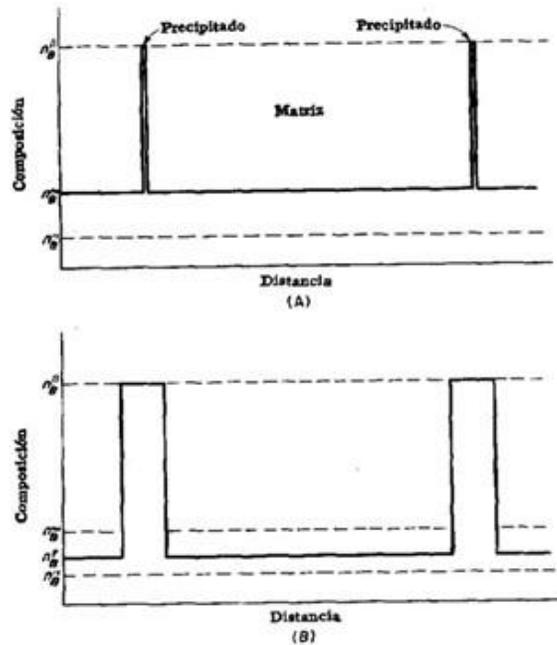


Figura 37. Crecimiento controlado por la intercara

En una reacción de precipitación, la velocidad de crecimiento controlado por la intercara debe de ser generalmente mucho menor que la velocidad de crecimiento controlado por difusión. En un sentido amplio el proceso de precipitación implica dos mecanismos

trabajando en serie dado que un átomo se tiene que difundir en la intercara para poder saltar a través; cuando es muy largo el tiempo promedio para que el átomo salte a través de la intercara la reacción en la intercara es el elemento que controla el crecimiento. Finalmente, ambos mecanismos tienen velocidades que disminuyen con el tiempo; la dependencia con el tiempo se debe al soluto y a la velocidad con que éste deja la matriz. Se ha encontrado que  $v \propto t^{1/3}$ .

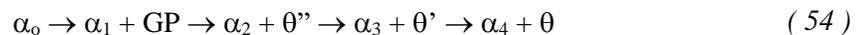
#### 1.1.4.4.1 Aleaciones endurecibles por precipitación

La resistencia y la dureza de algunas aleaciones metálicas pueden aumentar por la formación de precipitados, lo cual se puede conseguir mediante un tratamiento térmico de envejecido por precipitación. En la práctica muchas aleaciones endurecibles por precipitación contienen dos o más elementos de aleación, pero la aplicación se simplifica refiriéndola a sistemas binarios. Un sistema de aleación es endurecible por precipitación si su diagrama de equilibrio cumple las siguientes condiciones. [xiii]

- Que la solubilidad máxima de un componente en otro sea considerable, del orden de varios porcentajes.
- Que el límite de solubilidad del componente principal disminuya rápidamente al descender la temperatura.
- La matriz debe ser relativamente blanda y dúctil, y el precipitado duro y frágil.
- La aleación debe ser templeable.
- El precipitado formado debe ser coherente con la estructura de la matriz para desarrollar las máximas resistencia y dureza; además deben controlarse su tamaño, forma y distribución espacial

#### Fases de transición

La formación de zonas GP es usualmente seguida por la precipitación de las así llamadas fases de transición. En el caso de las aleaciones Al-Cu la fase de equilibrio es precedida por  $\theta''$  y  $\theta'$ . El proceso total de precipitación se puede escribir como:



donde  $\alpha_0$  es la solución sólida supersaturada original,  $\alpha_1$  es la composición de la matriz en equilibrio con las zonas GP,  $\alpha_2$  la composición de equilibrio con  $\theta''$ , etc.

La Figura 39 muestra un diagrama de energía libre esquemático de las fases mencionadas previamente. Dado que las zonas GP y la matriz tienen la misma estructura cristalina, estas caen sobre la misma curva de energía libre. Las fases de transición  $\theta'$  y  $\theta''$  son menos estables que la fase de equilibrio  $\theta$  y consecuentemente tienen una mayor energía libre. Las composiciones de la matriz en equilibrio con cada fase:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  y  $\alpha_4$ , son dadas por la construcción de la tangente común. La energía libre de la aleación en la reacción de precipitación disminuye de acuerdo con:

$$G_0 \rightarrow G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3 \rightarrow G_4 \quad (55)$$

La transformación termina cuando el estado de mínima energía libre  $G_4$  se alcanza teniendo  $\alpha_4 + \theta$ .

Las fases de transición se forman debido a que al igual que las zonas GP éstas requieren una energía de activación para la nucleación menor que la fase de equilibrio. Por lo tanto, la energía libre de la aleación disminuye más rápidamente a través de las fases de transición y no por la transformación directa de la fase de equilibrio. La menor barrera de la energía de activación se puede alcanzar debido a que la estructura cristalina de las fases de transición es intermedia entre la correspondiente a la matriz y la fase de equilibrio. De esta forma las fases de transición alcanzan un mayor grado de coherencia disminuyendo la energía interfacial y al mismo tiempo a  $\Delta G$ . Por otro lado, la fase de equilibrio de este ejemplo tiene una estructura cristalina más compleja que es incompatible con la de la matriz y resulta en intercaras de alta energía con un valor grande para  $\Delta G$ , Figura 38.

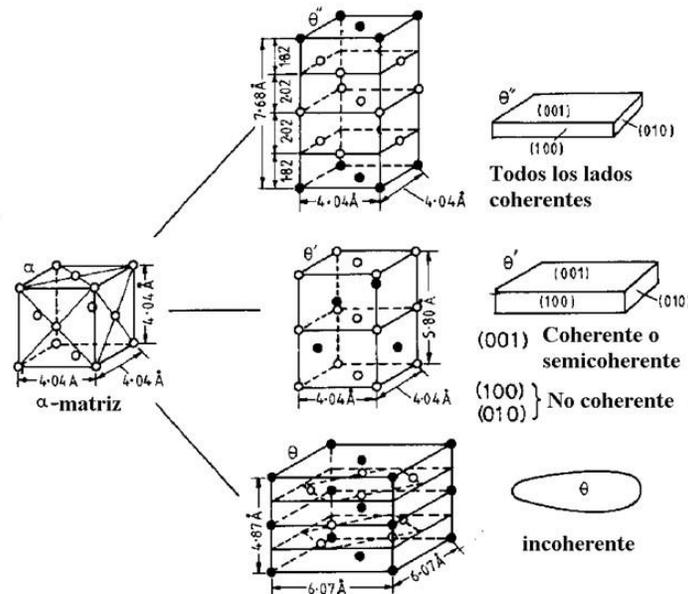


Figura 38. Estructura y morfología de  $\theta'$ ,  $\theta$  y  $\theta$  en Al-Cu.

La razón o el interés científico y tecnológico en sistemas de aleaciones que presentan fases de transición es el gran aumento de las propiedades mecánicas que estas pueden alcanzar mediante un tratamiento adecuado. Así, la resistencia de una aleación endurecible por envejecimiento (como la superaleación IN-792) se gobierna por la interacción de las dislocaciones móviles con los precipitados. Los obstáculos en estas aleaciones, que inhiben el movimiento de las dislocaciones, pueden ser: (1) la deformación alrededor de los precipitados, (2) los precipitados por sí mismos, o ambos. En el caso de los precipitados será necesario que las dislocaciones los corten o rodeen.

A continuación, se presenta una breve descripción de las capacidades del programa computacional *TC-PRISMA*, mismo que será empleado para simular la precipitación de las fases en el IN-792.

### *1.1.5 Programa computacional TC-PRISMA*

El software TC-PRISMA es una herramienta computacional general para simular la cinética del proceso de precipitación multipartículas *controlado por difusión* en sistemas de aleación de múltiples componentes y multifases.

La precipitación, formación de partículas de una segunda fase o de segundas fases a partir de una fase de matriz de solución sólida sobresaturada, es un proceso de transformación de fase en estado sólido que ha sido explotado para mejorar la resistencia y dureza de varias aleaciones estructurales durante siglos. Este proceso es conducido de forma termoquímica y *totalmente gobernado por termodinámica y cinética del sistema*. Típicamente, un proceso de precipitación tiene tres etapas distintivas: nucleación, crecimiento y engrosamiento. Sin embargo, bajo ciertas condiciones estos procesos pueden ocurrir también al mismo tiempo.

Con TC-PRISMA, se puede simular la cinética de nucleación, crecimiento y engrosamiento simultáneos calculando la evolución de la distribución de probabilidad de las densidades de número de partículas, usualmente denominadas distribución de tamaños de partícula (PSD). Los resultados de la simulación pueden usarse para entender y guiar cómo obtener precipitados deseables con cierto PSD o para evitar precipitaciones indeseables durante tratamientos térmicos de aleaciones tales como envejecimiento y templado. [xiv]

Algunos de los cálculos termodinámicos que se pueden desarrollar con TC-PRISMA:

- Distribución del tamaño de partícula
- Densidad de Partícula
- Radio promedio de partícula
- Fracción Volumétrica
- Composición de la matriz
- Composición de precipitado
- Tasa de nucleación
- Radio crítico
- Diagramas TTP

Para abrir el programa TC-PRISMA, se debe dar doble clic en el ícono que aparece en el escritorio (Thermo-Calc.2016a), el mismo que se mostró en la Figura 15. En la Figura 16 se mostró la ventana de inicio del programa Thermo-Calc. Posteriormente, se selecciona el módulo de “Precipitation Simulation” dentro de la ventana de inicio, que se muestra en la Figura 39.



Figura 39. Módulo para iniciar TC-PRISMA

De una manera general, al igual que Thermo-Calc; se basa en cuatro sencillos pasos, desglosados en la zona superior izquierda del programa, como se muestra en la Figura 40. Estos pasos van a definir el sistema y la simulación termodinámica, una vez seleccionado el tipo de análisis a llevar a cabo. Para generar una nueva simulación, es importante realizar esta serie de pasos, al igual que con Thermo-Calc, como se puede observar en la Figura 40.

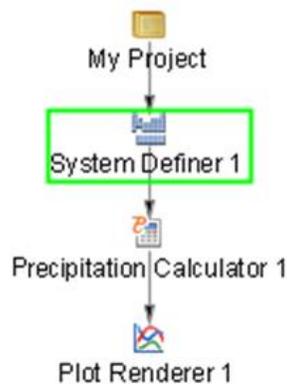


Figura 40. Etapas del proceso de simulación

- Definir sistema. En esta etapa se selecciona la base de datos del material con el que estás trabajando. Las bases de datos en esta etapa se refieren a la composición del material, por lo tanto, el programa permite elegir la composición ya sea por elemento o por especie.
- Posteriormente, se ingresan las condiciones específicas que se desean simular. Aquí se controlan condiciones como temperatura, presión, selección de fases del sistema, energía interfacial, unidades, parámetros numéricos, etc.
- Se definen de igual manera las propiedades de nucleación, se elige el sitio de nucleación y se ingresa la información necesaria sobre la microestructura del material. Se seleccionan valores, como la energía interfacial.
- En el último paso se fijan las variables correspondientes a cada eje y la escala del mismo. Justo aquí es donde se inicia la simulación.

Cabe señalar que *TC-PRISMA* se basa en herramientas (programas) de *Calphad* y bases de datos para proporcionar la termodinámica necesaria y los datos cinéticos para las fases en sistemas multicomponentes. *Calphad* se ha desarrollado desde hace más de 50 años y ahora se aplica de forma rutinaria para diseñar nuevas aleaciones y optimizar los materiales

existentes dentro de diversas industrias metálicas de: aceros y aleaciones base níquel (como en el presente estudio), titanio, aluminio y magnesio, entre otras. Visto lo anterior, a manera de resaltar la importancia de las superaleaciones en la industria, sus principales aplicaciones y características estructurales a continuación se muestra una breve descripción de su ocurrencia.

### *1.1.6 Superaleaciones*

Las superaleaciones son de creación relativamente nueva que datan del primer cuarto y mediados del siglo XX, fueron creadas debido a la necesidad de tener materiales con propiedades óptimas de resistencia a la corrosión y buen desempeño a elevadas temperaturas.

Las superaleaciones se clasifican principalmente en tres diferentes grupos dependiendo sus elementos base, base hierro-níquel, base cobalto y *base níquel*. Generalmente son empleadas a temperaturas alrededor de los 540°C (1000°F aproximadamente), o por encima de ésta. Cada uno de los diferentes grupos de las superaleaciones encuentra una aplicación significativa, por ejemplo, en la industria aeroespacial, en la industria petrolera y en la *industria energética en la generación de energía eléctrica*.

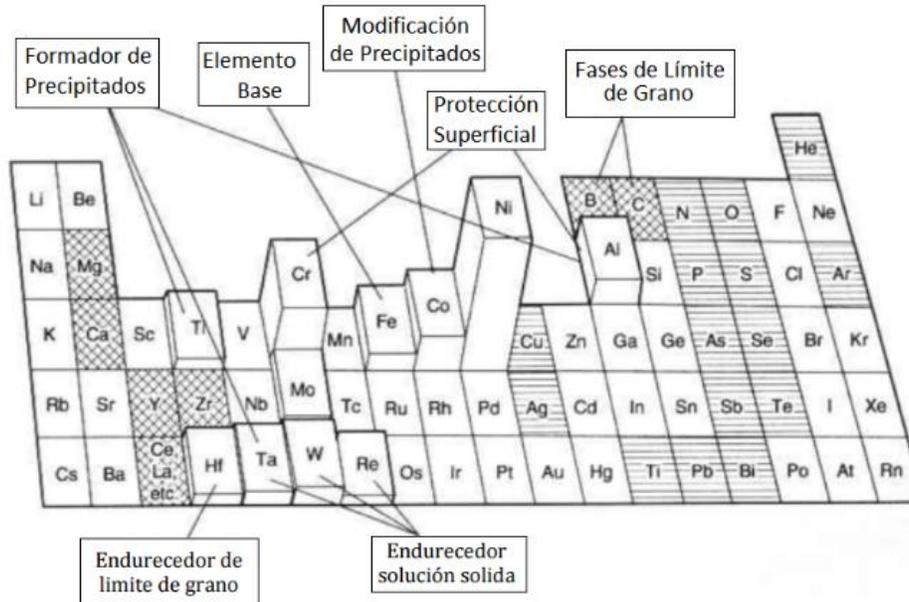
Las superaleaciones base hierro-níquel o níquel son una extensión de la tecnología del acero inoxidable se utilizan mayormente en componentes forjados a alta temperatura como en anillos o rodamientos utilizados comúnmente en la industria aeroespacial, el grupo de superaleaciones base cobalto y base níquel pueden ser utilizados en componentes forjados o en calidad de vaciado dependiendo su aplicación y su composición. [xv]

### *1.1.7 Metalurgia de superaleaciones*

La resistencia de las superaleaciones a temperaturas elevadas, depende en gran medida de su estructura cristalina. El hierro, el níquel y el cobalto (elementos base de las superaleaciones) son generalmente de estructura austenítica *FCC (cúbica centrada en las caras denominada FCC por sus siglas en inglés)*.

El hierro y el cobalto no son FCC a temperatura ambiente, es decir, sufren transformaciones cristalinas a temperaturas elevadas o en presencia de elementos aleantes como en las superaleaciones (debido a ello se dice que son *alotrópicos*). Por otro lado, el níquel no presenta transformaciones alotrópicas, esto quiere decir que mantiene su estructura cristalina FCC a temperaturas elevadas. La resistencia de las superaleaciones no solo depende de su estructura cristalina, *FCC de su fase matriz denominada  $\gamma$* , sino también de las fases endurecedoras presentes, como carburos metálicos, o fases precipitadas.

La metalurgia física de las superaleaciones quizá sea la más compleja de las aleaciones en general debido a la cantidad de elementos aleantes presentes en ellas. La Figura 41, muestra los elementos regularmente incluidos en una superaleación base níquel, como la IN-792, con las influencias de los mismos sobre sus propiedades mecánicas. [xvi]



**Figura 41.** Elementos aleantes de Superaleaciones base Níquel. [xii]

Es importante decir que las superaleaciones base níquel tienen la característica de tener una buena estabilidad de su fase matriz,  $\gamma$ , FCC y son capaces de endurecerse mediante tratamientos térmicos. La mayoría de estas aleaciones contienen [xvii]:

- 10-20% de cromo,
- sobre el 8% de aluminio y titanio combinados,
- del 5-15% de cobalto
- pequeñas cantidades de magnesio, carbono, boro, etc.,
- adiciones de molibdeno y tungsteno, entre otros.

Estos elementos promueven la precipitación de solutos o forman carburos que aumentan la resistencia mecánica del material. El cromo y el aluminio suelen brindar estabilidad superficial a través de la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A su vez, el talio y el titanio promueven la formación de carburos del tipo MC. El cromo tiende a formar carburos del tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . El aluminio y el titanio forman parte de la fase precipitada  $\gamma'$  (con  $\text{Ni}_3$ ) y el cobalto aumenta la temperatura de solvus de  $\gamma'$  [xvii].

Así, en referencia a las fases presentes en superaleaciones base-Ni, de manera general, poseen una fase matriz,  $\gamma$ , y la precipitación de una segunda fase conocida como  $\gamma'$ . De igual manera es común, tener la presencia de carburos de diferentes tipos, según los principales elementos de aleación y el tratamiento térmico a que se haya sometido el material. Pueden encontrarse también otras fases en las superaleaciones, particularmente cuándo éstas se envejecen por servicio; por ejemplo, las fases empaquetadas topológicamente (*TCP* por sus

siglas en inglés)  $\mu$ , fase  $\sigma$ , fase Laves, etc. Sin embargo, mediante un estricto control composicional se busca evitar la formación de estas fases más que promoverlas. [xvii].

### 1.1.8 Breve descripción de la microestructura de superaleaciones base-Ni

La fase matriz gama ( $\gamma$ ) tiene como elemento base al níquel y es no magnética. [xviii] Presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y tiene un alto porcentaje de elementos en solución sólida como: cobalto, hierro, cromo, molibdeno y tungsteno.

Tiene un valor inusualmente alto de módulo elástico y baja difusividad (dos parámetros que promueven una elevada resistencia a la ruptura por termo fluencia del material) lo que le proporciona alta resistencia bajo condiciones ambientales severas (como alta temperatura) por periodos de tiempo prolongados. Inclusive algunas de estas aleaciones pueden usarse a 0.85 Tf por tiempos superiores a 100,000 horas. Es posible que estos materiales toleren estas condiciones debido a:

- La elevada tolerancia del níquel por los solutos sin inestabilidad de fases debido a su orbital “d” parcialmente lleno.
- La tendencia de formar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con pocas vacancias, debido a la adición de Cr, lo que restringe la velocidad de difusión de elementos metálicos hacia afuera de la matriz y de oxígeno, nitrógeno y azufre hacia dentro de la matriz.
- La capacidad de formar barreras a temperaturas elevadas del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que le confieren una excepcional resistencia a la oxidación.

Dado a que ésta es la fase matriz de las superaleaciones base-Ni, es importante cuantificar su estabilidad con respecto a otras estructuras cristalinas. Ello puede determinarse mediante el cálculo de la fuerza motriz requerida para la transformación de Ni, en estado desordenado (líquido), en una estructura ordenada con la forma de un cristal FCC. Así, los valores conocidos a partir de diagramas de fase binarios encontrados en literatura especializada, han confirmado que la estabilidad en estado sólido tiene la forma FCC [i], [iii], [x], [xvi], [xvii].

La Figura 42 muestra las líneas de solidus y liquidus de distintos diagramas de fases binarios (Ni con un elemento de aleación, X). En la misma, es claro que no hay una correlación entre la temperatura de fusión del elemento de aleación con la línea de liquidus. Por ejemplo, el W y Ta, cerca uno del otro en la tabla periódica, aumentan y disminuyen la temperatura del liquidus a cerca de +5 K / %at. y -5 K / %at. de soluto, respectivamente. El Re, se destaca por su fuerte influencia positiva en la temperatura del liquidus. Estas observaciones son consistentes con las reglas de Hume-Rothery, en las que la solubilidad de cada elemento X en la estructura FCC del níquel depende fuertemente del diámetro atómico del elemento X. [xvi]

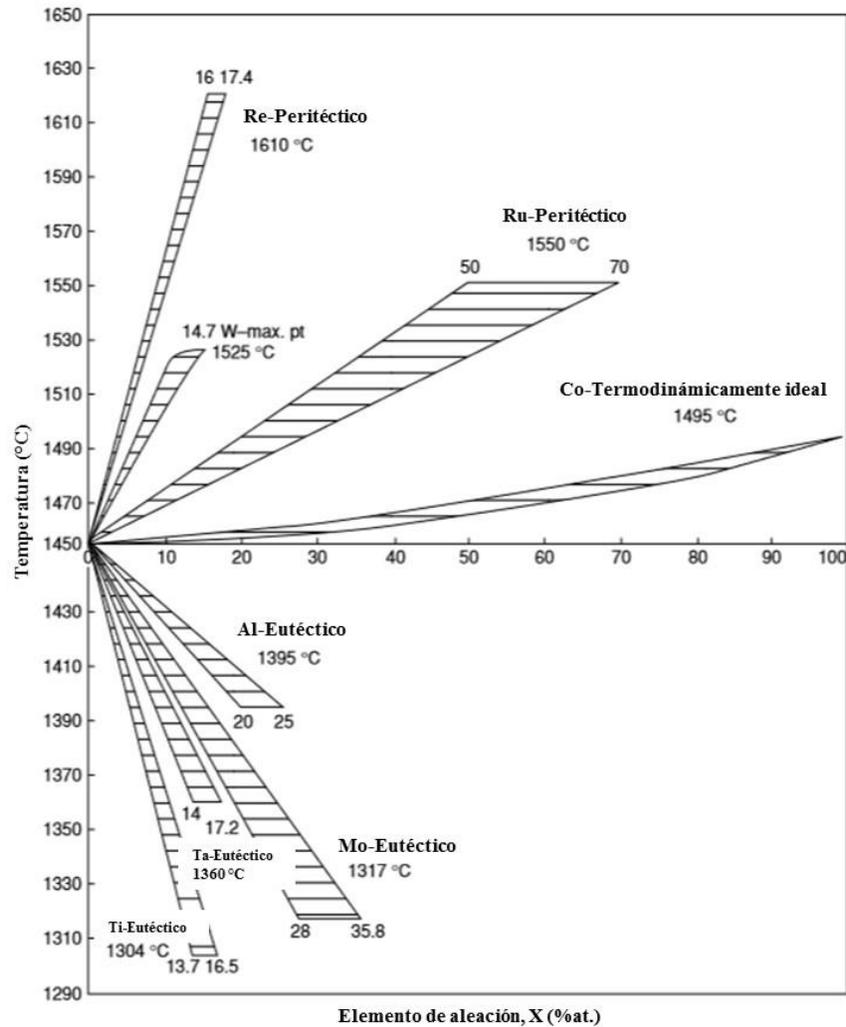


Figura 42. Líneas de solidus y liquidus de sistemas binarios Ni-X.

La fase gama prima ( $\gamma'$ ) se obtiene por la adición de aluminio y titanio a la superaleación en cantidades que promueven su precipitación. Tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ , Ti). Es un **precipitado coherente con la matriz  $\gamma$  austenítica**. Algunos otros elementos como el *niobio*, *tantalio* y *romo* también pueden formar parte de  $\gamma'$ . Esta fase proporciona protección a elevadas temperaturas y resistencia a la termo fluencia. Es en esencia un compuesto intermetálico de composición nominal  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Es estable en un rango relativamente estrecho de composición, Figura 43.

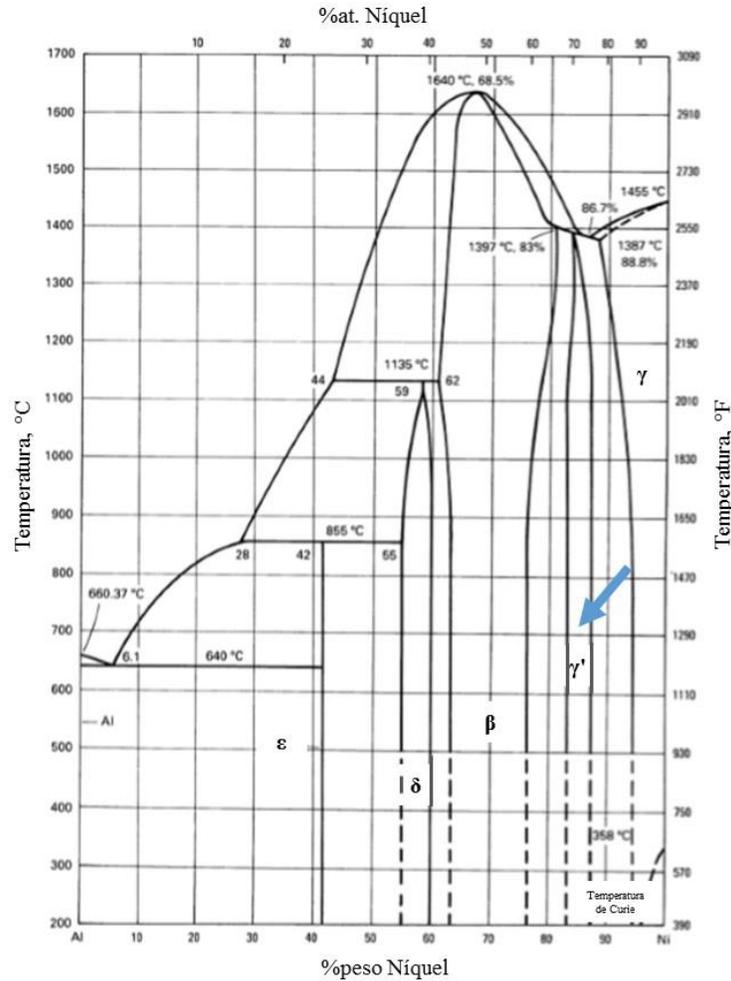


Figura 43. Diagrama de fases Ni-Al

Precipita como partículas esféricas con una baja fracción volumétrica, Figura 44(a), para luego cambiar su forma a precipitados cuboidales, particularmente en aquellas aleaciones con mayor contenido de aluminio y titanio, Figura 44(b). El cambio en la morfología se relaciona con el desacomodo o distorsión entre la matriz y el precipitado. Se ha observado que  $\gamma'$  ocurre en forma esferoidal para un desacomodo del 0 al 0.2 %. Llega a ser cuboidal para desacomodos en un rango de 0.5 a 1 %, y, ha presentado forma de placas para desacomodos superiores a 1.25 %.

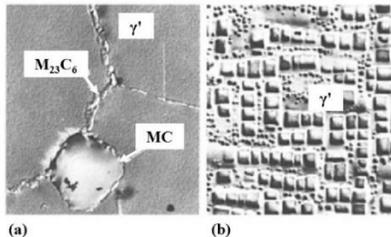


Figura 44. Microestructura de: (a) Waspaloy mostrado carburos del tipo MC y  $M_{23}C_6$ , 3400 x. (b) Udimet 700 mostrado  $\gamma'$  cúbica, 6800 x.

La fase  $\gamma'$  es una super-red de estructura tipo  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $\text{Ll}_2$ ), la cual presenta un ordenamiento de largo alcance y tiene un punto de fusión de  $1385\text{ }^\circ\text{C}$ . Existe bajo una composición muy restringida, pero algunos elementos de aleación pueden sustituir en cierto grado a cualquiera de sus constituyentes; por ejemplo, muchas de las aleaciones base níquel se refuerzan mediante este precipitado en donde hasta el 60% de Al se puede sustituir por *Ti* y/o *Nb*, como se mencionó previamente. También los sitios de níquel en la red pueden ser ocupados por átomos de hierro o cobalto. Tanto en su forma como monocristal como en su forma como policristal no aleado  $\gamma'$  promueve un aumento de la resistencia a la fluencia (entre  $196$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esta resistencia depende en gran parte del contenido de soluto, como se muestra en la Figura 45.

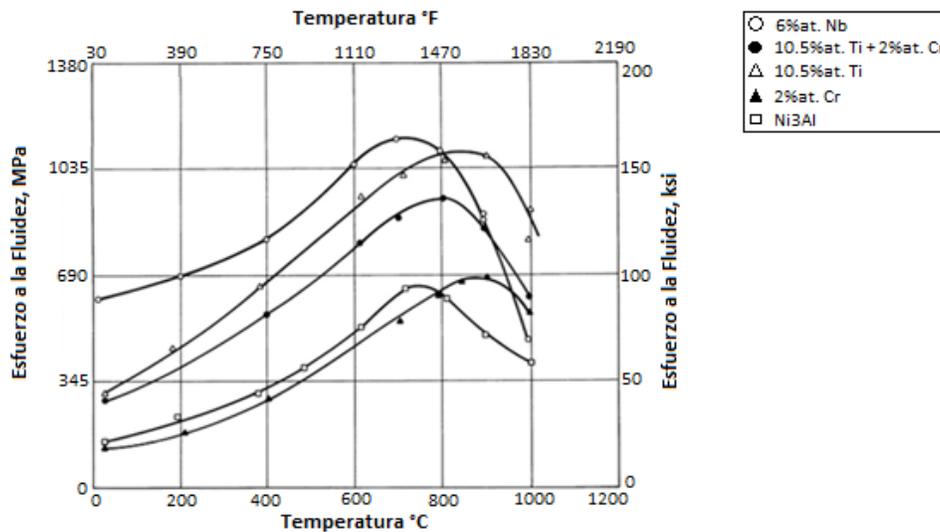
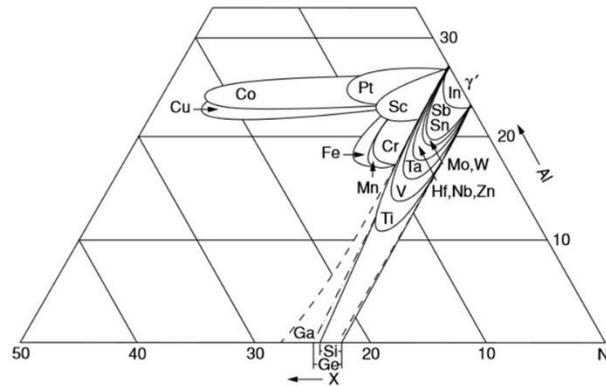


Figura 45. Picos de esfuerzo a la fluencia en  $\gamma'$  y la influencia de varios solutos.

La magnitud y posición del pico respecto a la temperatura y esfuerzo a la fluencia puede desplazarse por elementos de aleación como el titanio, cromo y niobio. El tantalio, niobio y titanio son efectivos endurecedores por solución sólida de la fase  $\gamma'$  a una temperatura específica. El tungsteno y molibdeno brindan la misma resistencia, pero éstos promueven solo el desplazamiento del pico a la derecha. El cobalto no ofrece endurecimiento a  $\gamma'$  por solución sólida.

La fase  $\gamma'$  debe sus características a su grado de direccionalidad (relacionado con su enlace covalente, lo que requiere una relación estequiométrica precisa entre el número de átomos de Ni y de Al en cada celda unitaria) y a su estructura cristalina (en la que los enlaces Ni-Al prefieren ordenarse). Así, es de interés examinar diagramas de fase ternarios Ni-Al-X ( $X = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{etc.}$ ) en cuyo caso el campo de la fase  $\gamma'$  se puede extender en una dirección que depende de la solubilidad de X en la fase  $\gamma'$ , Figura 46. Al respecto, elementos tales como el Co y el Pt promueven un campo de fase  $\gamma'$  paralelo al eje Ni-X sobre una sección ternaria, es decir, estas aleaciones tendrán una fracción constante de Al y en ellas se confirma la preferente sustitución de estos átomos por los átomos de Ni en las redes de la fase  $\gamma'$ . Por otro lado, elementos como el Ti y el Ta promueven la formación de campos

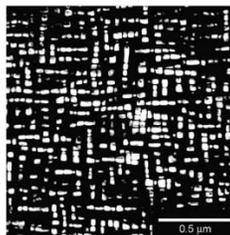
paralelos al eje Al-X, por tanto, éstos pueden remplazar al Al en una red de la fase  $\gamma'$ . A su vez, se llega a observar un comportamiento mezclado a partir de elementos de aleación como Cr, Fe y Mn. El parámetro de red,  $a$ , de la fase  $\gamma'$ , a una temperatura dada, es 0.3570 nm, el cual equivale a la distancia del Al-Al. Este parámetro es solo 1.5% mayor que el del Ni, 0.3517 nm. La distancia Ni-Al es  $a/\sqrt{2}$ , 0.2524 nm. [xvi]



**Figura 46.** Diagramas de fase ternarios sobrepuestos de Ni-Al-X, mostrando el efecto del elemento aleante X sobre la extensión del campo de fase  $\gamma'$ .

En algunas ocasiones la aplicación de un tratamiento térmico adecuado o la exposición a elevadas temperaturas durante la vida útil de la superaleación puede promover la presencia de  $\gamma'$  en los límites de grano del material. En la comunidad científica se cree que esto puede mejorar propiedades a la ruptura del material. También el análisis de esta estructura por microscopía electrónica de transmisión (MET) ha mostrado relaciones de orientación entre la fase matriz,  $\gamma$ , y la fase  $\gamma'$ , las cuales son denominadas relaciones de orientación cubo-cubo, Figura 47. Las interfaces  $\gamma/\gamma'$  tienen la familia de direcciones 100 como sus planos normales e indican que el desacomodo de las redes entre las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  no es muy grande.

De lo anterior, la interface  $\gamma/\gamma'$  permanece coherente y la energía interfacial permanece baja. Los precipitados  $\gamma'$  suelen alinearse a lo largo de la dirección elásticamente más suave, [100], Figura 47.

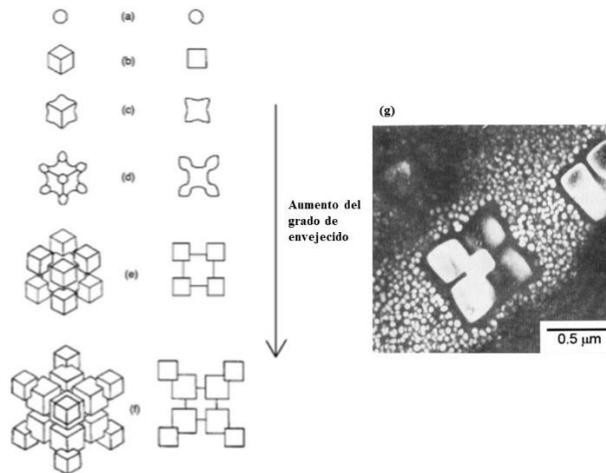


**Figura 47.** Micrografía electrónica de transmisión de campo oscuro mostrando precipitados  $\gamma'$  en una aleación Ni-13.4 %at. Al, envejecida a 640 °C por 1000 horas.

Cabe señalar que las propiedades mecánicas de la superaleaciones dependen de manera crítica de la coherencia de la interface  $\gamma/\gamma'$  lo que se favorece por pequeños valores de desacomodo de la red,  $\delta$ , definidos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\delta = 2 * \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \quad ( 56 )$$

En cuyo caso si  $a_{\gamma'} < a_{\gamma}$  el desacomodo será negativo, y en caso contrario éste será positivo. El engrosamiento de la fase  $\gamma'$  genera pérdida de coherencia y un incremento de la magnitud de  $\delta$ . La Figura 48(a-g) muestra que el desarrollo morfológico ocurre, como ya se mencionó, en una secuencia de: esferas, cubos, arreglos de cubos y eventualmente dendritas en estado-sólido conforme el envejecido es promovido. No hay una diferencia sustancial con respecto al desacomodo positivo o negativo, sin embargo, un desacomodo negativo se define mejor en (100). Se ha determinado la presencia de redes de dislocaciones interfaciales en las primeras etapas de la secuencia de crecimiento de  $\gamma'$  [xvi].

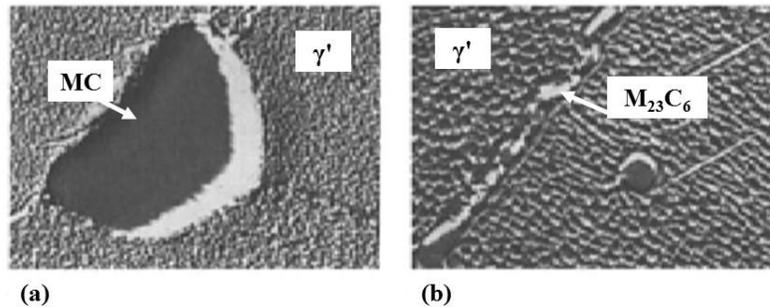


**Figura 48.** Diagrama esquemático que ilustra el desarrollo y morfologías durante el envejecido de  $\gamma'$  de (a) a (f) induciendo deformación donde la columna a la izquierda muestra una proyección a lo largo de  $[111]$ ; y, la columna a la derecha evidencia una proyección a lo largo de  $[001]$ . (g) Micrografía obtenida por MET mostrando la precipitación de  $\gamma'$  en Nimonic 115 envejecido a 1418 K por 24 horas. Nótase en el centro la partícula cúbica inicial desarrollada a partir de  $\gamma'$  primaria, luego una zona libre de precipitados (PFZ por sus siglas en inglés) y la fina dispersión de  $\gamma'$  formada durante el enfriamiento. [xvi]

Ahora bien, como ya se mencionó, también existe la presencia de “Carburos” donde el carbono que se agrega de modo intencional al fabricar la superaleación está presente en composiciones que oscilan en un rango de 0.02 a 0.2 % en peso. Este se combina con elementos reactivos como el titanio, tantalio, hafnio y niobio para formar carburos de la forma  $MC$ . Durante la vida de servicio de la superaleación, estos carburos tienden a descomponerse y generan otros carburos (como  $M_{23}C_6$  y/o  $M_6C$ ), los cuales tienden a formarse en los *límites de grano*. Los carburos en aleaciones de solución sólida pueden formarse después de exposiciones de servicio prolongadas. Los primeros estudios de su

función en superaleaciones base níquel sugieren que éstos perjudican la ductilidad del material, pero, muchos investigadores en la actualidad creen que su presencia en cantidades controladas ejerce un efecto benéfico aumentando la resistencia a la ruptura de la superaleación a elevadas temperaturas. De lo anterior, los carburos presentes en aleaciones base níquel suelen ser del tipo:  $MC$ ,  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$ . Los primeros generalmente tienen una morfología gruesa, aleatoria, cúbica o de escritura, Figura 49(a). [xvii]

Los carburos del tipo  $M_{23}C_6$  se encuentran principalmente en los límites de grano, Figura 49(b) y por lo general tiene la forma de partículas en bloques, discontinuas e irregulares, aunque se han observado placas y formas geométricas regulares. Los carburos del tipo  $M_6C$  también precipitan en forma de bloques en los límites de grano y, frecuentemente, presentan una morfología intragranular Widmanstätten. Aunque hay pocos datos al parecer se prefiere evitar su formación continua, de  $M_{23}C_6$  y Widmanstätten  $M_6C$ , en los límites de grano. Su ocurrencia en estas zonas se debe a una elección inadecuada de las temperaturas de procesamiento o del tratamiento térmico de la superaleación para obtener la mejor ductilidad y vida de ruptura.



**Figura 49.** Udimet 700 aleación resistente al calor de níquel. (a) recocida a  $1177^{\circ}\text{C}$  ( $2150^{\circ}\text{F}$ ) durante 4 a 6 h y después envejeció 5000 h a  $760^{\circ}\text{C}$  ( $1400^{\circ}\text{F}$ ). La micrografía electrónica muestra una partícula de  $MC$  en la intersección de los límites de grano y  $\gamma'$  en los granos de la matriz  $\gamma$ , 4500 x. (b) recocida de (a) y envejecida durante 5000 h a  $815^{\circ}\text{C}$  ( $1500^{\circ}\text{F}$ ). La micrografía electrónica muestra carburos del tipo  $M_{23}C_6$  en el límite del grano, y  $\gamma'$  dentro de los granos de la matriz  $\gamma$ . 4700 x. [xvii]

Los carburos del tipo  $MC$  tienen una estructura cristalina FCC y, regularmente, se forman durante el enfriamiento de la superaleación. Estos se distribuyen heterogéneamente en zonas inter y transgranulares, frecuentemente de manera interdendrítica. No se ha reportado alguna relación de orientación con la matriz. La mayoría de ellos tienen una composición y estabilidad termodinámica, de izquierda a derecha,  $HfC$ ,  $TiC$ ,  $TaC$  y  $NbC$ , sin embargo, algunos elementos menos reactivos como  $W$  o  $Mo$  también pueden sustituir a  $M$  en  $MC$ . El tantalio tiende a promover la formación de este tipo de carburos y evita que durante el tratamiento térmico a que se somete la superaleación, o durante su tratamiento de solubilizado,  $1200$  a  $1260^{\circ}\text{C}$ , se formen carburos más estables, del tipo  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$ .

Los carburos del tipo  $M_{23}C_6$  se forman rápidamente en aleaciones con contenidos de cromo de medio a alto; se generan cuando el material se somete a un tratamiento térmico a baja temperatura y durante su vida de servicio, es decir, entre  $760$  y  $980^{\circ}\text{C}$ . Pueden producirse tanto a partir de la descomposición de carburos del tipo  $MC$  como a partir del

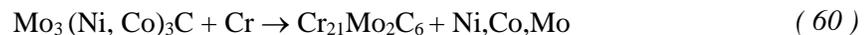
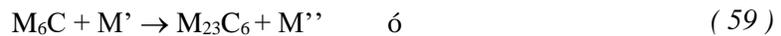
carbón residual soluble en la matriz. Aunque generalmente se presentan en los límites de grano, a veces se observa su ocurrencia a lo largo de maclas, defectos de apilamiento y en los extremos de maclas. Estos carburos tienen una compleja estructura cristalina cúbica en la que, si se removieran los átomos de carbono, la estructura sería muy parecida a la fase sigma,  $\sigma$ -TCP; de hecho, se ha observado la nucleación de placas de  $\sigma$  sobre partículas de  $M_{23}C_6$ . Este tipo particular de carburos influye fuertemente en las propiedades mecánicas de superaleaciones base-Ni; por ejemplo, es posible mejorar la resistencia a la ruptura del material mediante una cantidad controlada de partículas de estos carburos en cuyo caso se ha observado una aparente inhibición del deslizamiento de límites de grano. Sin embargo, eventualmente la falla puede iniciarse debido a la fractura de partículas o por la descohesión de la interfase carburo/matriz. En algunas aleaciones se han observado estructuras celulares de  $M_{23}C_6$ . Finalmente, los carburos  $M_{23}C_6$  pueden causar también fallas prematuras, sin embargo, éstas pueden evitarse mediante la aplicación de tratamientos térmicos específicos al material.

Los carburos del tipo  $M_6C$  tienen una estructura cristalina cúbica compleja. Éstos se forman cuando se tiene la presencia de molibdeno y tungsteno que va en un rango del 6 al 8 %at., a temperaturas entre 815 y 980 °C. Estos carburos son más estables que los del tipo  $M_{23}C_6$  por lo que, comercialmente, son más importantes como precipitados en el límite de grano para controlar el tamaño de grano durante el proceso de fabricación por fundición de estas aleaciones.

Las *reacciones típicas de los carburos* se muestran a continuación. Es importante decir que los carburos del tipo  $MC$  son la mayor fuente de carbono en la mayoría de las superaleaciones base-Ni, bajo 980 °C; sin embargo, se descomponen lentamente durante la aplicación de un tratamiento térmico, o durante su vida útil, liberando carbono que reacciona de varias formas. Se cree que la principal reacción de este carburo, en la mayoría de las aleaciones, conlleva a la formación de  $M_{23}C_6$ . [xvii]



El carburo del tipo  $M_6C$  se forma de un modo similar. De igual manera, puede existir interacción entre el  $M_6C$  y el  $M_{23}C_6$ , formándose uno a partir del otro: [xvii]

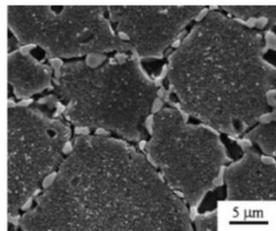


Como ya se mencionó, estas reacciones permiten la precipitación de carburos principalmente en límites de grano. Es probable que la mayoría de estas reacciones, en particular la mostrada en la Ecuación (57) sean benéficas (por ejemplo, en aplicaciones que requieren alta resistencia a la termo fluencia se sabe que tanto la morfología de bloques de carburos como la fase  $\gamma'$  pueden inhibir el deslizamiento de límites de grano). De hecho, *en muchos casos es sabido que la fase  $\gamma'$  generada en la Ecuación (57) recubre a los carburos*

*formados logrando que el límite de grano presente cierta ductilidad combinada con resistencia a la termo fluencia del material.*

En referencia a otras fases presentes en superaleaciones base-Ni, puede encontrarse la precipitación de  $\gamma''$ , por ejemplo, en IN-718 o IN-706, misma que contiene ciertas cantidades de Nb. Así, el precipitado de endurecimiento primario es  $\gamma''$  con estructura cristalina tetragonal centrado en el cuerpo (BCT por sus siglas en inglés), y no  $\gamma'$ , cuya composición se acerca a  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ . Sus parámetros de red son aproximadamente  $c = 0.740 \text{ nm}$  y  $a = 0.362 \text{ nm}$ . Las aleaciones que se endurecen con esta fase, son susceptibles de presentar la formación de una fase  $\delta$  ortorrómbica en condición de sobre envejecido. Estas fases son invariablemente incoherentes con la fase matriz  $\gamma$ , por tanto, no proporcionan resistencia mecánica.

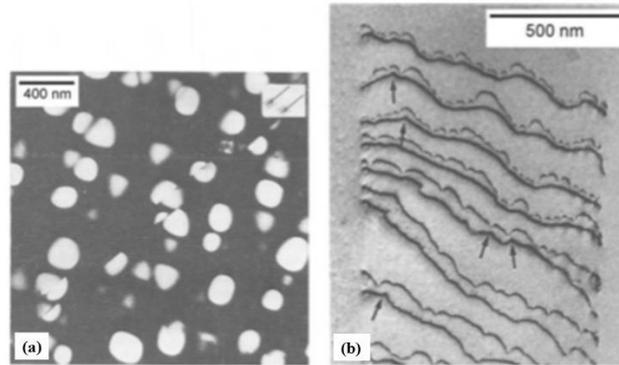
Las fases **TCP** (fases empaquetadas topológicamente, por sus siglas en inglés), contienen excesivas cantidades de Cr, Mo, W y Re que promueven la precipitación de fases intermetálicas ricas en estos elementos. Figura 50. Estas fases tienen un alto y uniforme grado de empaquetamiento lo que produce alta densidad atómica, tienen cierto grado de comportamiento no metálico y enlace direccional, así como complejas estructuras cristalinas (formadas a partir de capas de arreglos hexagonales, pentagonales y triangulares empaquetados dentro de un número limitado de *poliedros de coordinación Kasper*) [xvii]. Esto es lo que origina el nombre de fases topológicamente empaquetadas, **TCP**. Las fases **TCP** tienen la fórmula química general  $\text{A}_x\text{B}_y$ , donde A y B son metales de transición. A suele estar en la columna VII B de los metales de transición definido por Mn, Te y Re. B puede ser otro metal de transición. La fase  $\mu$  se basa en la estequiometría ideal  $\text{A}_6\text{B}_7$  y presenta una celda romboédrica que contienen 13 átomos. Ejemplos de esta fase son:  $\text{W}_6\text{Co}_7$  y  $\text{Mo}_6\text{Co}_7$ . La fase  $\sigma$  se basa en una estequiometría  $\text{A}_2\text{B}$  y tiene una celda tetragonal que contienen 30 átomos. Ejemplos de ésta incluyen:  $\text{Cr}_2\text{Ru}$ ,  $\text{Cr}_{61}\text{Co}_{39}$ ,  $\text{Re}_{67}\text{Mo}_{33}$ . Finalmente, la fase **R**, por ejemplo,  $\text{Fe}_{52}\text{Mn}_{16}\text{Mo}_{32}$  es una celda romboédrica con 53 átomos [xvii].



**Figura 50.** Micrografía electrónica de barrido de la superaleación RR1000 que muestra una precipitación extensa de la fase clara  $\sigma$  en los límites de  $\gamma$ -grano, después de un tratamiento térmico de 5000 horas a 750 °C.

No menos importantes que la precipitación de fases, las superaleaciones base Ni suelen tener como principales defectos en su estructura interna: fallas de apilamiento (planares), dislocaciones (lineales), vacancias, intersticios y anti-sitios (puntuales); mismos que se presentan en las fases que le conforman. Su importancia se debe a que afectan directamente las propiedades mecánicas de la superaleación. Por ejemplo, es así sabido que las superaleaciones base-Ni, como el IN-792, se endurecen por precipitación de la fase  $\gamma'$  y

debido a que las dislocaciones que viajan en  $\gamma$  no pueden entrar a la fase  $\gamma'$  sin la formación de un límite de anti-fase (APB por sus siglas en inglés) la dislocación se disocia y viaja a través de la estructura en la interface  $\gamma/\gamma'$  removiendo así el APB. La energía del APB representa una barrera energética que se deberá sobrepasar si ocurre el corte de la partícula  $\gamma'$ , Figura 51. Ello afecta principalmente la resistencia a la cedencia del material, la cual es fuertemente sensible a la distribución de precipitados de la fase  $\gamma'$ .



**Figura 51.** Micrografías electrónicas de transmisión que apoyan el hecho de que las dislocaciones viajan a través de la interface  $\gamma / \gamma'$  y microestructura en pares: (a) micrografía de campo oscuro de partículas cortadas en Nimonic 105, de tamaño aproximadamente 140 nm; (b) par de dislocaciones de borde en Nimonic PE16,  $r = 8 \text{ nm}$  y  $f = 0.09$ ; imágenes después de la descarga.

### 1.1.9 Recubrimiento de superaleaciones

Los componentes de las turbinas de gas para generación de energía, como ya se dijo, son fabricados a partir de superaleaciones que, generalmente, son materiales base níquel, los cuales se caracterizan por su resistencia a elevadas temperaturas, en condiciones en que las tensiones mecánicas son relativamente altas y en las que se requiere una alta estabilidad superficial.

En la actualidad, se ha desarrollado un constante análisis de la influencia de los recubrimientos cerámicos sobre esta clase de superaleaciones. Un recubrimiento puede ser definido como una capa superficial de material que puede ser metálico, cerámico o de una combinación de éstos y que puede evitar o inhibir la interacción directa entre la superaleación y un ambiente potencialmente dañino. El desarrollo de recubrimientos para empleo a temperaturas elevadas, en los últimos cuarenta años, no sólo ha permitido aumentar la durabilidad de los componentes sino también ha permitido reducir el consumo de materiales llamados estratégicos (*como el cromo*) y, además, su tecnología permite incrementar la temperatura de servicio de turbinas aeronáuticas y de generación de energía eléctrica, aumentando a su vez la eficiencia de dichas turbinas.

Existen diversos métodos para recubrir superaleaciones, entre los que destacan:

- *Recubrimiento difundido.* Los recubrimientos difundidos se depositan principalmente por cementación o por CVD (*Chemical Vapour Deposition*) sobre superaleaciones de níquel, cobalto o sobre aceros empleados a altas temperaturas.
- *Recubrimiento en capa.* Consisten en un material pre-aleado con una composición apropiada para formar una capa de óxido protector adherente. Se suelen depositar mediante dos técnicas: proyección térmica por plasma a presión reducida y mediante PVD (*electron beam Physical Vapour Deposition*).
- *Recubrimiento de barreras térmicas.* Actúa como un aislante térmico en componentes refrigerados para que la superficie del material experimente temperaturas menores que las de servicio.

El método empleado para recubrir el IN-792 consistió en formar un aluminuro de platino generado por difusión. El Platino se cree que ayuda en la adhesión de óxido y que contribuye a evitar la corrosión en caliente. Los aluminuros de platino se producen mediante electrodeposición de unos 7-8 mm de platino antes del proceso de aluminizado que, a su vez, se lleva a cabo por cementación o por CVD. El recubrimiento resultante puede ser de dos tipos:

- Con dos fases, de  $PtAl_2$  y  $NiAl$ , cuando el aluminizado se lleva a cabo a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .  
ó
- Con una sola fase, de  $(Ni, Pt)Al$ , si el aluminizado se hizo por encima de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

El platino incrementa de forma significativa la vida de los aluminuros como puede observarse en la Tabla 2. [xix]

**Tabla 2.** Resistencia a la oxidación de recubrimientos depositados sobre una superaleación base-Ni

<i>Recubrimiento</i>	Vida del Recubrimiento a $1190^\circ\text{C}$ (hr)
<i>Aluminuro</i>	100
<i>Aluminuro de Pt</i>	250

## 2. METODOLOGÍA

### 1.2. Metodología Experimental

Para lograr identificar las fases presentes en el IN-792, así como para realizar el seguimiento de la transformación difusional que sufre el material, por efecto de los ciclos de calentamiento y enfriamiento a que se somete durante su vida útil, la superaleación se caracterizó experimentalmente como se muestra en la Figura 52.

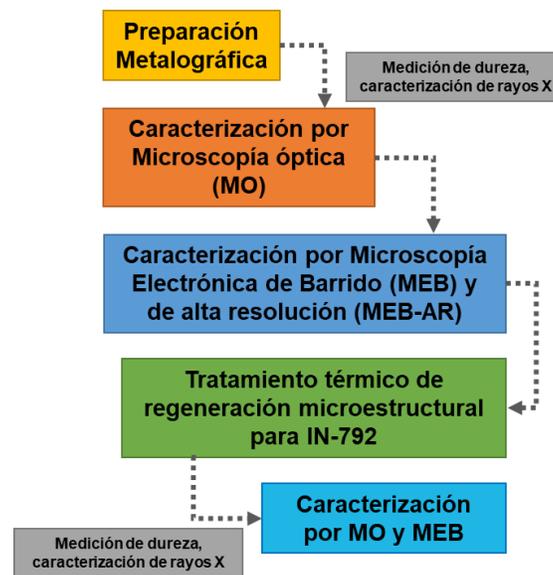


Figura 52. Análisis microestructural experimental del IN-792.

#### 1.2.1. Preparación metalográfica

El álabe se cortó en secciones transversales como se muestra a continuación, Figura 53 (líneas rojas), a fin de relacionar el estudio previo de análisis térmico desarrollado por Oliver Suárez [viii] con los cambios microestructurales de tal componente.

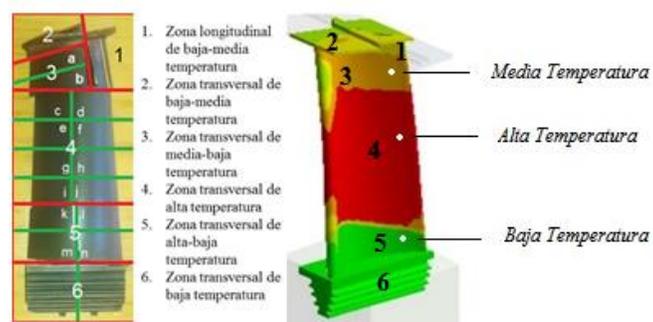


Figura 53. Cortes transversales del álabe de turbina de gas, IN-792

No obstante, y *antes de concluir la preparación metalográfica*, con el propósito de conocer la *dureza del material*, después de 12,000 horas de operación [viii], ésta se midió en las zonas de alta, media y baja temperatura, (4, 3 y 5 respectivamente) ilustradas en la Figura 53, en un durómetro Rockwell modelo HR-100 de la marca Mitutoyo mostrado en la Figura 54, utilizando un indentador de diamante y una carga de 150 Kgf.



**Figura 54.** Durómetro modelo HR-100 empleado en el análisis de dureza HRC

De igual manera se realizó una medición de microdureza a las mismas zonas del álabe en un microdurómetro modelo FM-7 de la marca FutureTech mostrado en la Figura 55, utilizando un indentador de diamante, una carga de 50 gf a 12 segundos.



**Figura 55.** Durómetro modelo FM-7 empleado en el análisis de microdureza.

También, para *identificar las fases* presentes en el álabe de IN-792, después de ser retirado de servicio, se realizó su caracterización por medio de *Difracción de rayos-X (DR-X)*, zona 2 de la Figura 53, con un ángulo  $2\theta$  en un rango de medición de  $5^\circ$  a  $120^\circ$ , incrementos de  $0.02^\circ$ , velocidad de escaneo de  $4^\circ/\text{min}$  y un voltaje de 35 kV. El difractor empleado para este análisis es el modelo D8 FOCUS de la marca BrukerAxs que se muestra en la Figura 56.



**Figura 56.** Diffractómetro modelo D8 FOCUS empleado en el análisis de DR-X.

Posteriormente, se hizo una selección por exposición en vida útil; seleccionando una muestra para cada temperatura (Alta, media y baja exposición según la Figura 53, siendo las empleadas para estos análisis las muestras H, D y N respectivamente).

Las piezas fueron montadas en baquelita conductora, para realizar preparación metalográfica. De esta manera, fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio (No. 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000) y pulidas con paños con alúmina (1, 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$ ). Esto fue realizado en la máquina struers labopol-5 que se muestra en la Figura 57.



**Figura 57.** Máquina Struers Labopol-5 empleada para la preparación metalográfica

Se retiró cualquier clase de residuo existente en las muestras mediante baño ultrasónico; esto para asegurar que la superficie se encuentre limpia para poder proceder con el ataque químico, que revelará la microestructura del material. El equipo empleado para este objetivo fue el Transsonic 460/H, que se muestra en la figura 58.



**Figura 58.** Equipo Transsonic 460/H, empleado para baño ultrasónico

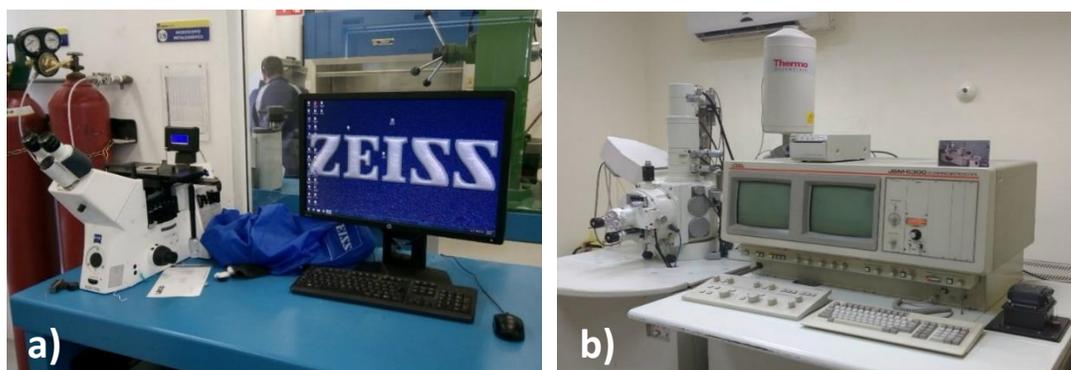
Para el revelado de la microestructura se usó el reactivo químico “Carapella” cuya composición se muestra en la Tabla 3. El reactivo se usó a temperatura ambiente, mediante una exposición que varía entre los 10 y 30 segundos.

**Tabla 3.** Reactivo de ataque Carapella

<i>Reactivo</i>	<i>Cantidad</i>
<i>FeCl<sub>3</sub></i>	5 g
<i>HCl</i>	2 mL
<i>Etanol</i>	100 mL

### 1.2.2. Caracterización por microscopía

Las zonas de alta, media y baja temperatura (H, D y N, respectivamente) ilustradas en la Figura 53, fueron observadas por microscopía óptica en un microscopio modelo Axiobserver D1m marca Carl Zeiss a distintos aumentos, con el fin de identificar fases, defectos y áreas de interés, para posteriormente ser caracterizadas por microscopía electrónica de barrido en un MEB, modelo JSM-6300 marca Jeol-Thermo Scientific, como se muestra en la Figura 59.



**Figura 59.** Microscopios: (a) Óptico y (b) Electrónico de Barrido

Las condiciones de operación del microscopio electrónico de barrido fueron:

- Voltaje de Aceleración: 15kV
- Tiempo muerto 30-33 s
- Distancia de trabajo en y: 15 mm
- Lente condensadora: 8-10

### 1.2.3. Regeneración Microestructural

De igual manera, se realizó un ciclo de tratamiento térmico para la regeneración microestructural de una de las muestras del material IN-792. El ciclo correspondiente se puede ver representado esquemáticamente en la Figura 60 [xx].

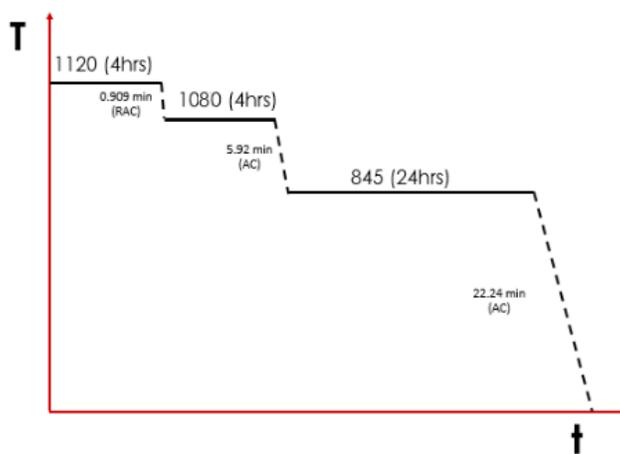


Figura 60. Ciclo de tratamiento térmico para IN-792 [xx]

El tratamiento térmico, cuyo objetivo principal es regenerar la microestructura para simular así la microestructura del material recién fabricado, consiste en someter una muestra del material a una serie de calentamientos, que como se observa en la figura 60, en primera instancia se eleva a una temperatura de 1120°C durante 4 horas. A esta temperatura, se lleva a cabo la austenización de la microestructura. Se obtiene excelente ductilidad y características favorables para la precipitación de otras fases. Posteriormente se realizó un enfriamiento rapid air cooling (RAC), el cual implica en enfriamiento de aproximadamente 44°C/min. Para esta etapa, fue empleado el horno que se muestra en la figura 62(a).

El tratamiento térmico aplicado al material, incluye un doble envejecido. El objetivo de un tratamiento de envejecido, es aumentar la dureza y resistencia de los materiales mediante la precipitación de fases endurecedoras. Con estas temperaturas se liberan partículas dispersas de gamma prima y carburos en el material, permitiendo que el material tenga una distribución proporcional de estas fases. De esta manera, el siguiente paso en el tratamiento térmico, es la primera temperatura de envejecido, 1080°C. Se mantiene esta temperatura por un tiempo de 4 horas y se enfría por el método de air cooling (AC), el cual implica en enfriamiento de aproximado de 40°C/min. Este enfriamiento se lleva hasta la segunda temperatura de envejecido, 845°C. Como última etapa se mantiene esta temperatura durante 24 horas. Finaliza el ciclo repitiendo el método de enfriamiento anterior (AC) hasta

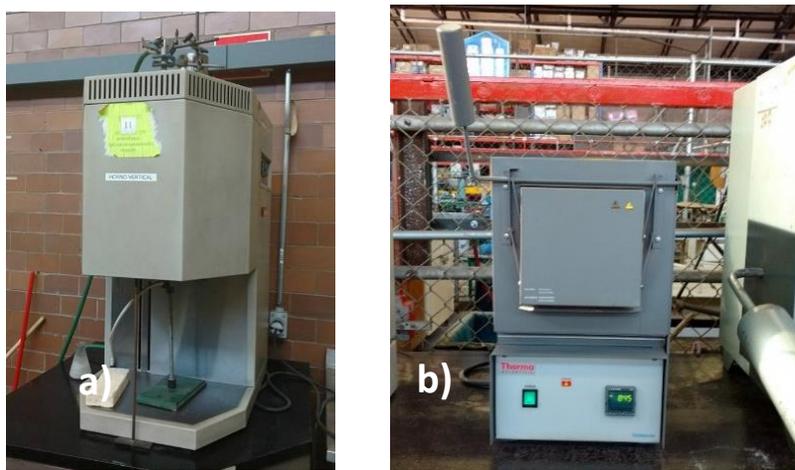
temperatura ambiente. El primer envejecido se realizó también en el horno de la figura 62(a) y el segundo en el horno que se aprecia en la figura 62(b).

Para poder llevar a cabo el tratamiento térmico, fue necesario encapsular las muestras en tubos de cuarzo, los cuáles se evacuaron con un vacío de  $10^{-2}$  Pa, siendo inyectados con gas Argón de alta pureza. El equipo empleado para este propósito, fue el modelo LeyBld PD-40, que se muestra en la figura 61.



**Figura 61.** Equipo empleado para encapsular las muestras para Tratamiento Térmico

Para la realización del tratamiento térmico, fueron empleados dos hornos, los cuáles se muestran en la Figura 62, donde el a) es el modelo Carbolite 1700 fue el empleado para las temperaturas de  $1120^{\circ}\text{C}$  y  $1080^{\circ}\text{C}$ , y el b) modelo Thermo Scientific para la temperatura de  $845^{\circ}\text{C}$



**Figura 62.** Hornos empleados para tratamiento térmico.

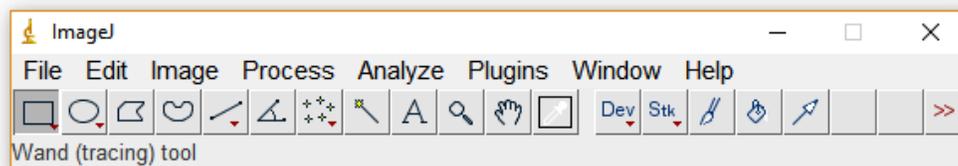
Posteriormente a este tratamiento térmico, se procederá nuevamente a la preparación metalográfica de las muestras sometidas a éste, con el fin de observar la microestructura obtenida.

Se empleó el programa “ImageJ” para la medición de fases y precipitados obtenidos por las técnicas experimentales de microscopía. En la Figura 63 se muestra la ventana de inicio del programa en cuestión.



*Figura 63.* Ventana de inicio del programa ImageJ

Este es un programa muy amigable y relativamente fácil de emplear para la morfología de precipitados obtenidos en el presente estudio. Permite la medición mediante una aproximación de medidas, basándose en los píxeles de la imagen, y convirtiendo estos píxeles a la escala que se le indique. En la Figura 64 se muestra el menú con el que se controla el programa para el cálculo de estos valores.



*Figura 64.* Interfaz del programa ImageJ

### 1.3. Metodología Numérica

Se utilizó el software Thermo-Calc para el cálculo de diagramas de fase de cada elemento de la aleación con respecto a la temperatura, esto para lograr determinar las fases presentes en la aleación. De igual manera se calculó el diagrama de Scheil para obtener la solidificación fuera del equilibrio y las fases presentes en el estado de colada. TC-PRISMA se empleó para el cálculo de diagramas Temperatura-Tiempo-Precipitación, así como diagramas de radio, fracción volumétrica, distribución de tamaño, entre otros.

Para realizar estos cálculos se empleó la versión Thermo-Calc 2016. Y la base de datos específica empleada fue la “TCNi8: Ni-Aloys v8.0”, la cual es de crucial importancia, ya que genera los datos termodinámicos específicos para las aleaciones de Níquel.

Previo estudio por simulación del material, IN-792, es imperativo conocer la composición química del mismo, motivo por el cual fue necesario realizar un estudio por espectrometría de absorción atómica en un Varian Spectraa 220FS, obteniéndose la siguiente composición, Tabla 4.

**Tabla 4.** Composición química del álabe

%Ni	%Cr	%Co	%W	%Al	%Ti	%Ta	%Mo	%Hf	%Fe	%C	%Zr	%V	%Nb
62.7	11.7	9.0	3.5	3.2	3.8	3.14	2.0	0.49	0.26	0.15	0.05	0.05	0.01

Una vez conocida la composición química se introdujeron, en el software: Thermo-Calc y TC-PRISMA, respectivamente, los valores obtenidos, así como las condiciones de temperatura, presión y tiempo. Es muy importante mencionar que, para lograr obtener los resultados, es necesario contar con la base de datos antes mencionada. Esta base de datos es generada de textos científicos, y cargada por parte de los colaboradores Thermo-Calc; y funge como punto de partida de la simulación, ya que contiene todas las fases importantes en las superaleaciones base Níquel, punto clave para realizar correctamente los cálculos termodinámicos y cinéticos que proporcionan información cualitativa y cuantitativa de la cinética de la transformación difusional en el IN-792 (o cualquier aleación base Níquel), y, contrastar los resultados así obtenidos con aquellos generados en la etapa de caracterización experimental.

Es importante señalar que Thermo-Calc y TC-PRISMA emplean la base de datos *TCNi8: Ni-Alloys v8.0* (para el cálculo de la energía libre de Gibbs del sistema) y la teoría de Langer y Schwartz (LS) –misma que nace a partir de la teoría *LSW*- (para el cálculo de la precipitación, crecimiento y engrosamiento de las fases presentes), respectivamente, después de que el álabe fue sometida a las temperaturas de servicio calculadas en [viii]. Tales ecuaciones se expresan matemáticamente como:

*Teoría LSW original:* Para una solución ideal y un límite de solución diluida, es decir:  $c_{\alpha}^e < 1$ ,  $c_{\beta}^e \approx 1$  la constante de velocidad de engrosamiento  $K_R$  adopta la forma:

$$K_R^{LSW} = 8DV_{\beta}c_{\alpha}^e\sigma_{\alpha\beta}/9R_gT \tag{61}$$

En la teoría LS, se asume que en el sistema se contiene un número de precipitados  $N_{LS}$  por unidad de volumen de tamaño promedio uniforme  $\bar{R}_{LS}$ . Con el fin de llevar a cabo el conteo del engrosamiento, se debe conocer la función de distribución continua  $f(R, t)$ , el número de partículas de tamaño crítico, es decir,  $f(R^*, t) dR^*$  y la densidad aparente  $f_a(R^*, t)$ , la cuál está dada por:

$$f_a(R^*, t) = N_{LS} \frac{b}{\bar{R}_{LS} - R^*} \tag{62}$$

Donde la constante  $b=0.317$ .

A diferencia de la teoría de engrosamiento conocida como teoría LSW donde  $\bar{R} = R^*$ , la teoría LS considera que sólo partículas con  $\bar{R} > R^*$  son pertenecientes a  $f(R, t)$ :

$$\bar{R}_{LS} = \frac{1}{N_{LS}} \int_{R^*}^{\infty} f(R, t) R dR \quad (61)$$

En consecuencia  $\bar{R}_{LS} > R^*$  para todos los estados de descomposición. Ahora bien, debido a que la velocidad de nucleación  $J$  y a la disolución,  $N_{LS}$  cambia con el tiempo de acuerdo a:

$$\frac{dN_{LS}}{dt} = J - f_a(R^*, t) \frac{dR^*}{dt} \quad (62)$$

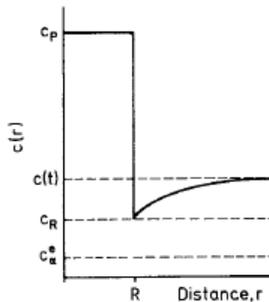
El crecimiento de partículas de tamaño medio  $\bar{R}_{LS}$  está dado por:

$$\frac{d\bar{R}_{LS}}{dt} = v\bar{R}_{LS} + (\bar{R}_{LS} - R^*) \frac{f_a(R^*, t) dR^*}{N_{LS} dt} + \frac{1}{N_{LS}} J[R^*(t)](R^* + \delta R^* - \bar{R}_{LS}) \quad (63)$$

El término  $v\bar{R}_{LS}$  contabiliza la velocidad de crecimiento de las partículas en la matriz sobresaturada y está dado por:

$$v(\bar{R}) = \frac{c(t) - c_R D}{c_p - c_R} \frac{D}{R} \quad (64)$$

Donde  $c(t)$  es la composición ideal,  $c_R$  representa la composición del soluto,  $c_p$  la composición del precipitado y  $D$  es el coeficiente de difusión volumétrica en la matriz, basados en la representación de la Figura 65.



**Figura 65.** Representación del campo de composición esquemático en la matriz que rodea un núcleo con radio  $R$  y composición  $c_p$ .

De la Ecuación 65, el término  $(\bar{R}_{LS} - R^*) \frac{f_a(R^*, t) dR^*}{N_{LS} dt}$  toma en cuenta el cambio en la función de la distribución verdadera causada por la disolución de  $f_a(R^*, t) dR^*$ , partículas

con radio entre  $R^*$  y  $R^* + dR^*$ ; el término  $\frac{1}{N_{LS}} J[R^*(t)](R^* + \delta R^* - \bar{R}_{LS})$  describe el cambio en  $f(R, t)$  causado por la nucleación de partículas, las cuales deben ser ligeramente mayores que las de tamaño crítico  $R = R^* + \delta R^*$  y  $\delta R^* \ll R^*$  junto con la siguiente ecuación de continuidad.

$$(c_p - \bar{c}) \frac{4\pi}{3} \bar{R}_{LS}^3 N_{LS} = (c_0 - \bar{c}) \quad (65)$$

Las Ecuaciones 62, 64 y 65 son las ecuaciones de velocidad que describen todo el curso de la precipitación en el modelo LS. El modelo LS se basa en la suposición de que la solubilidad de equilibrio de los pequeños grupos puede determinarse a partir de la versión linealizada de la ecuación de Gibbs-Thomson.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización superficial de manera general del IN-792 por microscopía, óptica y electrónica, evidencia la presencia de la fase matriz  $\gamma$ , y de precipitados  $\gamma'$  característicos de este material, como se mencionó en capítulos anteriores. A su vez, también fueron claramente observados carburos distribuidos tanto en límites como dentro de los granos de fase matriz  $\gamma$ .

#### 1.4. Caracterización Microestructural y Química del Álabo

##### 1.4.1. Análisis químico - Espectrometría de Absorción Atómica

Si bien, la composición química en porcentaje peso del IN-792 es: Cr 12.4, Co 9.2, Ta 4.2, W 3.9, Ti 3.9, Al 3.5, Mo 1.9, C 0.07, B 0.016 y Zr 0.018 [xvi]. Al respecto, de la Tabla 4 mostrada en el capítulo previo, es importante decir que en otros trabajos [vii] se ha determinado que pequeñas variaciones en la composición química en este material, no tienen un efecto significativo sobre la propagación de grieta a temperaturas superiores a 700 °C. Es de resaltar que, en este caso particular, con base en literatura [xvi] el IN-792 es una superaleación base Ni cuya tecnología de fabricación data de entre los años 70's - 90's [viii] obtenida por un proceso de solidificación direccional (SD). No obstante, es importante mencionar, que es sabido que en un período de aproximadamente 20 años la química de las superaleaciones se modificó mejorando sus propiedades [xvi]. Durante este progreso se identificó el papel desempeñado por diversos elementos para conferir mejores propiedades. Las composiciones de superaleaciones de SD, primera, segunda, tercera y cuarta generación variaron principalmente respecto de: adiciones de Re; y, en la reducción de la concentración de Ti, respectivamente. En retrospectiva, las mejoras en el desempeño del material se lograron siguiendo cuatro directrices:

- a) Las proporciones de elementos de formación de  $\gamma'$  tales como Al, Ti y Ta deben ser altas, de tal manera que la fracción volumen de  $\gamma'$  se mantenga  $\sim 70\%$ .
- b) La composición de la aleación debe elegirse de manera que el desacomodo de la red en la interface  $\gamma/\gamma'$  sea pequeño, esto minimiza el valor de la energía interfacial  $\gamma/\gamma'$ . En consecuencia, el engrosamiento de  $\gamma'$  está restringido.
- c) Las concentraciones de elementos que aumentan la resistencia a la termo fluencia del material, particularmente Re, W, Ta, Mo y Ru, deben ser altas, pero no tanto como para promover la precipitación de fases topológicamente empaquetadas (TCP- por sus siglas en inglés). La experiencia ha demostrado que estas mejoras se lograron modificando las concentraciones de: Co  $\rightarrow$  Cr  $\rightarrow$  Ta  $\rightarrow$  W  $\rightarrow$  Re (es de notarse que el IN-792 no contienen Re o Ru).
- d) La composición debe elegirse de manera que se evite la degradación de la superficie debida a la exposición del material a gases de trabajo calientes.

Así, los mejores reforzadores fueron aquellos elementos que difunden lentamente en el níquel, lo que resulta lógico dada la importancia de la difusión en los procesos de ascenso de dislocaciones, cuando se requiere transporte masivo de éstas. En la práctica, hay un límite de adición de elementos refractarios en la superaleación que se pueden añadir, es decir, cantidades excesivas de Cr, Mo, W y Re promueven la precipitación de fases intermetálicas que son ricas en estos elementos. La precipitación de estas fases, TCP, como ya se dijo implica poca estabilidad, lo cual es perjudicial para el comportamiento de resistencia a la termo fluencia del material. Finalmente, con respecto a incrementar la resistencia de las superaleaciones para funcionar en ambientes de trabajo severos, la adición de pequeñas cantidades de tierras raras, como Hf, La e Y, son benéficas debido a que se unen fuertemente con el azufre (S), elemento que está inevitablemente presente como impureza. Así, ahora se sabe que el S presente en la superaleación tiene una fuerte influencia en la resistencia a la oxidación de la misma, debido a su solubilidad en la capa de óxidos y su preferencia a segregarse en la interface metal/capa de óxidos. Se cree, por ejemplo, que el S destruye el fuerte enlace de Van der Waals entre la capa de alúmina y el sustrato metálico [xvi]. Esto explica el considerable énfasis en la reducción de los niveles de S por los fabricantes de aleaciones fundidas.

De lo anterior, y sabiendo que se añaden hasta 14 elementos de aleación diferentes, las superaleaciones solidificadas direccionalmente (caso de estudio) contienen cantidades apreciables de elementos de endurecimiento Al, Ti y Ta y podrían tener elementos de refuerzo de los límites de grano, como C ó B; así como modificaciones propias del fabricante [xvi].

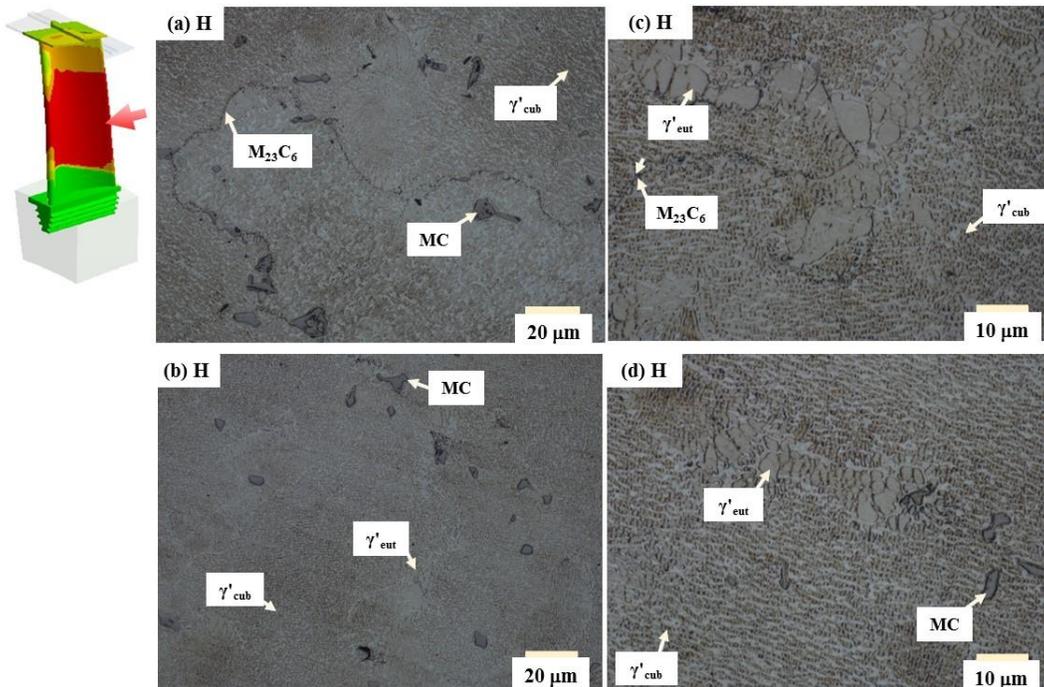
La fabricación de álabes para turbinas, por lo tanto, supone un desafío debido tanto a la compleja geometría de éstos, así como a la alta dureza que caracteriza estos componentes. Uno de los procesos más empleados en la industria para este fin, es el mecanizado de barras de superaleaciones para darle las dimensiones deseadas. De igual manera se pueden fabricar a partir de procesos de moldeo. En la Figura 66 se muestra el corte 6 de la Figura 53, y se demuestra con éste, que el proceso de elaboración del álabe sujeto a estudio, es el de colada por solidificación direccional policristalina.



**Figura 66.** Corte que evidencia proceso de colada por solidificación direccional-

### 1.4.2. ~ Microscopía Óptica

A continuación, se muestran por zonas como se mencionó en el capítulo previo (alta, media y baja temperatura de servicio- muestras H, D y N- respectivamente, Figura 53) las microestructuras resultado del análisis por microscopía óptica del IN-792. En ese orden, se inicia con los resultados de la microestructura revelada de la zona expuesta a elevadas temperaturas  $\sim 937$  °C (recuérdese que el análisis realizado en [viii] no consideró la capa de recubrimiento) del álabes fabricado de IN-792.



**Figura 67.** Imágenes de la microestructura del álabes, IN-792, zona H obtenidas por MO a: (a-b) 500 X; (c-d) 1000 X.

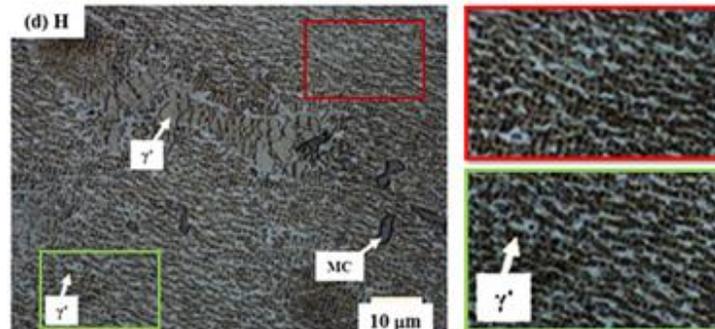
En la Figura 67 (a-b), es evidente, como se dijo antes, la presencia de las fases: matriz- $\gamma$ , precipitado  $\gamma'$ , carburos de la forma MC y, con base en lo expuesto en literatura [xvii], carburos de la forma  $M_{23}C_6$ ; éste último se considera desde éste momento es la fase de carburo estable presente y no el  $M_6C$ , debido a que los carburos de la forma  $M_6C$  están presentes cuando se agregan a la superaleación molibdeno y tungsteno en un rango de 6 al 8 %at., es importante ahora decir que en la metodología numérica se dio a conocer la composición química del IN-792, revelando que las cantidades de molibdeno y tungsteno en la superaleación son inferiores, 2.0 % at. y 3.5 % peso, respectivamente. Claramente, y de acuerdo con observaciones experimentales, los carburos del tipo MC se encuentran presentes en el material tanto de manera inter como transgranular y los carburos del tipo  $M_{23}C_6$  se encuentran distribuidos en límites de grano del material [xvii].

Existen dos clases de la fase precipitada  $\gamma'$ , las cuáles se diferencian por su grosor:

- Las partículas gruesas de  $\gamma'$  provienen de la solidificación, y presentan una morfología eutéctica. En la Figura 67 (c-d) se puede observar que el tamaño de la fase  $\gamma'_{eut}$  es similar al de los carburos de la forma MC, aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$ .
- La fase  $\gamma'$  se observa también con una morfología cuboidal,  $\gamma'_{cub}$ , pequeñas partículas en la Figura 67 (c-d), distribuidas dentro de los granos de la fase matriz  $\gamma$  y orientados en alguna dirección cristalográfica.

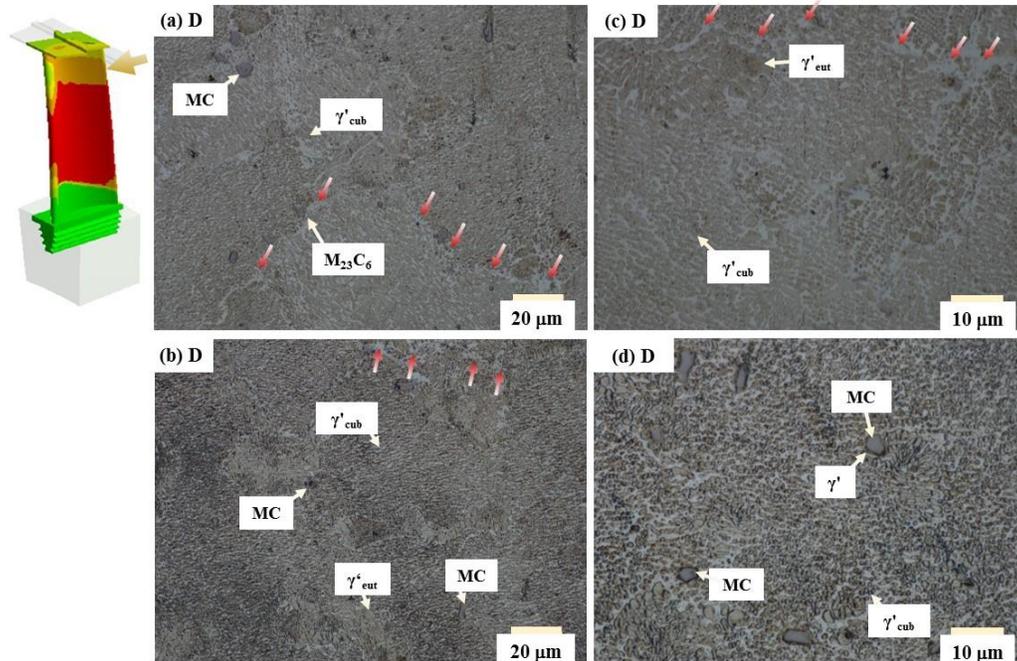
Como ya se había dicho en el primer capítulo [xvi], los precipitados  $\gamma'_{cub}$ , suelen alinearse a lo largo de la dirección elásticamente más suave [100]; sin embargo, tal orientación, dado que se trata de la caracterización del álabe una vez retirado de servicio, puede obedecer también a la dirección de los esfuerzos externos a los que el material fue sometido durante su vida útil.

De igual manera es observable, Figura 68 -ampliación de la Figura 67(d)- la coalescencia de los precipitados cuadrados de  $\gamma'$  formando capas. Este comportamiento es conocido como “rafting” con base en observaciones experimentales de superaleaciones expuestas a esfuerzos externos [xxi]. En el mismo trabajo se menciona que durante las primeras etapas de éste fenómeno el número de precipitados o de partículas de  $\gamma'$  permanece, idealmente, constante y se juntan aumentando relativamente sus dimensiones a lo largo de la dirección normal o paralela al esfuerzo externo aplicado, Figura 68 (mismo que puede ser de tensión o compresión); así mismo, conforme éste fenómeno progresa las partículas se funden o coalescen produciendo “rafts” extendidos cuyo espesor es ligeramente diferente del espesor inicial de los precipitados de  $\gamma'$ . Lógicamente la cantidad de partículas de  $\gamma'$  disminuye. Al final del proceso le continúa una etapa de engrosamiento continuo y lento, por lo que nuevamente, el espesor de las partículas formando rafts cambia. Dicho de una forma general, al inicio del rafting el espesor de los rafts disminuye y durante la etapa de engrosamiento aumenta.



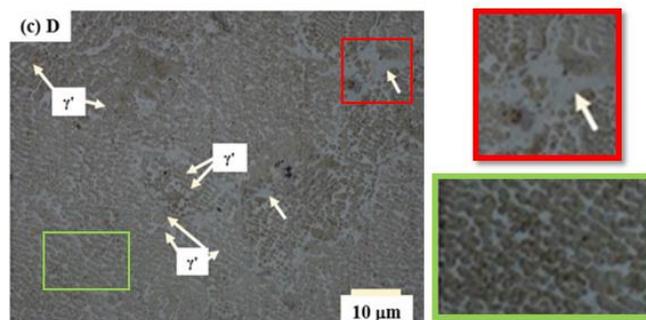
**Figura 68.** Ampliación de Figura 67 (d) donde se observa fenómeno rafting

Los resultados correspondientes a la microestructura revelada de la zona expuesta a temperaturas  $\sim 877\ ^\circ\text{C}$  del álabe, IN-792, se muestran en la Figura 69.



**Figura 69.** Imágenes de la microestructura del álabo, IN-792, zona D obtenidas por MO a: (a-b) 500 X; (c-d) 1000 X.

En la Figura 69 (a-b), es clara la presencia de las fases: matriz- $\gamma$ , precipitado  $\gamma'$ , carburos de la forma MC y  $M_{23}C_6$  [xvii]. También se observa engrosamiento de la fase precipitada  $\gamma'_{cub}$  y  $\gamma'_{eut}$ , Figura 69 (c-d), sin embargo, el tamaño de  $\gamma'_{eut}$  es inferior a  $10\ \mu m$ , con respecto a la Figura 67 (c-d). Los carburos del tipo MC tienen también un tamaño inferior a  $10\ \mu m$ . Por otra parte, es importante señalar que en la Figura 69 (d) se observa muy claro que la fase  $\gamma'$  rodea a los carburos del tipo MC. El fenómeno de *rafting* [xxi] mencionado previamente es también claro, Figura 69 (a-c).



**Figura 70.** Ampliación de Figura 69 (c) donde se observan PFZ y el fenómeno "rafting".

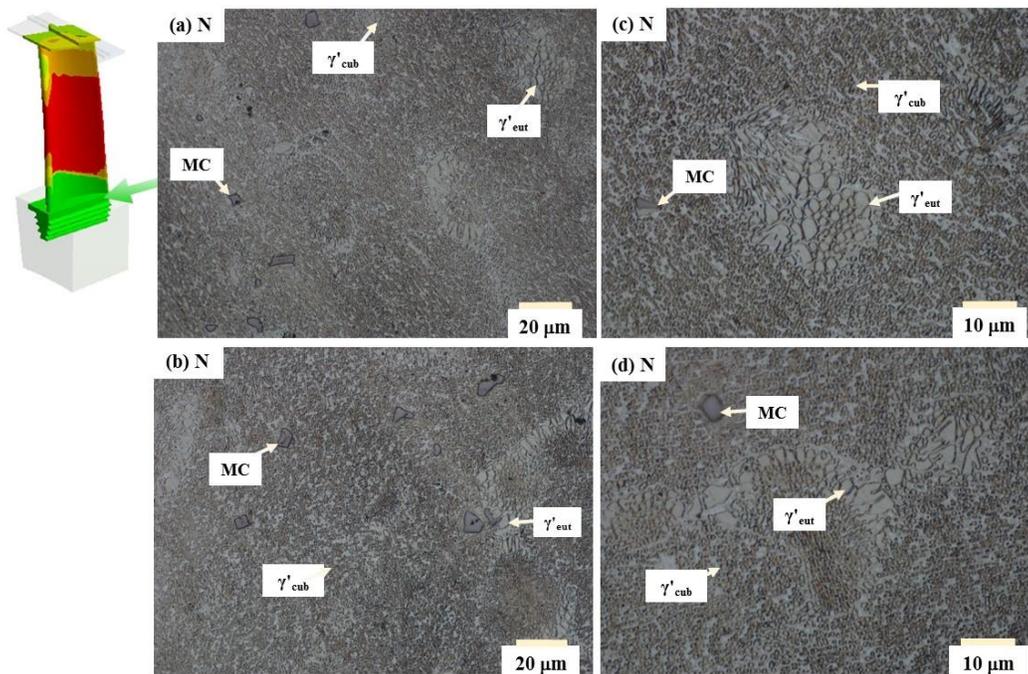
En la Figura 70 -ampliación de la Figura 69(c)-, ya no es tan clara la forma cuboidal característica de los precipitados de la fase  $\gamma'_{cub}$  ni su distribución continua dentro de los granos de la fase matriz  $\gamma$ ; en su lugar, se observa lo que se estima puede ser un límite de

grano, señalado con flechas rojas en la Figura 69(c), y se plantea así la posible presencia de zonas libres de precipitación (PFZ por sus siglas en inglés) que según [xvii] se forma debido al proceso de engrosamiento de  $\gamma'_{\text{cub}}$ . También, puede distinguirse *rafting* [xxi]. Al respecto, es importante señalar que durante su vida útil el álabe es sometido a esfuerzos mecánicos en dos sentidos:

- El primero de ellos puede referirse a la fuerza centrípeta durante el giro u operación de la turbina de gas, misma que afecta el álabe en su sección longitudinal.
- El segundo de ellos puede deberse al flujo oscilatorio de operación de la turbina, mismo que afecta el álabe en su sección transversal.

De lo anterior, se estima que es probable observar *rafting* en la sección del álabe con mayor deformación total, con base en [viii] quién obtuvo un valor máximo de deformación de 1.7  $\mu\text{m}$  en esta zona.

Finalmente, la microestructura revelada de la zona expuesta a temperaturas  $\sim 817^\circ\text{C}$  del álabe, IN-792, se muestran en la Figura 71.



**Figura 71.** Imágenes de la microestructura del álabe, fabricado de IN-792, zona N obtenidas por MO a: (a-b) 500 X; (c-d) 1000 X.

De la Figura 71 (a-d), es notoria la presencia de las fases: matriz- $\gamma$ , precipitado  $\gamma'$  y carburos del tipo MC [xvii]. Se observan las dos morfologías de la fase  $\gamma'$  distribuidas sobre la fase matriz  $\gamma$ , Figura 71 (a-d), eutéctica y cuboidal. Al igual que en las secciones previas hay engrosamiento de las partículas de  $\gamma'_{\text{eut}}$ , con un tamaño inferior a 10  $\mu\text{m}$ , y a diferencia de la morfología de  $\gamma'_{\text{eut}}$  en las otras secciones expuestas a 937 y 877  $^\circ\text{C}$ , la forma de  $\gamma'_{\text{eut}}$  en esta zona es ahora similar a cuadrados y placas con bordes redondeados. Los carburos del

tipo MC tienen un tamaño inferior a  $10\ \mu\text{m}$ . En la Figura 72, se observa una ampliación de la Figura 71(a) y se estima la ocurrencia del fenómeno de *rafting* [xxi] en sus primeras etapas.

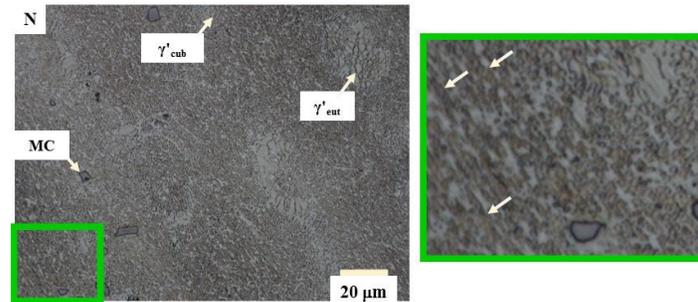


Figura 72 Ampliación de Figura 71 (a) donde se estima la ocurrencia de “rafting” en sus primeras etapas

Al momento se ha utilizado el término: *estimación* dado que para corroborar la presencia de PFZ y de *Rafting* es necesario contar con mayor resolución y aumentos. Así, se muestran a continuación los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido.

### 1.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del análisis por microscopía electrónica de barrido, MEB, también separado por secciones del álabe, muestras H, D y N, respectivamente, de la Figura 53. No se omite mencionar que tal caracterización corresponde al material después de ser retirado de la turbina, primera etapa, por mantenimiento preventivo cumpliendo con una vida útil de 12,000 horas de operación [viii].

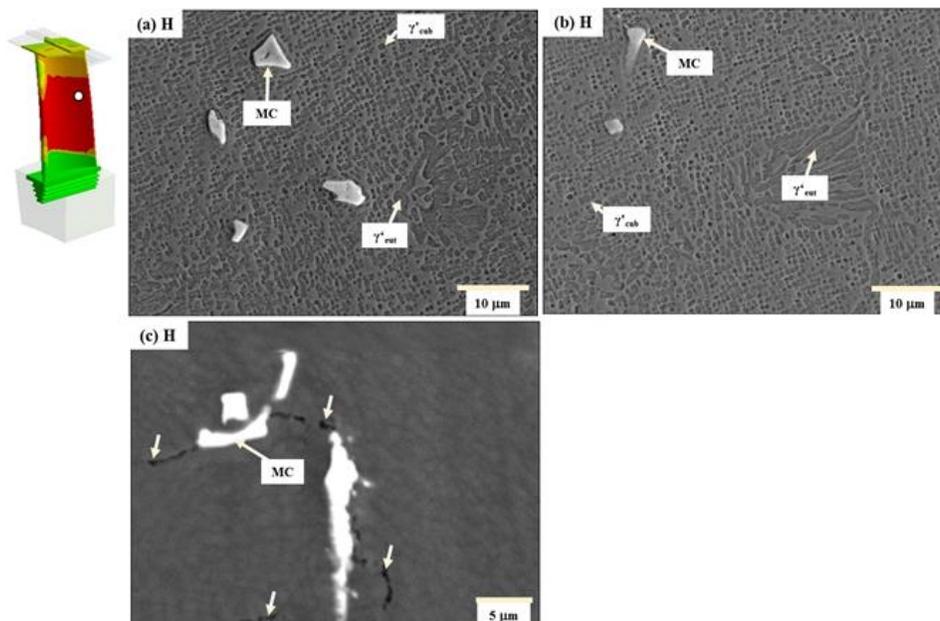


Figura 73. Micrografías obtenidas por MEB, IN-792, zona H. (a-b) 2000 X; (c) 3000 X.

En la Figura 73(a-c), se confirma la presencia de las fases: matriz- $\gamma$ , precipitado  $\gamma'$  y carburos de la forma MC; no obstante, debido a los aumentos es difícil distinguir un límite de grano mismo en el que se espera observar la presencia de carburos de la forma  $M_{23}C_6$ , según resultados obtenidos por MO. Por otra parte, y de acuerdo con las observaciones previas, los carburos del tipo MC están presentes tanto de manera inter como transgranular y los tamaños observados en Figura 73(a-c) concuerdan con aquellos observados por MO, aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$ . A su vez, es evidente el engrosamiento de la fase  $\gamma'_{\text{eut}}$  cuyo tamaño es similar al de los carburos del tipo MC. Se observan también pequeñas partículas de  $\gamma'_{\text{cub}}$ , Figura 73(a-b), distribuidas dentro de los granos de la fase matriz  $\gamma$  y orientadas en alguna dirección cristalográfica, como mencionó antes [xvi]. También se estima su coalescencia, Figura 73(a-b), formando capas (*rafting*) [xxi]. Ahora bien, a fin de identificar los precipitados más oscuros señalados en la Figura 73(c) se realizó un mapeo cuyo resultado se muestra en la Figura 74.

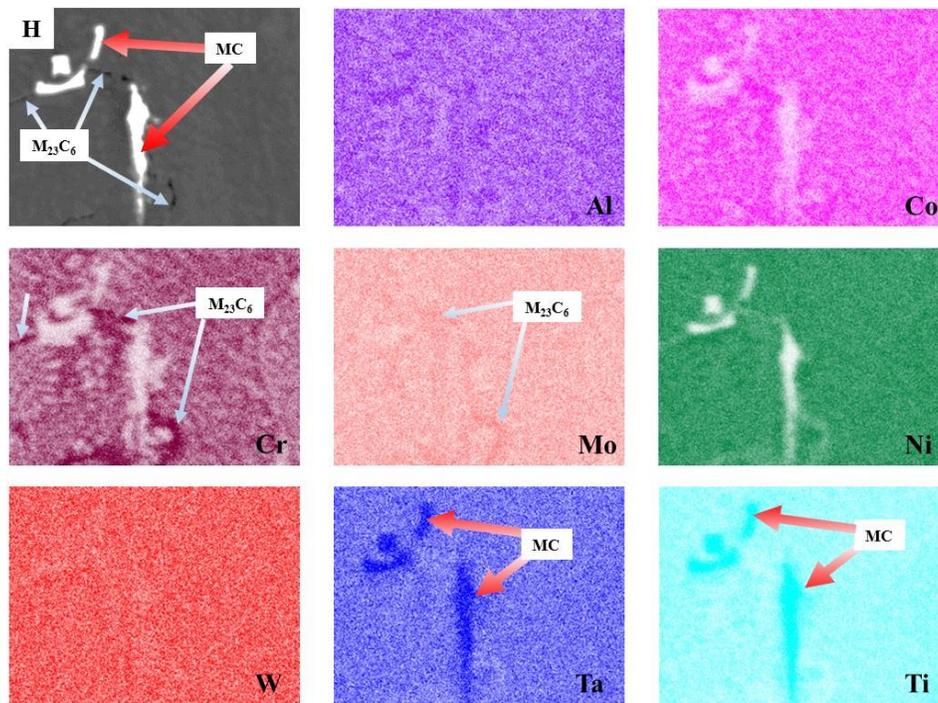


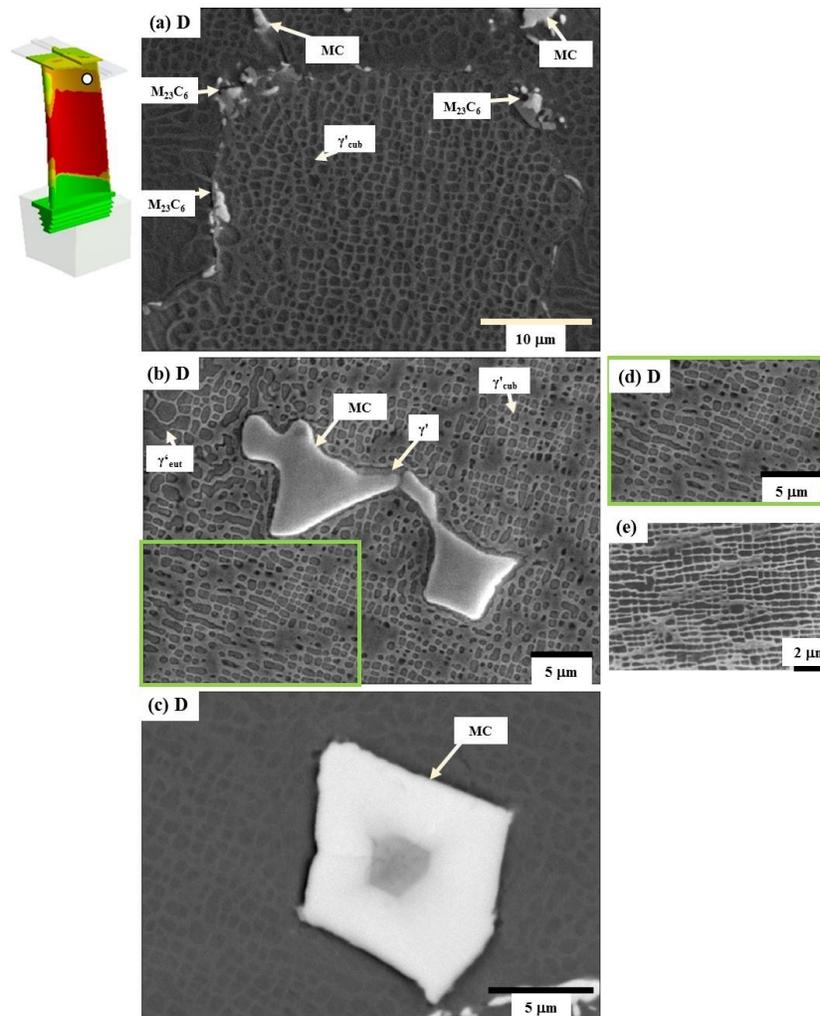
Figura 74. Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona H.

Del análisis correspondiente a la Figura 74 se obtuvo que las zonas oscuras señaladas, son ricas en cromo principalmente, y en molibdeno. Lo anterior, coincide con literatura [xvii] en la que se explica que los carburos del tipo  $M_{23}C_6$  se forman rápidamente en aleaciones con contenidos de cromo de medio a alto (en este caso particular el contenido de *Cr en la aleación es de 11.70% en peso y 2.0 % peso de Mo*) y se generan durante la vida de servicio del material, o por tratamiento térmico, a temperaturas de operación en un rango de 760 a 980 °C. Como se dijo en el primer capítulo, pueden producirse tanto a partir de la descomposición de carburos del tipo MC como a partir del carbón residual soluble en la matriz; y, aunque generalmente se presentan en los límites de grano a veces se observa su ocurrencia a lo largo

de maclas, defectos de apilamiento y en los extremos de maclas. De igual manera se sabe que el *Mo* puede también formar parte de este tipo de carburos según la ec. (58) [xvii].

Por otra parte, se estimó también la ocurrencia y composición de los *carburos del tipo MC* en cuyo caso es evidente que están formados por Ti y Ta. Esto concuerda con literatura [xvii] que explica que el *C* suele combinarse con elementos reactivos como el *titanio*, *tantalio*, *hafnio* y *niobio* para formar carburos del tipo *MC*. Así mismo, se comprueba que los carburos de la forma *MC* suelen tener una morfología gruesa, aleatoria, cúbica o de escritura [xvii] y los carburos del tipo  $M_{23}C_6$  se encuentran principalmente en los límites de grano, por lo general, con tendencia a formar partículas en bloques, discontinuas e irregulares, aunque se han observado placas y formas geométricas regulares.

Los resultados correspondientes al análisis por MEB de la zona del álabe expuesta a temperaturas  $\sim 877$  °C se muestran en la Figura 75.

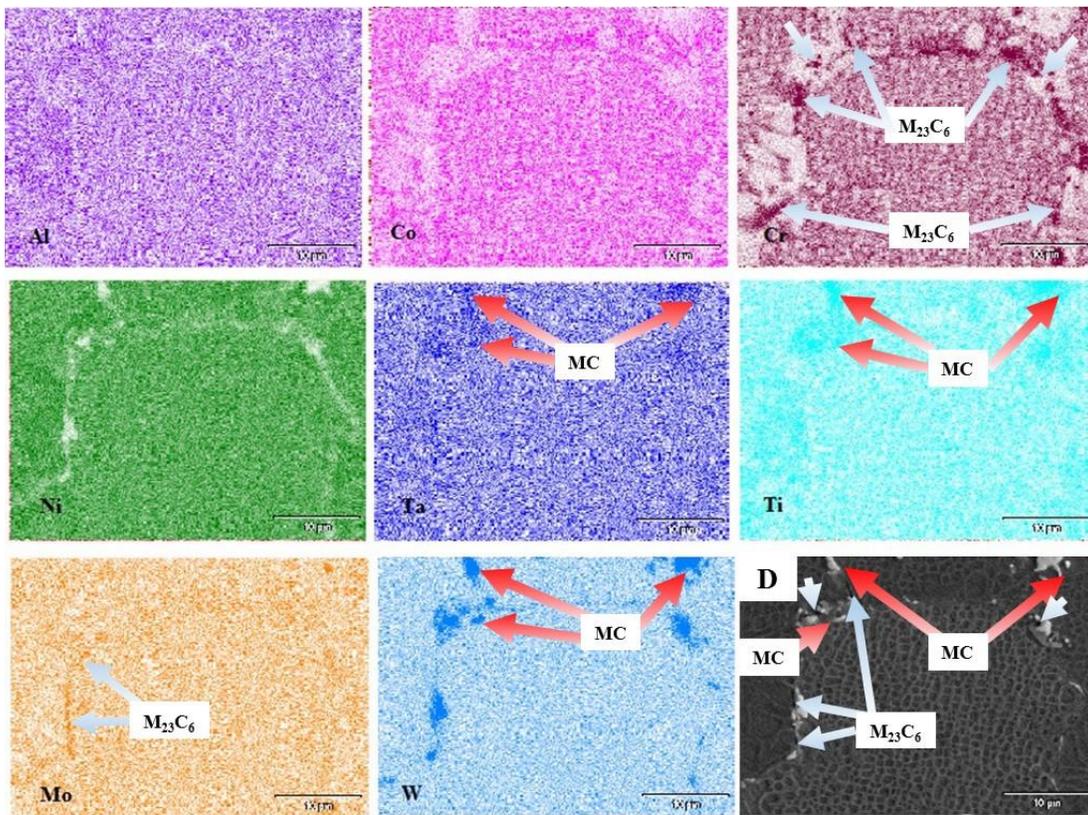


**Figura 75.** Micrografías obtenidas por MEB, IN-792, zona D. (a) 2000 X; (b) 3000 X; (c) 5000 X; (d) Ampliación de (b); Micrografía del rafting en sus primeras etapas [xxi].

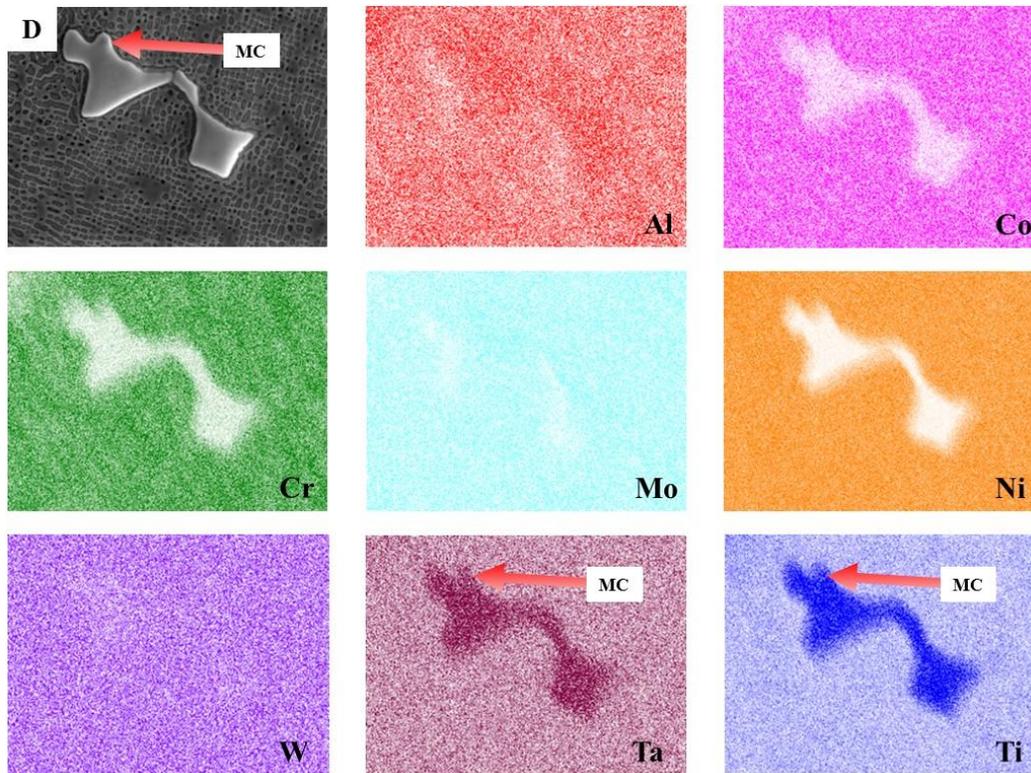
En la Figura 75(a-c), se observan las fases: matriz- $\gamma$ , precipitado  $\gamma'$ , carburos de la forma MC y  $M_{23}C_6$  [xvii]. También se observa engrosamiento de la fase  $\gamma'_{cub}$  y de  $\gamma'_{eut}$ , Figura 75(a-b). Como en las observaciones obtenidas por MO, Figura 69, el tamaño máximo de  $\gamma'_{eut}$  es inferior a 10  $\mu m$ . Los carburos del tipo MC tienen en su mayoría un tamaño inferior a 10  $\mu m$ . En la Figura 75(b-c), se identificaron carburos de este tipo, de un tamaño relativamente grande. La Figura 75(b) muestra la fase  $\gamma'$  rodeando los carburos del tipo MC.

Por otra parte, las Figuras 75(d-e) muestran la ampliación de Figura 75(b) y una micrografía de las primeras etapas del *rafting* en [xxi], respectivamente, a fin de cualitativamente mostrar la similitud morfológica; sin embargo, un estudio microestructural de la sección longitudinal del álabe, en un trabajo futuro, confirmará o no su ocurrencia. Las Figuras 76 y 77, presentan los mapeos de las Figura 75(a-b).

La Figura 76 confirma la presencia de carburos de las formas MC y  $M_{23}C_6$  y la ocurrencia de las reacciones mostradas en las ec. (57) y (58).



**Figura 76.** Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona D, Figura 75(a).

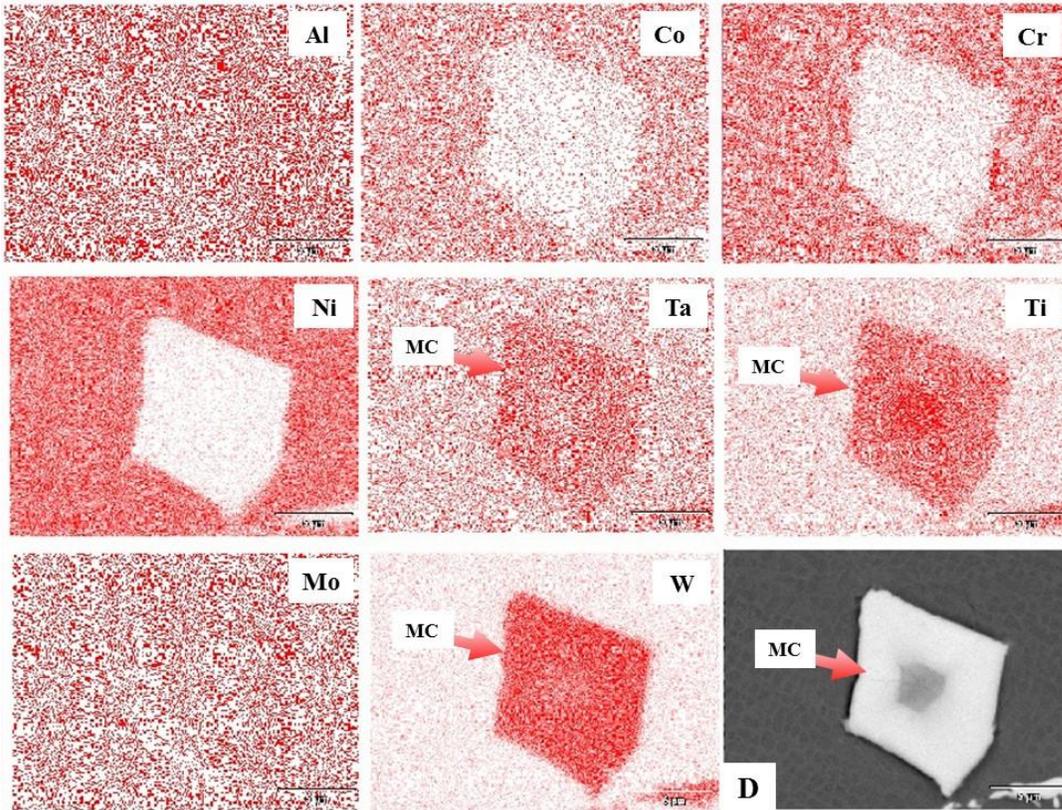


**Figura 77.** Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona D, Figura 75(b).

La Figura 77 muestra que los carburos del tipo MC son ricos en Ti y Ta, lo que coincide con literatura [xvii]. Así, a partir de los mapeos, Figuras 76 y 77, se corroboran las reacciones típicas de los carburos señaladas en el primer capítulo como ecuaciones (57-60). En esta etapa y según el acomodo de los carburos en la microestructura es importante señalar que Xiaoming Dong y colaboradores, han estudiado previamente su presencia en límites de grano en cuyo caso se ha determinado que pueden ser benéficos y ocasionar que el álabe presente una mejor resistencia a la fatiga [xxii], por ejemplo.

Por otra parte, como se ha mencionado en los resultados de la caracterización por MO, Figura 70, la distribución de la fase  $\gamma'_{\text{cub}}$  dentro de los granos de la fase matriz,  $\gamma$ , ya no se observa tan continua; en su lugar, se estima la ocurrencia de *rafting* [xxi].

Es muy importante señalar que para comprobar este fenómeno será necesario, como previamente se mencionó, un trabajo futuro que muestre la microestructura de la sección longitudinal del álabe, mismo que en el presente trabajo debido a los tiempos necesarios para su análisis no se consideró realizar, además de que no es el objeto de estudio.



**Figura 78.** Micrografía y mapeos obtenidos por MEB, IN-792, zona D, Figura 75(c).

La Figura 78 muestra el mapeo de la micrografía en la Figura 75(c). En la misma es clara la presencia de un carburo del tipo MC, pero hay una marcada diferencia composicional con respecto al carburo mostrado en la Figura 77, es decir, aquí el contenido de W es superior, semejante al mapeo mostrado en Figura 76.

No obstante, para explicar dicho comportamiento, aunque la mayoría de los carburos de la forma MC tienen una composición y estabilidad termodinámica como HfC, TiC, TaC y NbC [xvii], algunos elementos menos reactivos como W o Mo también pueden sustituir a M en MC. Lo anterior también esclarece el cambio en el color observado al centro de varios carburos del tipo MC vistos de color blanco en su mayoría (la ocurrencia de color gris en ellos se debe a una cierta concentración o segregación de Ti en el centro).

A continuación, con la finalidad de mostrar los elementos presentes en las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  del material se muestra un análisis químico puntual realizado por MEB a la sección D.

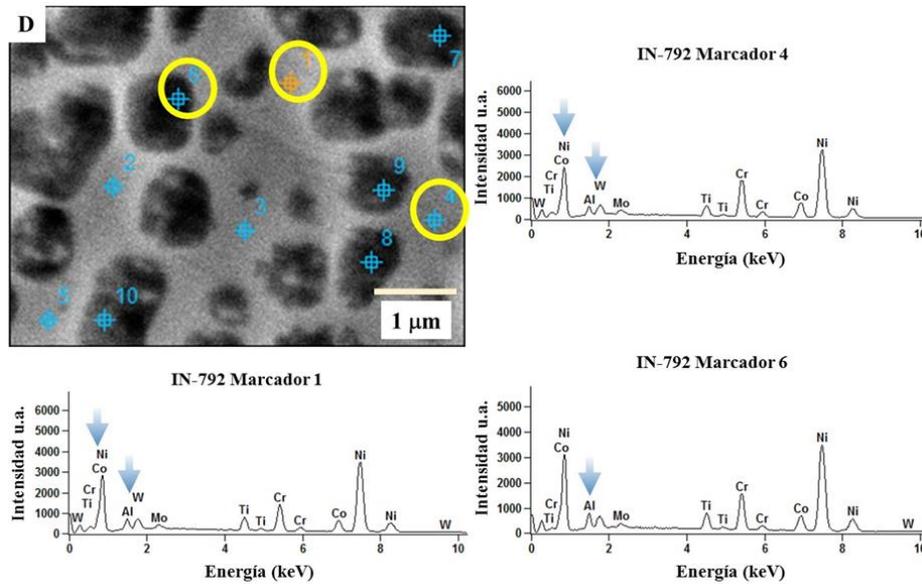


Figura 79. Análisis químico obtenido por MEB de la zona D.

En el análisis químico de la Figura 79, no se logra esclarecer cuáles son los principales elementos que favorecen el proceso de engrosamiento de la fase  $\gamma'$ , sin embargo, evidencia el mayor contenido de Al y Ti en la fase  $\gamma'$  con respecto a la fase matriz  $\gamma$  (Marcador 6). Por otra parte, en la matriz se observa inhomogeneidad composicional con referencia, principalmente, a los contenidos de Co, Ni y Cr (Marcadores 1 y 4).

La Figura 80 muestra las micrografías obtenidas del análisis por MEB de la zona del álabe expuesta a temperaturas  $\sim 817$  °C.

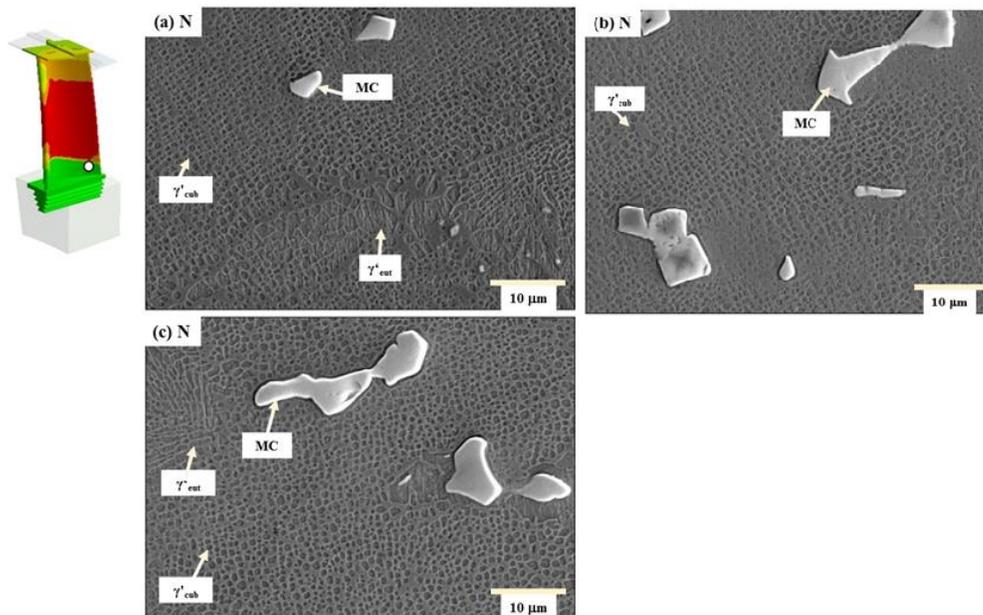


Figura 80. Micrografías obtenidas por MEB, IN-792, zona N, (a-c) 2000 X

De la Figura 80(a-c), es clara la presencia de las fases características del IN-792: matriz- $\gamma$ , precipitado  $\gamma'$  y carburos del tipo MC [xvii]. Se observa la fase  $\gamma'_{\text{cub}}$  con bordes redondeados distribuida sobre la fase matriz,  $\gamma$ . De igual manera, hay engrosamiento de la fase  $\gamma'_{\text{cub}}$  y  $\gamma'_{\text{eut}}$ ; ésta última con un tamaño inferior a  $10 \mu\text{m}$ . Los carburos del tipo MC tienen un tamaño aproximado a  $10 \mu\text{m}$ .

Empleando esta técnica de caracterización microestructural, de manera general y cualitativamente:

- En la zona H expuesta a altas temperaturas de servicio los carburos del tipo MC, presentes tanto en grano como en límites de grano de  $\gamma$ , se observaron con formas irregulares, algunos pocos con bordes lisos, y un tamaño  $\sim 10 \mu\text{m}$ .
- En la sección D, los mismos carburos, se observaron en mayor cantidad, con morfología irregular, y muy pequeños en límites de grano,  $<5 \mu\text{m}$ . Dentro de los granos se presentan en menor cantidad con respecto a la zona H, con morfología irregular y algunos con bordes lisos; y, con un tamaño  $\sim 10 \mu\text{m}$ .
- En la zona N expuesta a la temperatura de servicio más baja se presentan con morfologías irregulares, algunos bordes lisos, en cantidad similar a la sección H dentro de los granos de  $\gamma$  y con tamaños  $> 10 \mu\text{m}$ ; no obstante, no se observa su presencia en límites de grano.

#### *Medición de Precipitados*

Como resultado del uso del programa “ImageJ”, cuantitativamente, para la medición de fases y precipitados, en la Figura 81 se muestra la medición de partículas  $\gamma'$  en las secciones H, D y N, respectivamente. En la misma, se obtuvo que, para la zona del álabe expuesta a elevada temperatura, H  $\sim 937 \text{ }^\circ\text{C}$ , el radio promedio de  $\gamma'$  es de  $338.5 \text{ nm}$  (con 310 precipitados); para la zona del álabe expuesta a temperatura  $\sim 877 \text{ }^\circ\text{C}$ , D, el radio promedio de  $\gamma'$  es de  $320.4 \text{ nm}$  (con 311 precipitados); y, para la sección a una temperatura de servicio  $\sim 817 \text{ }^\circ\text{C}$  el radio promedio de  $\gamma'$  es de  $328.5 \text{ nm}$  (con 313 precipitados).

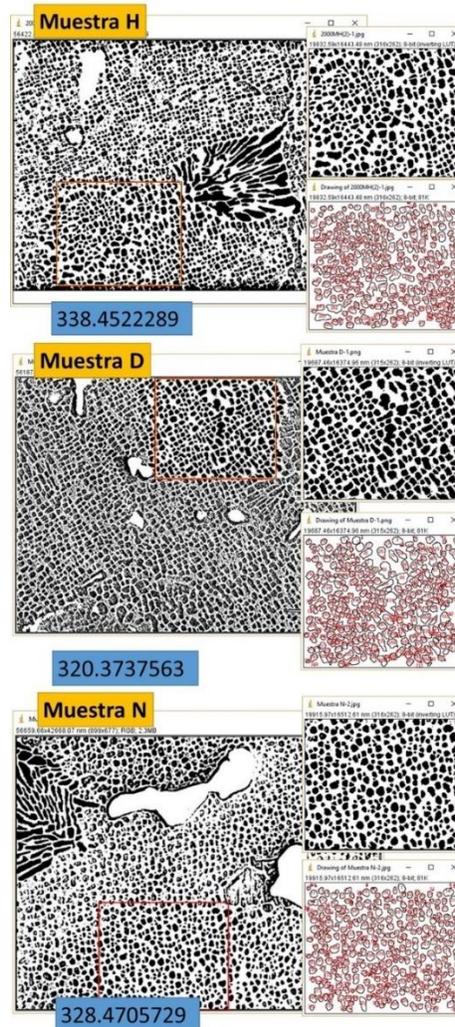
Estos valores expresados en  $\mu\text{m}$  se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** *Tamaño promedio de partículas de  $\gamma'$  en el álabe por zonas.*

<i>Muestra</i>	<i>Radio promedio <math>\gamma'</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
<i>Alta Temperatura (H)</i>	0.339
<i>Media Temperatura (D)</i>	0.320
<i>Baja Temperatura (N)</i>	0.329

De la Tabla 5 es claro que a mayor temperatura se tiene un mayor tamaño de la fase  $\gamma'_{\text{cub}}$ . Se esperaba así que el tamaño promedio más pequeño de las partículas  $\gamma'$  se presente en la sección del álabe expuesta a la más baja temperaturas de operación, “N”; sin embargo,

los resultados para las temperaturas de servicio de  $\sim 877$  °C y  $\sim 817$  °C difieren posiblemente debido a los esfuerzos, deformación y estimación de *rafting*, previamente evidenciado en la caracterización del material. Así, los resultados obtenidos al aplicar el programa ImageJ (Figura 81), coinciden con los resultados mostrados de la caracterización microestructural.

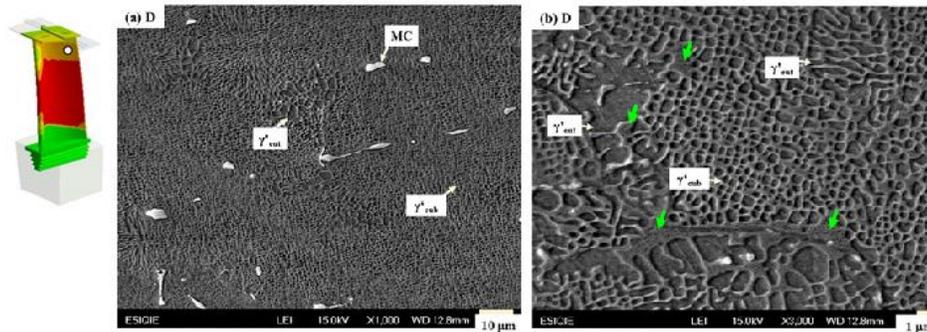


**Figura 81.** Tamaño promedio de partículas  $\gamma_{cub}$  en las secciones H, D y N, respectivamente, obtenido con el programa "ImageJ".

#### 1.4.4. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución

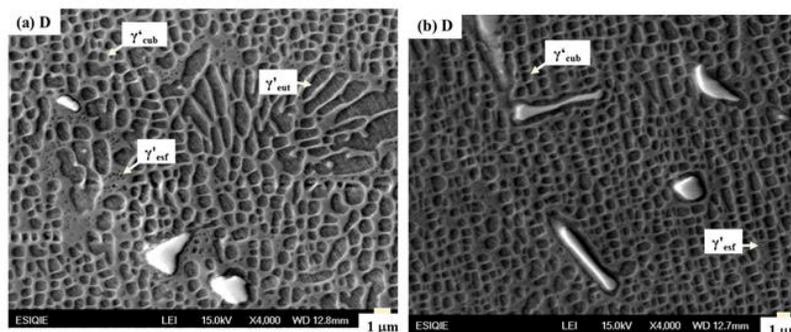
A continuación, se muestran los resultados del análisis microestructural por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (MEB-AR) de la sección del álabe expuesta a una temperatura de servicio próxima a 877 °C. No obstante, es importante decir que esta zona es de interés dado que representa la sección en la que se obtuvo la menor dureza del material y fue aquella que presentó la mayor deformación mecánica [viii], lo que se

relaciona con la sección con el mayor deterioro de propiedades mecánicas (muestra D). En ese orden, los resultados de la microestructura revelada se muestran en la Figura 82.



**Figura 82.** Micrografías obtenidas por MEB-AR, IN-792, zona D. (a) 1000 X; (b) 3000 X.

La microestructura de la Figura 82 coincide con las observaciones realizadas por MEB convencional, Figura 75(a-c), referentes a la ocurrencia cuboidal con bordes redondeados de la fase  $\gamma'_{cub}$  y a la presencia de  $\gamma'_{eut}$ , así como al engrosamiento de ambas morfologías. Al respecto, aproximadamente los tamaños más grandes de partícula observados son de 1-5  $\mu\text{m}$  para la fase  $\gamma'_{cub}$  y  $\gamma'_{eut}$ , respectivamente. Los carburos del tipo MC tienen en su mayoría un tamaño inferior a 10  $\mu\text{m}$ , Figura 82(a). A estos aumentos un nuevo hallazgo se reveló. En las regiones que con el uso de MO y MEB se pensó podían existir PFZ fue observada la fase  $\gamma'_{esf}$ , muy pequeña, Figura 82(b) señalada con flechas, con un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ , aquí principalmente localizada en los límites de las regiones eutécticas. Sin embargo, en la Figura 83(a-b) se observa que no se limita su presencia a estas regiones, sino que también se encuentra entre las partículas de  $\gamma'_{cub}$ . De lo anterior, es sabido que esta morfología,  $\gamma'_{esf}$ , suele ser la primera en formarse al precipitar  $\gamma'$  durante el proceso de solidificación [xvii] y que con la aplicación de un tratamiento térmico posterior se modifica la morfología de esta fase para obtener partículas cuboidales bien dispersas de  $\gamma'$  sobre la matriz,  $\gamma$ , y coherentes con ésta. Sin embargo, suele pasar que en la microestructura se presente aún  $\gamma'_{esf}$ , denominada también  $\gamma'$  secundaria, debido a que para cambiar su morfología a cuboidal ésta primero debe crecer hasta un tamaño crítico y posteriormente cambiar su forma [xvii].

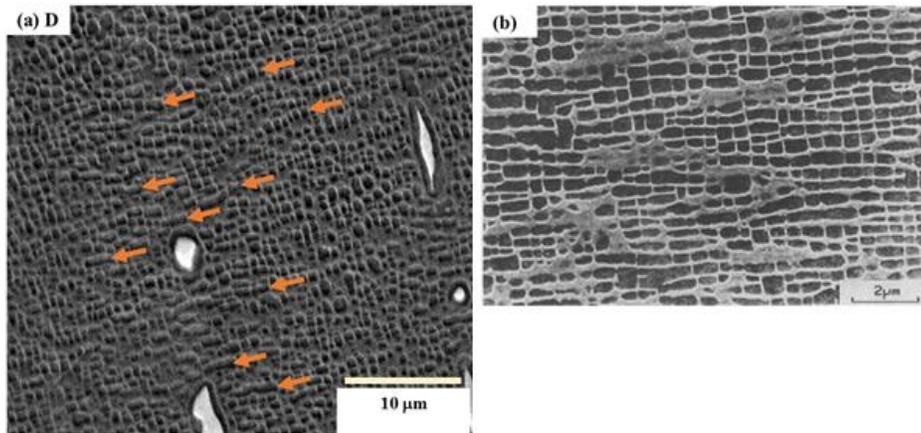


**Figura 83.** Micrografías obtenidas por MEB-AR, IN-792, zona D. (a-b) 4000 X.

Así, la Figura 83(a-b) muestra claramente la presencia de  $\gamma'$ <sub>esf.</sub> o  $\gamma'$  secundaria, tanto entre regiones interdendríticas de la microestructura como fuera de ellas y que *no hay PFZ*.

Por otra parte, en referencia a la estimación de la ocurrencia de *rafting* en la microestructura de esta sección, en la Figura 84(a) se puede apreciar su presencia y se compara con una imagen de [xxi], Figura 84(b) en la que se evidencia la morfología de este fenómeno en sus primeras etapas. Sin embargo, nuevamente se hace referencia que para corroborar este fenómeno será necesario desarrollar un trabajo futuro en el que se caracterice la microestructura de la sección longitudinal del álabe.

No obstante, una de las conclusiones del trabajo previo en [viii] a partir del cual se propone caracterizar la microestructura del IN-792 evidenció que en ésta sección del álabe, como ya se dijo, ocurre la mayor deformación total, cuyo valor fue de  $1.7 \mu\text{m}$ , por lo que era de esperarse ver en ésta región a  $\gamma'$ <sub>cub</sub> con una morfología diferente, es decir, ya no continua y bien distribuida sobre la fase matriz,  $\gamma$ , sino afectada debido a los esfuerzos mecánicos a los que se expuso el álabe durante su funcionamiento [xvii, xxi].



**Figura 84.** Micrografías obtenidas por MEB-AR, IN-792, zona D. (a) 1000 X. (b) [xxi].

La Figura 85 muestra un mapeo de la Figura 82(b) en el que se evidencia la presencia característica de carburos del tipo MC y  $M_{23}C_6$  en un límite de grano. Por otra parte, es de notarse en la parte inferior segregación de Zirconio, próxima al límite de grano, no visible en el análisis previo por MEB convencional. Lo anterior, coincide con estudios previos [xxiii] en los que el Zr segrega en/ó cerca de límites de grano y es útil para eliminar azufre, disminuir la difusión de los límites de grano (en superaleaciones base Níquel) y promover así resistencia a la tracción y ductilidad, resistencia a la fluencia y resistencia a la ruptura asistida por esfuerzos en el álabe.

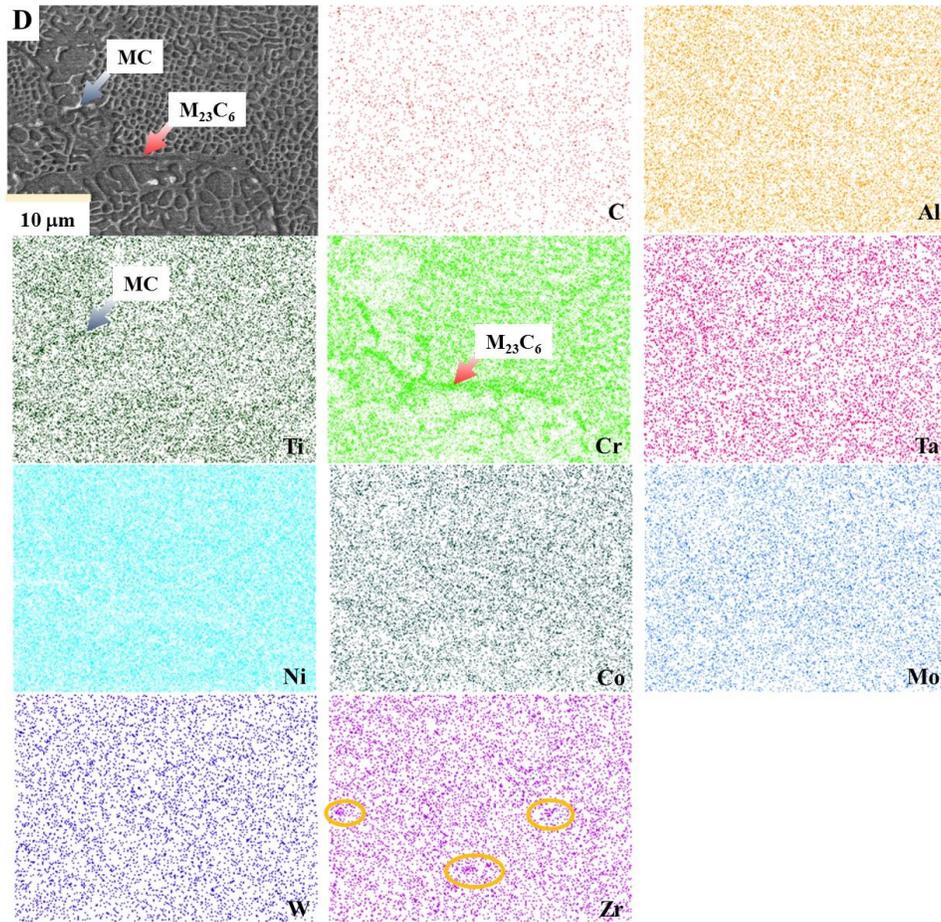
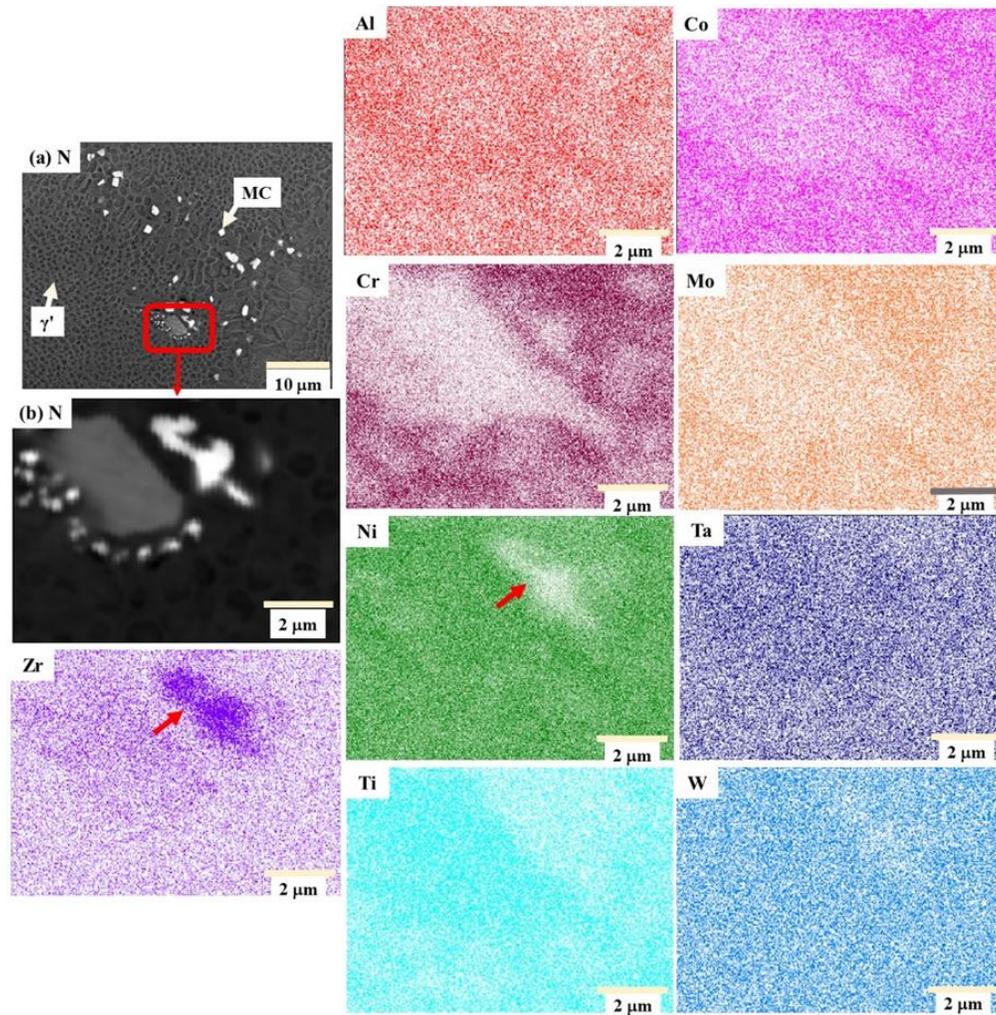


Figura 85. Micrografía y mapeos obtenidos por MEB-AR, IN-792, de la sección D, Figura 82(b).

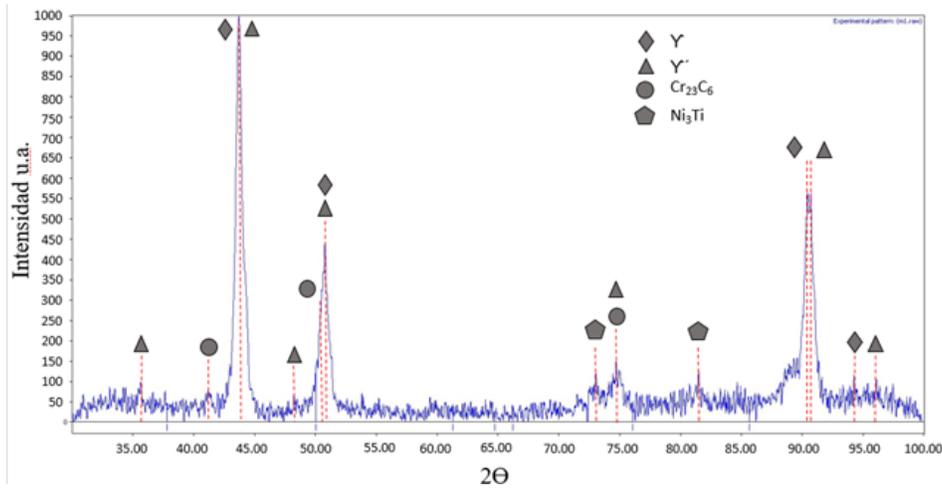
Ahora bien; a efecto de comparar los resultados obtenidos de manera experimental con aquellos generados por simulación a través del uso de Thermo Calc y DICTRA la sección inferior del álabe, muestra N, se *trató térmicamente* con la finalidad de regenerar la microestructura y tener evidencia experimental aproximada, es decir, al inicio (microestructura regenerada) y al final (microestructura del álabe retirado por mantenimiento) de su vida de servicio; que valide cualitativa y cuantitativamente la termodinámica y cinética de los cambios microestructurales que sufre el IN-792. No obstante, y dadas las observaciones por MEB-AR, para evidenciar el comportamiento del Zr nuevamente se analizó la sección “N” por MEB convencional. Así, la Figura 86(a-b) muestra la zona N en la que, al igual que en los resultados obtenidos por MEB-AR, se observa segregación de este elemento en la proximidad de una *región dendrítica*. Por otra parte, el mapeo mostrado de la Figura 86(b) representa evidencia cualitativa de la reacción de carburos del tipo MC, que se sabe ocurre durante la vida de útil del material, misma que se diera a conocer en el capítulo primero de este estudio, ecuaciones (57-58).



**Figura 86.** Micrografía obtenida por MEB de la sección N del álabe. (a) 2000 X; (b) 12000 X (con mapeo).

#### 1.4.4.1. Difracción de Rayos X

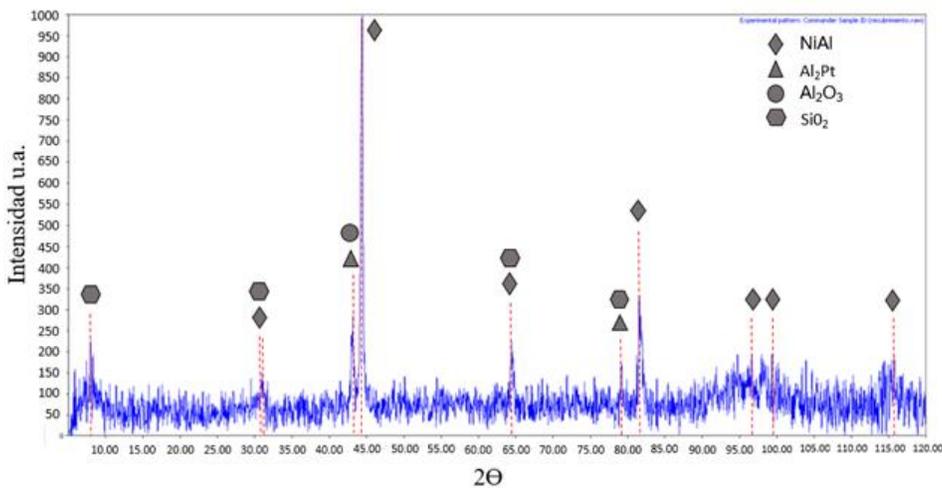
A continuación, con el propósito de corroborar las fases previamente identificadas por MO, en IN-792, se muestran los resultados obtenidos por la técnica de Difracción de Rayos- X (DR-X) del material base, (recordando que al inicio del presente trabajo se mencionó que el álabe, IN-792, tiene un recubrimiento), Figura 87.



**Figura 87.** Patrón de DR-X del IN-792, material base.

De la Figura 87, se confirma la presencia de las fases: matriz  $\gamma$ , precipitado  $\gamma'$  y carburos del tipo  $M_{23}C_6$ , en este caso  $Cr_{23}C_6$ . Es importante mencionar que la fase  $\gamma'$  tiene la forma  $Ni_3Al$ ,  $Ti$ , como ya se había dado a conocer en el primer capítulo; y, que algunos otros elementos como el niobio, tantalio y cromo también pueden formar parte de  $\gamma'$ . Así no es de extrañarse que el difractograma de la Figura 87 muestre picos característicos de una fase  $Ni_3Ti$ .

El difractograma del recubrimiento del álabe se muestra en la Figura 88.



**Figura 88.** Patrón de DR-X del IN-792, recubrimiento.

Es evidente la presencia de las fases:  $NiAl$ ,  $Al_2Pt$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  características de procesos de aluminizado. No obstante, el patrón de difracción previo se muestra solo con el propósito de confirmar que el álabe fue recubierto a fin de proteger la superficie del material de las elevadas temperaturas de operación y de ambientes de servicio corrosivos.

## 1.5. Caracterización Mecánica del Álabo

La Tabla 6 muestra los valores de las durezas promedio medidas en Rockwell C, HRC por sus siglas en inglés, del álabo por zonas de alta, media y baja temperaturas de operación, H, D y N, respectivamente.

**Tabla 6.** Dureza promedio en HRC

Muestra	Valor
Alta Temperatura (H)	45.6
Media Temperatura (D)	43.6
Baja Temperatura (N)	44.8

De lo anterior, el valor más alto de dureza promedio, 45.6 HRC, se obtuvo de aquella muestra representativa de la zona del álabo sometida a temperaturas altas,  $\sim 937$  °C, en cuyo caso la microestructura analizada por MO mostró la presencia de grandes precipitados, tanto de  $\gamma'_{cub}$  como de  $\gamma'_{eut}$ , mismos que es sabido [xvii] promueven un aumento de la resistencia a la fluencia del material. Sin embargo, al engrosar y tener menos área de la fase matriz  $\gamma$  pueden ocasionar un incremento de la dureza.

El valor de dureza promedio de 44.8 HRC, se encuentra entre el más alto y el más bajo obtenidos. Este corresponde a la zona del álabo sometida a temperaturas de servicio  $\sim 817$  °C, es decir, aquella más baja a la que se expone el material. La caracterización por MO de esta sección mostró la presencia de precipitados de  $\gamma'_{cub}$  bien distribuidos sobre la fase matriz  $\gamma$ .

Finalmente, el valor de dureza promedio más bajo obtenido, 43.6 HRC, corresponde a la zona del álabo sometida a temperaturas de servicio  $\sim 877$  °C, es decir, el valor de temperatura media a la que se expone el material, que se recordará de los resultados de MO mostró evidencia de la ocurrencia del fenómeno de *rafting* en sus primeras etapas [xxi]. Lo anterior, pudo ocasionar un valor de dureza inferior a los obtenidos en las otras secciones del álabo.

Es importante señalar que del análisis por MEB se obtuvo cualitativamente y en referencia a la presencia de carburos que:

- En la zona H los carburos del tipo MC están presentes tanto dentro de los granos como en límites de grano de  $\gamma$ , y, se observaron con formas irregulares, algunos pocos con bordes lisos, y un tamaño  $\sim 10$   $\mu\text{m}$ .
- En la sección D los mismos carburos están presentes en mayor cantidad con morfología irregular y pequeños en límites de grano,  $< 5$   $\mu\text{m}$ . Dentro de los granos se llegaron a observar en menor cantidad con respecto a la zona H, con morfología irregular, algunos con bordes lisos; y, con un tamaño  $\sim 10$   $\mu\text{m}$ .

- En la zona N la ocurrencia de los carburos fue con morfologías irregulares, algunos con bordes lisos, en cantidad similar a la sección H dentro de los granos de  $\gamma$  y con tamaños  $\sim 10 \mu\text{m}$ ; no obstante, no se observó su presencia en límites de grano.

De lo anterior se confirma que los valores obtenidos al medir la dureza de cada sección expuesta a diferentes temperaturas de servicio coinciden con los resultados del análisis microestructural tanto por MO como por MEB.

La Tabla 7 muestra los valores promedio de la microdureza Vickers, HV por sus siglas en inglés, del álabe por zonas de alta, media y baja temperaturas de operación, H, D y N, respectivamente.

**Tabla 7.** Dureza promedio en HV

Muestra	Valor
Alta Temperatura (H)	477.8
Media Temperatura (D)	433.98
Baja Temperatura (N)	453.11

Los valores de microdureza promedio HV obtenidos y su relación por zonas de H, D, y N corresponden con aquellos de HRC mostrados en la Tabla 6.

## 1.6. Análisis del IN-792 en estado de colada por Thermo-Calc

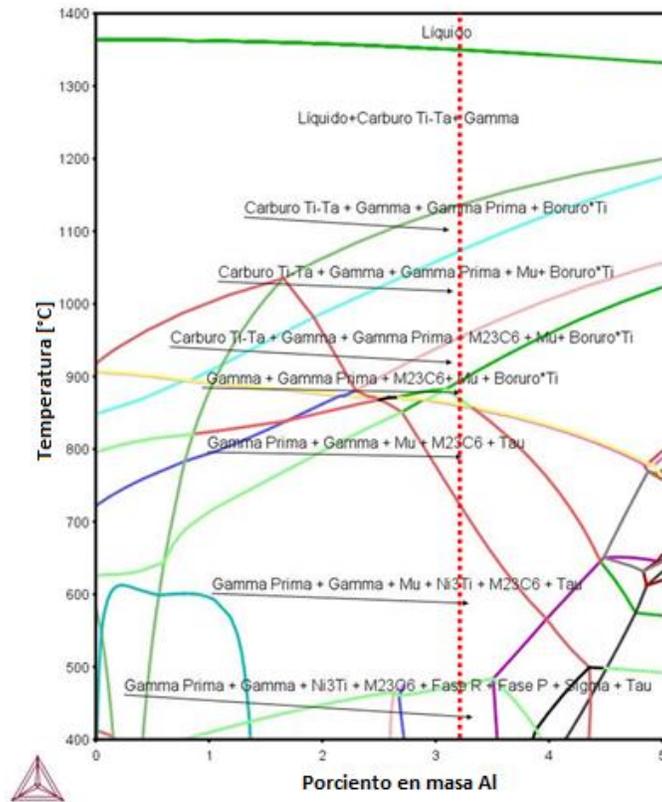
Es bien sabido que conocer las fases presentes en un material es muy importante para predecir, modificar o controlar las propiedades mecánicas del mismo [x]. El Programa Thermo-Calc permite determinar diagramas pseudobinarios en condiciones de equilibrio, así como el diagrama de Scheil para la identificación de fases, en este caso, del IN-792.

La Figura 89 muestra el diagrama pseudobinario obtenido por el programa Thermo-Calc de la superaleación IN-792 en el que se grafica temperatura (en  $^{\circ}\text{C}$ ) contra composición, en este caso considerando el contenido de aluminio en el álabe, que fue de 3.2 % peso.

Si se sigue el enfriamiento de la superaleación desde su estado líquido ( $\approx 1370^{\circ}\text{C}$ ); marcado con una línea roja punteada en el diagrama, se identifica que las primeras fases en formarse son la fase matriz  $\gamma$  y el Carburo Ti-Ta, ó del tipo *MC*. Este carburo está presente en todas las muestras sujetas a estudio, lo cual confirma que es una fase que se forma desde la solidificación del material a altas temperaturas, permaneciendo con una distribución heterogénea (inter/transgranular) a bajas temperaturas. La fase precipitada para endurecer,  $\gamma'$ , surge aproximadamente a  $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ . Luego, se forman varias fases, como:  $\mu$ , boruros, carburos de tipo  $M_{23}C_6$ ,  $\sigma$  y fase  $Ni_3Ti$ . Algunas de ellas fueron identificadas en la caracterización mostrada previamente, sin embargo, no se observó en el análisis experimental la presencia de:  $\mu$ ,  $\sigma$  y boruros probablemente debido a que el diagrama obtenido toma en cuenta *enfriamientos muy lentos*; además, no hay que perder de vista el contenido en % peso

tan bajo de Boro [xvii], 0.016, como para lograr detectar boruros -tanto por MEB, como por DR-X- así como el tamaño tan pequeño de las fases  $\mu$  y  $\sigma$ .

No obstante, hay que señalar que la presencia de todas éstas,  $\mu$ ,  $\sigma$  y boruros, se relaciona directamente con el resto de elementos que conforman la superaleación IN-792.



**Figura 89.** Diagrama de Fases Pseudobinario de temperatura contra composición de Al.

La Figura 90 muestra el *diagrama de Scheil*, útil para obtener una aproximación de la solidificación en estado de no equilibrio y las fases presentes en el estado de colada, obtenido por el programa Thermo-Calc para el IN-792.

Es claro que los primeros sólidos en formarse son el Carburo Ti-Ta, o *tipo MC*, y la fase matriz  $\gamma$ ; y, según el diagrama se forman a una temperatura  $\sim 1350$  °C. La fase endurecedora  $\gamma'$  y la fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , aparecen a una temperatura  $\sim 1200$  °C. El resto de fases sólidas:  $\mu$  y *boruro de Ti* [xvii] no fueron observadas en el análisis experimental y se considera que ello se debe también, muy probablemente, debido al contenido en % peso tan pequeño de Boro [xvii], 0.016, como para lograr detectar boruros de forma experimental, así como al tamaño tan pequeño de la fase  $\mu$ . La línea punteada representa el equilibrio.

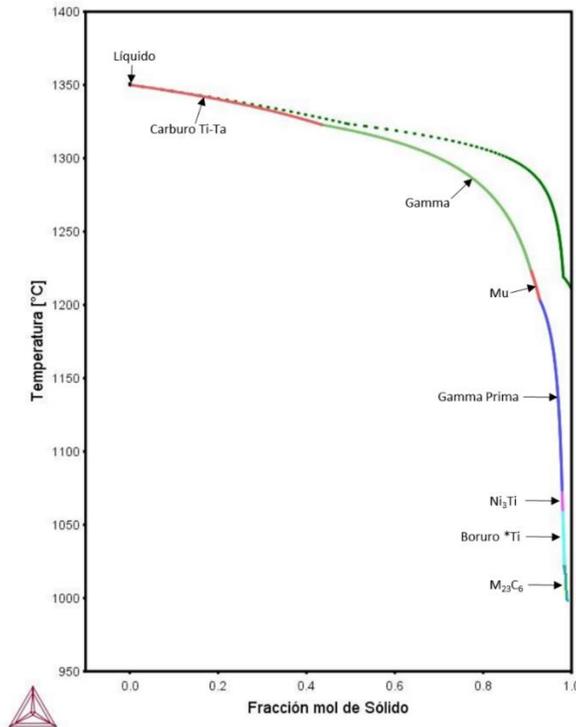


Figura 90. Diagrama Scheil de la superaleación IN-792

La composición química de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$ , se puede apreciar en la Figura 91. La Figura 91(a) presenta la composición predicha por Thermo-Calc para la fase  $\gamma$ , y la Figura 91(b) la composición, también simulada, para la fase  $\gamma'$ .

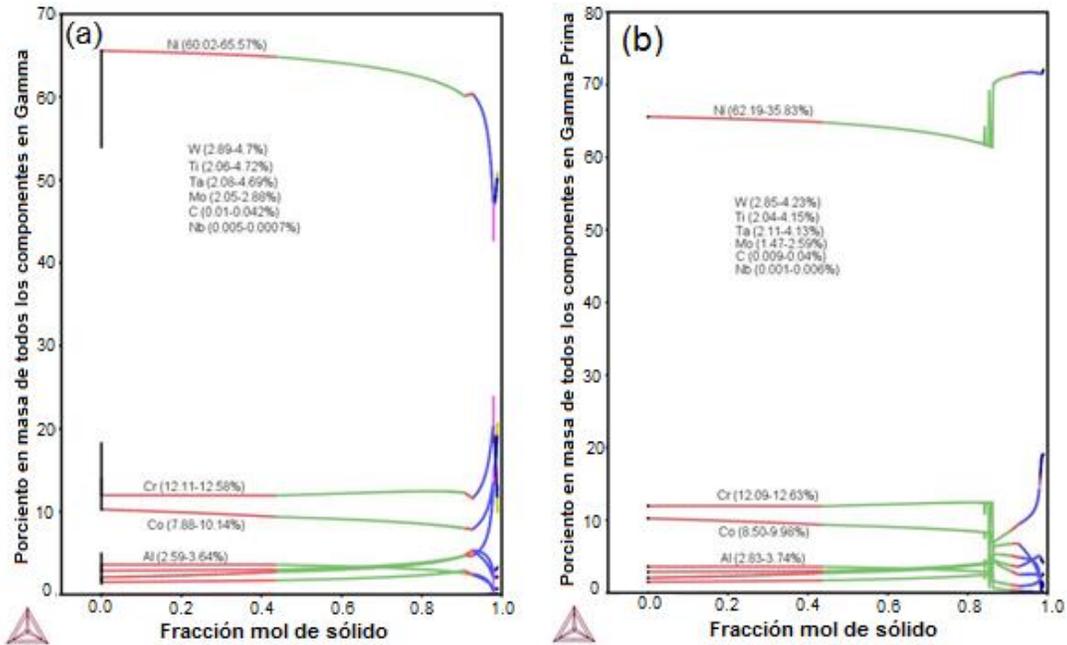


Figura 91. Composición química obtenida por Thermo-Calc de: (a) Fase Gamma,  $\gamma$ ; (b) Fase Gamma Prima,  $\gamma'$ .

En la Figura 91(a) es importante resaltar la proporción de los elementos en la fase matriz, y se observa que el elemento contenido en mayor proporción es el *níquel*, en un rango que va desde el ~60 al 65.5%. Los elementos que también forman parte de esta fase, además del níquel son: *cromo* (~12.11-12.58%), *cobalto* (~7.88-10-14%) y *aluminio* (~2.59-3.64%). De igual manera, es posible notar que arriba del 90 % de fase sólida,  $\gamma$  se empobrece en *níquel* y *aluminio* al mismo tiempo que se enriquece en *cromo* y *cobalto*, lo que coincide con lo reportado en literatura [xvii]. Para la fase precipitada  $\gamma'$ , Figura 91(b), se observa que el elemento con mayor porcentaje corresponde también al *níquel*, pero el rango de éste aumenta con respecto al contenido del mismo en la fase matriz (~62.19-65.83%). Los elementos que integran esta fase, además del níquel son: *cromo* (~12.09-12.63%), *cobalto* (~8.5-9.98%) y *aluminio* (~2.83-3.74%). Cabe resaltar que a pesar de que los rangos composicionales son semejantes entre la fase  $\gamma$  y  $\gamma'$ , los resultados de la Figura 91(b) muestran que después de formarse el 80% de fase sólida ésta se enriquece en *níquel* y *aluminio* al mismo tiempo que se empobrece en *cromo* y *cobalto*, lo que coincide también con lo reportado en [xvii]. Cuantitativamente, los valores reportados coinciden con aquellos obtenidos por MEB, en el análisis puntual realizado a la sección D del álabe, Figura 79.

## 1.7. Análisis de la precipitación por TC-PRISMA

Con la ayuda del software TC-PRISMA fue posible simular la precipitación de las fases en el IN-792. Así, las predicciones obtenidas al ejecutar éste programa se muestran en la Figura 92, misma que consiste de una gráfica de composición de todas las fases (*en fracción mol*) contra temperatura (en °C). Es importante mencionar que estas fases coinciden con lo reportado en [xvii].

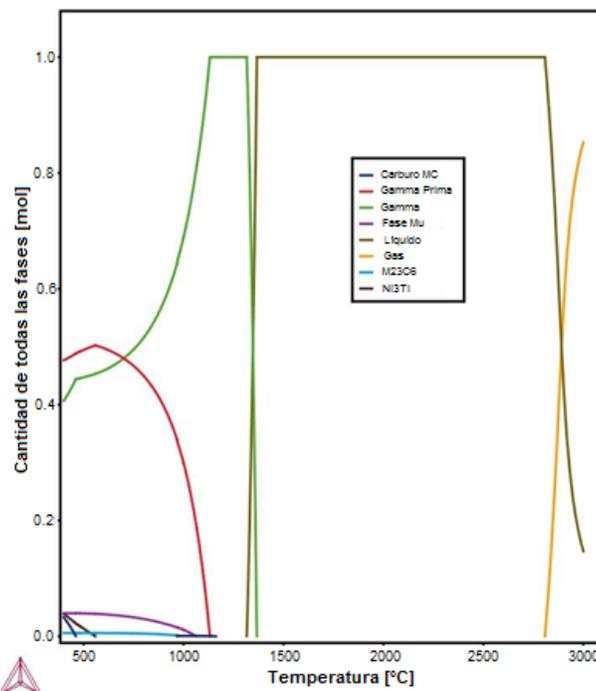
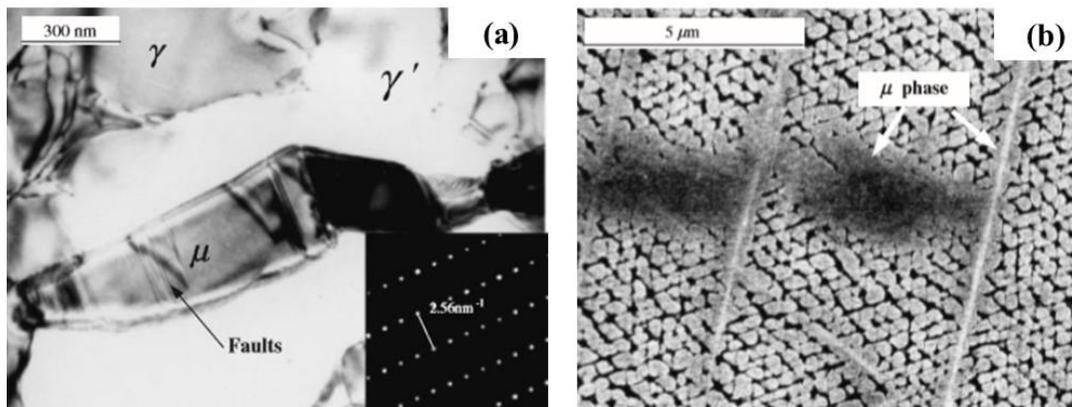


Figura 92. Precipitación simulada con TC-PRISMA de las fases en el IN-792.

De la Figura 92, se observa que entre 1300 y 1400°C la cantidad máxima de fase líquida desaparece y hay un valor máximo de cantidad de fase matriz,  $\gamma$ . Así mismo, entre 1000 y 1200 °C la cantidad de fase  $\gamma$  disminuye en un valor  $\sim 30\%$ , siendo en su mayoría sustituido por la precipitación de  $\gamma'$  y por muy pequeñas cantidades de carburos tipo  $MC$ ,  $TiC$  y/o  $TaC$ , además de la fase  $\mu$ . Otro cambio de interés ocurre entre 700 y 800 °C la cantidad de fase matriz  $\gamma$  disminuye hasta en un 50% incrementando principalmente la cantidad de fase  $\gamma'$ , casi en un 48% y luego de fase  $\mu$  y de carburos del tipo  $M_{23}C_6$ . Luego es de notarse que entre 500 y 600 °C se observa el mayor contenido de fase endurecedora  $\gamma'$ ,  $\sim 50\%$ , y la fase matriz  $\gamma$  disminuye su cantidad en un 44 a 46%. El resto,  $\sim 5\%$ , corresponde a la fase  $\mu$ , carburos del tipo  $M_{23}C_6$  y a la fase  $Ni_3Ti$ . Cabe mencionar que si se analizan las Figuras 67-83 fue posible observar y corroborar la mayoría de las fases obtenidas por simulación a excepción de la fase  $\mu$ . No obstante, *no se descarta su presencia en las muestras, considerando la posibilidad de no haber sido localizada*. Es importante recordar que previamente se dijo, en el primer capítulo, que cantidades excesivas de Cr, Mo, W y Re promueven su precipitación [xvii] y es de notarse que el IN-792 tiene un alto contenido de Cr- 11.7% en peso y un alto contenido de Cobalto- 9% en peso. Así, ejemplos de ésta fase son:  $(Mo,W)_6(Fe,Co)_7$  mismas que suelen observarse como estructuras gruesas de placas irregulares tipo *Windmastatten* que se forman a elevadas temperaturas [xxiv]. Un ejemplo de su morfología es mostrada en la Figura 93 [xxv]; cabe decir que la composición química del material analizado en éste trabajo fue: 16% peso de Cr, 8% peso de W, 1.5 % peso de Mo, 5% peso de Al, además de Nb y Co con valores  $< 5\%$  peso, el resto correspondió a Ni:

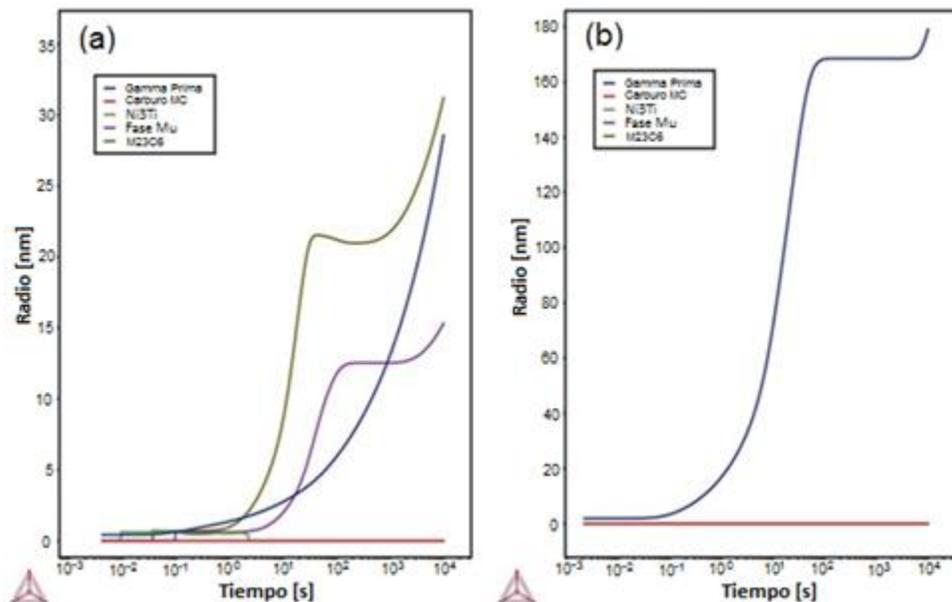


**Figura 93.** (a) Imagen obtenida por MET en campo claro y patrón de difracción electrónica de la fase  $\mu$ . (b) Fase  $\mu$  en diferentes planos de  $\{111\}$  (imagen obtenida por MEB-electrones secundarios). [xxvi]

Como importantes observaciones al respecto de la Figura 93 en [xxvi], se destaca que: la fase  $\mu$  precipitó en áreas interdendríticas debido a la microsegregación de C, W y Mo cuando su aleación fue envejecida a 900 °C por 500 horas. También observaron que la fase  $\mu$  crece con  $M_6C$  en un modo de co-crecimiento. Su muestra presentó fallas de apilamiento en la superficie de la fase  $\mu$ , Figura 93(a), mismo que estiman se atribuye a los esfuerzos inducidos por la transformación de fase. Además, observaron que las partículas de  $\gamma'$  se acumulan y engrosan alrededor de sitios de nucleación de la fase  $\mu$ , Figura 93(b). Así,

determinaron que la fase  $\mu$  se forma por la difusión de elementos en el engrosamiento de partículas  $\gamma'$ , no se omite mencionar la similitud de color en micrografías entre  $\gamma'$  y  $\mu$ , Figura 93(b).

La Figura 94 muestra el *radio promedio* (en nm) obtenido a partir de la ecuación (65) de las fases determinadas a través de TC-PRISMA con respecto al *tiempo* (en segundos) cuando un tratamiento térmico de envejecido es simulado en el material a fin de conocer los tiempos de precipitación y tamaños críticos iniciales de las partículas formadas. De lo anterior, se observa que, a 845 °C, Figura 94(a), es claro que no existe ningún cambio evidente respecto al tamaño del carburo tipo MC (línea roja), cosa que demuestra que este carburo se forma durante la solidificación de la aleación, como se menciona en el apartado de superaleaciones del presente trabajo. Luego de 10 segundos la fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  con un tamaño inferior a 1 nm se disuelve en la matriz y las fases  $\mu$ ,  $\gamma'$  y  $M_{23}C_6$  crecen alcanzando un radio crítico promedio de 2, 3 y 9 nm respectivamente. Al cabo de 100 segundos sus tamaños aumentan a 11.7, 6 y 21 nm, respectivamente. Entre 100 y 1000 segundos, las fases  $\mu$  y  $M_{23}C_6$  entran en una etapa de estabilidad, es decir, no continúan creciendo a diferencia de  $\gamma'$  que alcanza un tamaño de 13 nm. Luego de 10000 segundos las fases  $\mu$ ,  $\gamma'$  y  $M_{23}C_6$  alcanzan un tamaño de 15, 28.5 y 31 nm. Por otra parte, a 1080 °C, Figura 94(b) y al igual que para 845 °C, no existe ningún cambio evidente respecto al tamaño de la fase matriz  $\gamma$ . En este caso solo aparece la fase  $\gamma'$  y su tamaño crece a 70 nm en tan solo 10 segundos. Luego de 100 segundos logra un tamaño ligeramente inferior a 170 nm estabilizándose, es decir deja de crecer, hasta ~5000-10000 s, tiempo en que continúa creciendo hasta ~180 nm.



**Figura 94.** Evolución del radio crítico promedio: (a)  $T = 845$  °C; (b)  $T = 1080$  °C.

La Figura 95 muestra la *fracción volumétrica* de las fases obtenidas con TC-PRISMA cuando el tratamiento térmico de envejecido es simulado en la superaleación a fin de conocer

la evolución de la fracción volumétrica para la precipitación de las partículas de las diversas fases formadas, en función al tiempo.

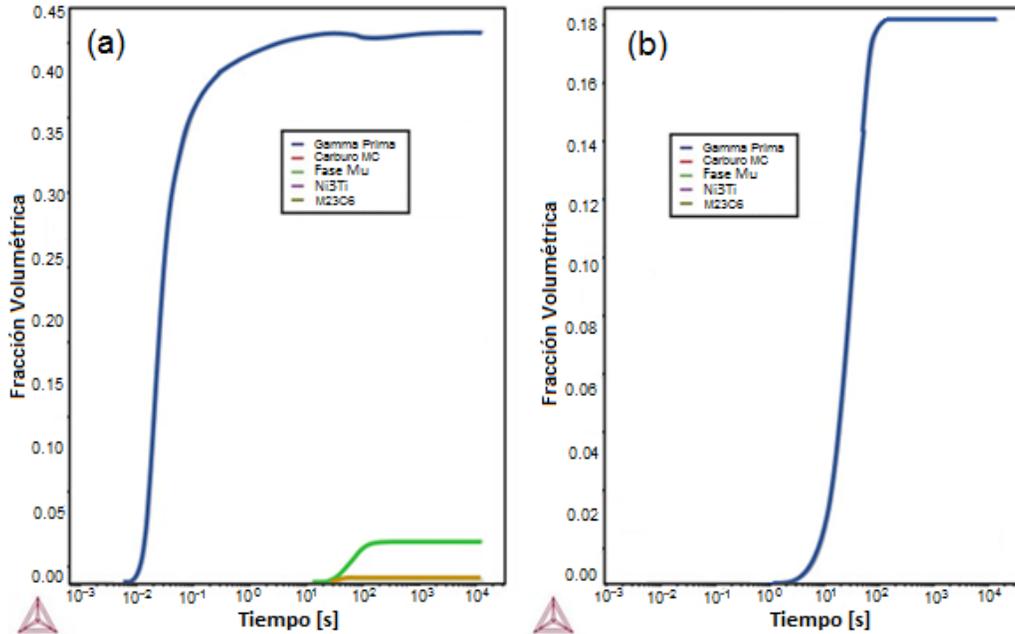


Figura 95. Fracción Volumétrica: (a)  $T= 845^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T= 1080^{\circ}\text{C}$ .

Así, a  $845^{\circ}\text{C}$ , Figura 95(a), se observa, aproximadamente, 0.43 fracción volumen de  $\gamma'$  en un tiempo de 10 segundos. Luego de 100 segundos se tiene la presencia de las fases:  $M_{23}C_6$ ,  $\mu$  y  $\gamma'$  con fracciones volumen inferiores a 0.01 y cercanas a 0.03 y 0.43, respectivamente, mismas que se mantienen constantes para tiempos desde: 10 segundos para el caso de  $\gamma'$ , 30 segundos para el caso de la fase  $M_{23}C_6$ , y de 100 segundos para el caso de la fase  $\mu$ , y, hasta 10000 segundos. La Figura 95(b) muestra la fracción volumen de fases obtenida cuando el material se envejece a una temperatura de  $1080^{\circ}\text{C}$ ; en este caso se tiene solo la presencia de  $\gamma'$ , y, en un tiempo de 10 segundos se observa en una cantidad  $\sim 0.015$ , en fracción volumen, incrementando rápidamente hasta 0.18 en un tiempo de 100 segundos. A esta temperatura su cantidad permanece constante hasta 10000 segundos.

De lo anterior, es claro de manera general que a  $845^{\circ}\text{C}$ :

- $\gamma'$ - su cantidad, en fracción volumen, es relativamente elevada  $\sim 0.43$  y su *tamaño*, considerando su radio promedio simulado es:
  - 3 nm – 10 s
  - 6 nm – 100 s
  - 13 nm – 1000 s
  - 28.5 nm – 10000 s

- $M_{23}C_6$ - su cantidad, en fracción volumen, es muy baja, inferior a 0.01, para tiempos desde 30 y hasta 10000 s. Sin embargo, su tamaño oscila de:
  - 9 nm – 10 s
  - 21 nm - 100 a 1000 s
  - 31 nm – 10000 s
- $\mu$ - semejante al caso anterior su cantidad, en fracción volumen, es baja, inferior a 0.03, para tiempos desde 100 y hasta 10000 s; y, su tamaño oscila de:
  - 2 nm – 10 s
  - 11.7 nm - 100 a 1000 s
  - 15 nm – 10000 s

Y para **1080 °C**:

- $\gamma'$ - aparece solo esta fase desde 10 s, con una cantidad en el material o fracción volumen baja, ~0.015, misma que incrementa en 100 s a ~0.18; y, su *tamaño*, considerando su radio promedio simulado, fue de:
  - 70 nm – 10 s
  - 170 nm – 100 a 1000 s
  - 180 nm – entre 5000 y 10000 s

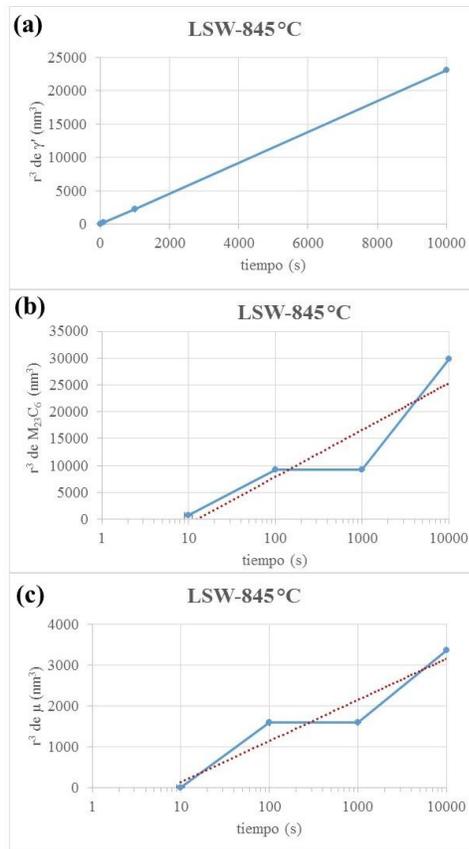
Así, en todos los casos *el tamaño de cada fase aumenta con la temperatura* y resulta lógico esperar que al *aumentar ésta de 845 a 1080 °C disminuya la cantidad en fracción volumen de  $\gamma'$ , por efecto del incremento de su tamaño*. Considerando que la cinética de engrosamiento de este precipitado,  $\gamma'$ , pudiera apegarse a la teoría de engrosamiento controlado por difusión propuesta por *Lifshitz, Slyozov y Wagner*, conocida como teoría *LSW* [x]:

$$(\bar{r})^3 - r_0^3 = kt \quad (68)$$

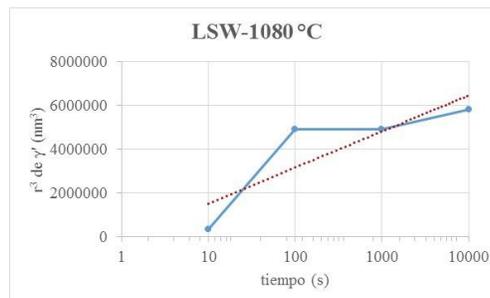
donde:

$k \propto D\gamma X_e$ ,  $r_0$  es el radio promedio en un tiempo  $t=0$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\gamma$  es la energía interfacial y  $X_e$  es la solubilidad en el equilibrio de partículas muy largas; y, sabiendo que  $D$  y  $X_e$  aumentan exponencialmente por efecto de la temperatura es de esperarse que la velocidad de engrosamiento incremente rápidamente cuando la temperatura aumenta. De lo anterior, la Figura 96 muestra que la *fase  $\gamma'$  sigue la teoría de engrosamiento LSW a 845 °C*. No así, para una temperatura de 1080 °C, Figura 97. Es importante mencionar que existen trabajos previos [xxvi] que han evidenciado la importancia de predecir la evolución morfológica de la fase endurecedora  $\gamma'$  en una superaleación base Ni debido a su fuerte efecto sobre las propiedades y comportamiento mecánico del material, lo que enfatiza la importancia de haber realizado el presente estudio. Todos estos trabajos [xxvii] han dejado a la vista de la comunidad científica la dificultad para determinar con exactitud el comportamiento de  $\gamma'$  durante el proceso de engrosamiento -que invariablemente ocurre en el material debido al tratamiento térmico aplicado a éste, o, a la exposición a elevada temperatura y esfuerzos mecánicos durante su vida de servicio- y lógicamente las anomalías y diferencias respecto a que ésta fase no siga la fenomenología establecida en la teoría *LSW*

antes mencionada. Sin embargo, en otro trabajo [xxvii] se determinó -para una superaleación con composición en % peso ,7-11 Co, 8-16 Cr, 3-6 W, 0-4 Mo, 1-3 Re, 4-7 Al, 0-3 Ti, 3-6 Ta y el resto de Ni-, que cuando las partículas de  $\gamma'$  se localizan en regiones interdendríticas se sugiere que su engrosamiento siga un crecimiento controlado por difusión a través del proceso de *engrosamiento o maduración de Ostwald*, no así para las partículas de  $\gamma'$  localizadas en brazos dendríticos. Es de notarse que en este trabajo [xxviii] la morfología de  $\gamma'$  en regiones interdendríticas se observa en su mayoría cuboidal y en brazos dendríticos es más irregular.



**Figura 96.** Simulación con TC-PRISMA del radio promedio,  $r^3$ , contra el tiempo de envejecido a 845°C de: (a)  $\gamma'$ ; (b)  $M_{23}C_6$ ; (c)  $\mu$ .



**Figura 97.** Simulación con TC-PRISMA del radio promedio,  $r^3$ , contra el tiempo de envejecido a 1080 °C de  $\gamma'$ .

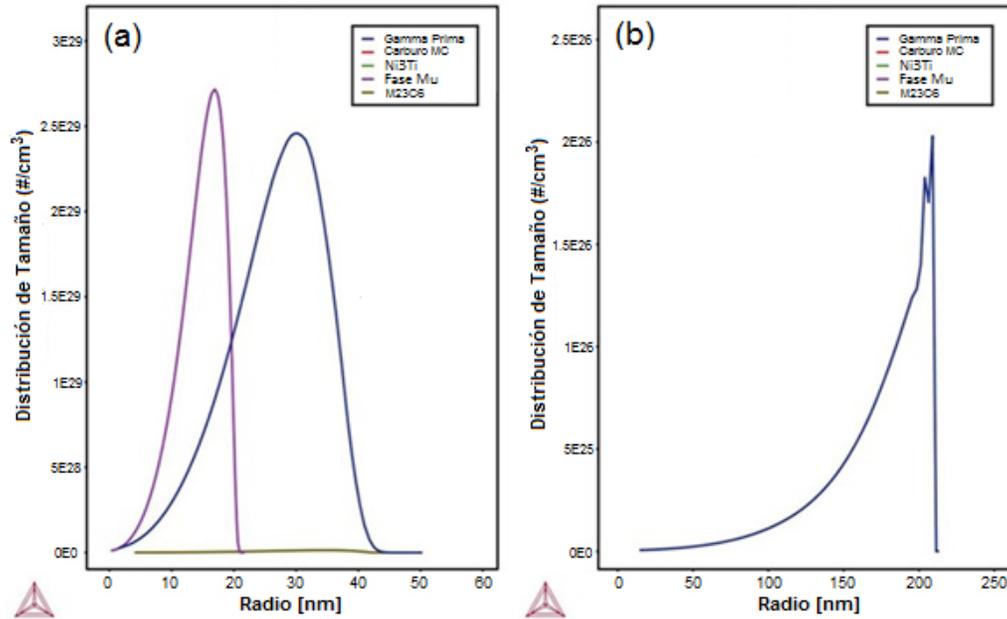
En referencia a la distribución de tamaños de las fases en el IN-792 a 845 y a 1080 °C, Figura 98(a-b), los resultados coinciden con los cálculos predichos antes por TC-PRISMA respecto a que a 845 °C las tres fases  $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$  y  $\mu$  están presentes en el material y a 1080 °C solo se tiene la fase  $\gamma'$ . En la Figura 98(a) es claro un amplio ancho de la distribución de tamaños para la fase  $M_{23}C_6$ , en la parte inferior de la gráfica, aunque no se aprecia la altura de la campana. No obstante, en el caso de  $\gamma'$  se observa casi el mismo ancho de distribución que para  $M_{23}C_6$  pero en este caso la forma de la campana si se aprecia y es asimétrica, más cerrada o estrecha hacia la derecha. Este mismo comportamiento se observa para la fase  $\mu$  en cuyo caso el ancho de su distribución es mucho más estrecho que las dos primeras fases, la campana se ubica más hacia la izquierda de la gráfica y también es asimétrica, más cerrada o estrecha hacia la derecha. Lo anterior, evidentemente coincide con los resultados previos sobre el *valor del radio promedio* y cantidad en *fracción volumen* de las tres fases presentes en el material:  $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$  y  $\mu$ , es decir:

***Para 845 °C:***

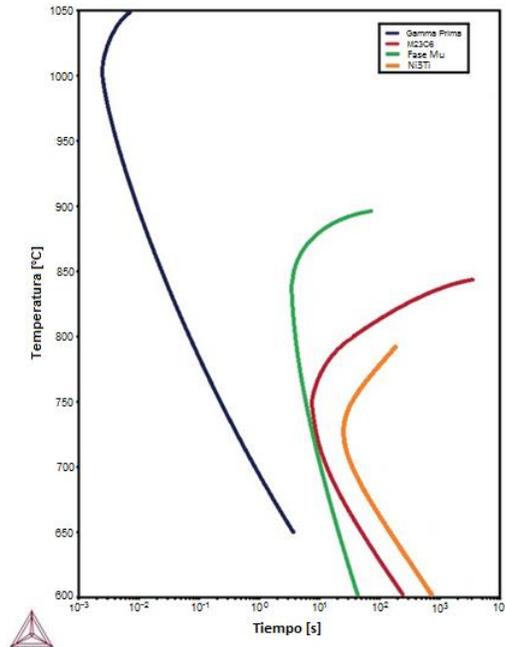
- $\gamma'$ - su cantidad, en fracción volumen, fue elevada  $\sim 0.43$  y su *tamaño*, en radio promedio simulado, osciló entre 3 y 28.5 nm. Es ahora observable, Figura 98(a) que el valor más alto de la campana coincide con un tamaño  $\sim 30$  nm para tiempos de hasta 10000 s. Su forma asimétrica sugiere mayor dispersión de tamaños hacia la izquierda, tamaños inferiores a 30 nm, y menor hacia la derecha, es decir, entre más pequeñas las partículas se sugiere una mayor dispersión de tamaños y entre más grandes su dispersión es menor; lo que coincide con lo reportado en literatura [xxviii] que indica lo siguiente: impulsados por la liberación del exceso de energía interfacial, los precipitados más grandes crecerán a expensas de los más pequeños que se disuelven nuevamente dando lugar a un cambio en la distribución del tamaño del precipitado. Este proceso comúnmente se denomina *engrosamiento o maduración de Ostwald* y *frecuentemente reduce la densidad de número de precipitados* en aleaciones bifásicas durante procesos de envejecimiento, que promueven el endurecimiento del material, o durante la vida de servicio del mismo.
- $M_{23}C_6$ - su cantidad, en fracción volumen fue muy baja, inferior a 0.01, para hasta 10000 s y presentó, como el caso previo, una amplia variación de tamaños oscilando de 9 nm a 31 nm.
- $\mu$ - se presentó en mayor proporción en fracción volumen,  $\sim 0.03$ , que la fase previa y su tamaño osciló mucho menos siendo así de 2 nm a 15 nm para tiempos de hasta 10000 s. Esta estrecha distribución de tamaños es muy clara en la Figura 98(a).

***Para 1080 °C:***

- $\gamma'$ - aparece solo esta fase con una cantidad en fracción volumen menor con respecto a la temperatura de 845 °C,  $\sim 0.18$ ; y, su *tamaño* considerando su radio promedio simulado osciló entre 70 nm y 180 nm hasta 10000 s. Estos valores coinciden con los observados en la Figura 98(b).



**Figura 98.** Distribución de tamaños de las fases  $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$  y  $\mu$ . (a)  $T = 845^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 1080^\circ\text{C}$ .



**Figura 99.** Diagrama TTP simulado por Thermo-Calc para el IN-792

Finalmente, con el uso de TC-PRISMA fue posible obtener el diagrama Tiempo Temperatura Precipitación para el IN-792. El mismo, es de gran importancia práctica (por ejemplo, para establecer metodologías de reparación o de regeneración microestructural de éste tipo de materiales) e interés científico dada la dificultad para determinar la estabilidad de fases en sistemas de superaleaciones, que, como se mencionó a lo largo del presente

estudio, representan un reto debido a la complejidad de lograr disponer de datos termodinámicos y cinéticos que conlleven a predecir el comportamiento microestructural del mismo. En el diagrama es muy claro que al aplicar el ciclo de tratamiento térmico de la Figura 60 las fases precipitadas en el material serán:  $\gamma'$ ,  $M_{23}C_6$  y  $\mu$ , lo que coincidió con las observaciones experimentales del material re-tratado térmicamente como se muestra a continuación.

### 3.5. Caracterización del IN-792 Re-Tratado Térmicamente

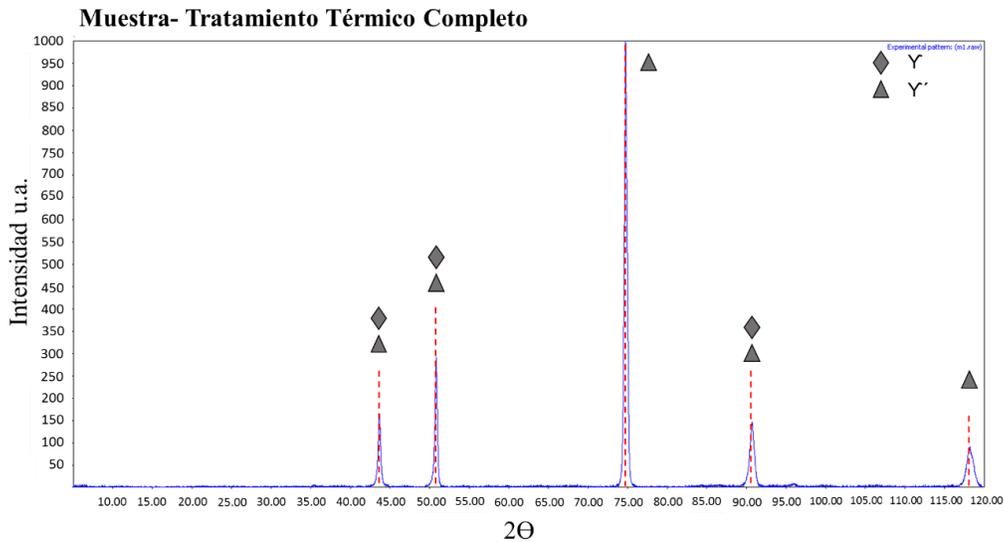
A partir del procedimiento señalado en la Figura 60 de la metodología experimental, se regeneró la estructura interna del IN-792 en la sección N, que con base en [viii] fue la que experimentó la menor cantidad de esfuerzos durante la vida de servicio del álabe (de  $\sim 15$  MPa en la superficie y hasta  $\sim 220$  MPa al interior, en la región más cercana a la misma). Así mismo, esta zona presentó la menor deformación total,  $\sim 0.33-0.48 \mu\text{m}$  [viii].

Con la finalidad de analizar posibles diferencias morfológicas al llevar a cabo el tratamiento térmico mostrado en la Figura 60, se caracterizó el material aplicando el tratamiento térmico en dos etapas: completo o *solubilizado* y *doble envejecido* ( $1120 \text{ }^\circ\text{C} - 1050 \text{ }^\circ\text{C} - 845 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e incompleto o *solubilizado* ( $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

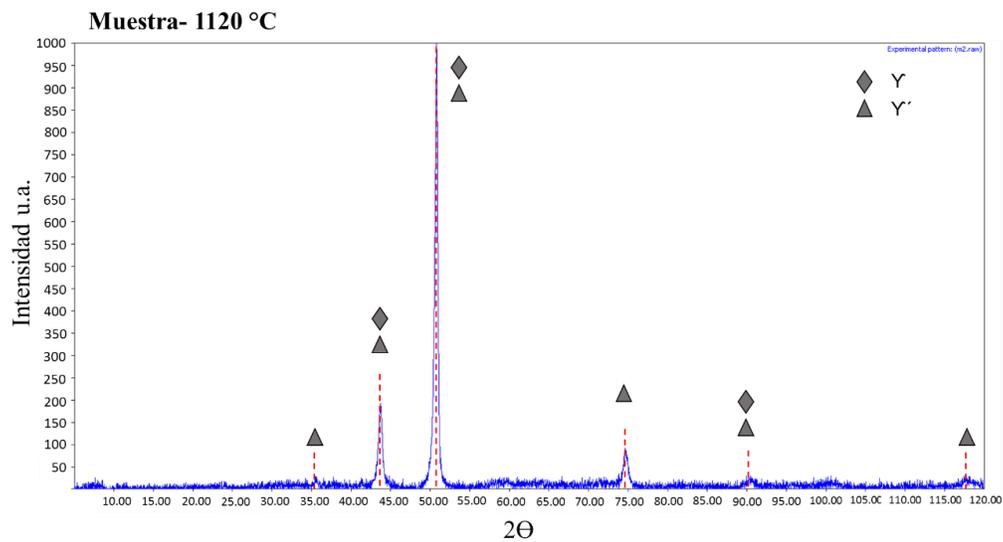
El análisis por Difracción de rayos-X (DR-X) del ciclo de tratamiento térmico *completo* se muestra en la Figura 100. A diferencia del análisis previo en la Figura 87, en la Figura 100 es muy claro que los picos de la fase matriz,  $\gamma$ , y de la fase endurecedora,  $\gamma'$ , se observan mejor definidos y estrechos, lo que *podría sugerir menor cantidad de esfuerzos internos en el material*. También, todos los picos poco intensos observados en la Figura 87 de:  $\gamma'$ ,  $Cr_{23}C_6$  y  $Ni_3Ti$  no aparecen aquí. Lo anterior concuerda con el diagrama tiempo-temperatura-precipitación, Figura 99, dado que a  $845 \text{ }^\circ\text{C}$  no se toca aún la línea de precipitación del carburo tipo  $M_{23}C_6$ , es decir a esa temperatura se pasa muy ligeramente por encima.

Por otra parte, el análisis por DR-X del ciclo de tratamiento térmico incompleto se muestra en la Figura 101. En el mismo es evidente que los picos de la fase matriz,  $\gamma$ , y de la fase endurecedora,  $\gamma'$ , están menos definidos y estrechos con respecto a la Figura 100. Lo anterior podría sugerir: *mayor desacomodo entre la fase matriz  $\gamma$  y la fase  $\gamma'$* ; así como, en referencia a la intensidad, se sabe que los parámetros de red de ambas fases, FCC, son muy similares y por tanto es muy difícil distinguir entre los picos de difracción de una fase y otra (planos similares 110, 200, 220), sin embargo, hay planos de difracción con máximos característicos de gama prima como: 100, 210, etc. [xvii]. También, todos los picos poco intensos de:  $\gamma'$ ,  $Cr_{23}C_6$  y  $Ni_3Ti$ , presentes en la Figura 87, no aparecen en la Figura 101,

demostrando la ocurrencia del solubilizado. Lo anterior, concuerda con el diagrama tiempo-temperatura-precipitación de la Figura 99 y demuestra la precisión del programa utilizado TC-PRISMA.



**Figura 100.** Espectro obtenido por DR-X de la sección N del álabe, aplicando el ciclo de tratamiento térmico de regeneración microestructural completo.



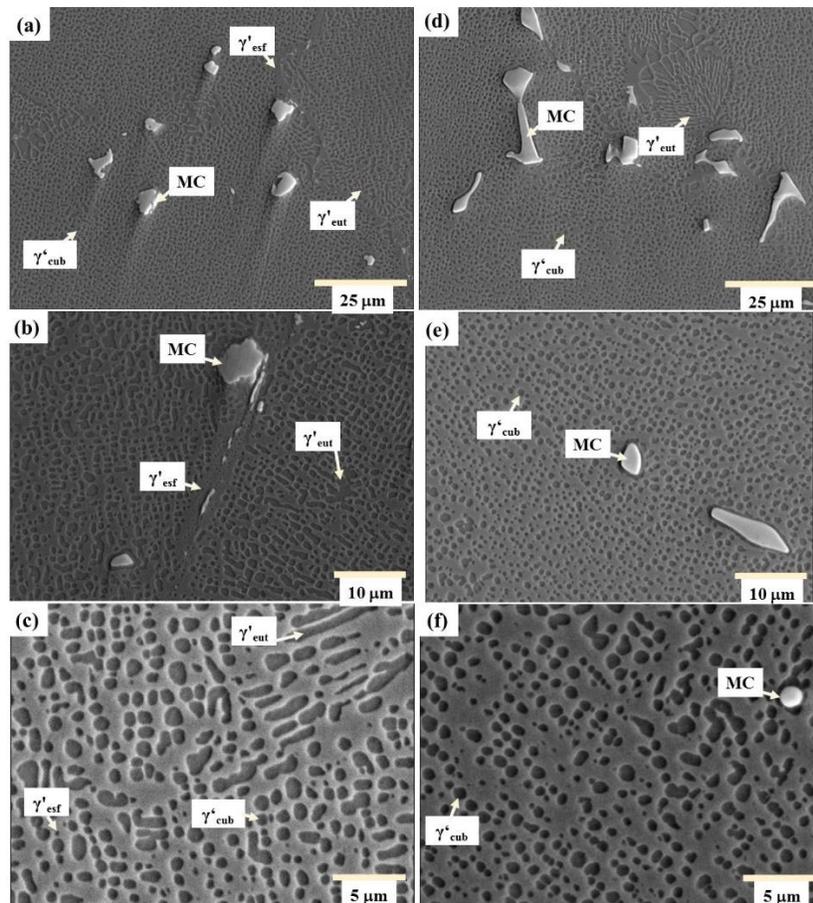
**Figura 101.** Espectro obtenido por DR-X de la sección N del álabe, aplicando incompleto el ciclo de tratamiento térmico de regeneración microestructural.

La Figura 102(a-f) muestra las micrografías obtenidas por MEB del IN-792 re-tratado térmicamente con el ciclo aplicado completo, Figura 102(a-c), e incompleto, Figura 102(d-f). De lo anterior, se distinguen las siguientes diferencias:

**Tabla 8.** Principales diferencias en Tratamientos térmicos

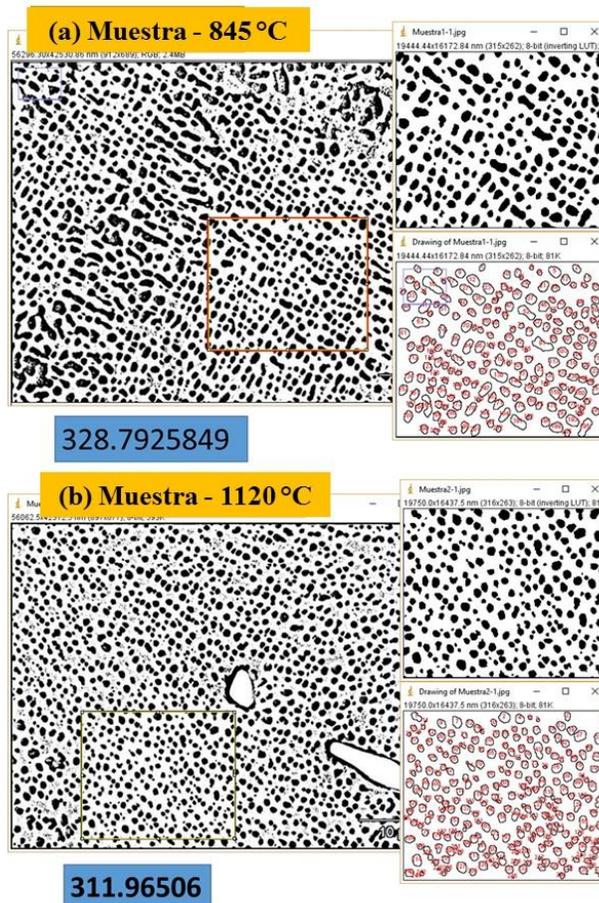
Tratamiento térmico completo	Tratamiento térmico incompleto (1120 °C)
Se observan las tres morfologías antes vistas de $\gamma'$ : esférica o secundaria, cuboidal y eutéctica.	$\gamma'$ se presenta con forma más irregular cuboidal y eutéctica.
Los tamaños de los carburos del tipo MC son $\sim 10 \mu\text{m}$ , su forma es irregular y ensanchada.	Los carburos del tipo MC se observan con mayor dispersión de tamaños, varios superiores $\sim 10 \mu\text{m}$ , su forma es irregular, alargada y algunos de sus bordes se ven lisos.
$\gamma'_{eut}$ se observa con tamaños máximos $\sim 10 \mu\text{m}$ , formas más ensanchadas y poco ramificadas.	$\gamma'_{eut}$ se observa con tamaños máximos superiores a $\sim 10 \mu\text{m}$ , formas ramificadas alargadas y también con morfología gruesa e irregular.
La dispersión de $\gamma'$ , en cualquiera de sus formas, se observa bien distribuida sobre la matriz, $\gamma$ .	La dispersión de $\gamma'$ , en cualquiera de sus formas, no se observa bien distribuida sobre la matriz, $\gamma$ .

Establecidas las diferencias, Tabla 8, se sugiere un mejor comportamiento mecánico en el IN-792 al que se aplicó el tratamiento térmico completo, hasta 845 °C.



**Figura 102.** Micrografías del IN-792 Re-Tratado Térmicamente. (a-c) ciclo completo a 1000, 2000 y 4000 X, respectivamente; (d-f) ciclo incompleto a 1000, 2000 y 4000 X, respectivamente.

Finalmente, en lo que respecta al tamaño promedio de la fase endurecedora,  $\gamma'$ , obtenido con el programa ImageJ, Figura 103, los resultados coinciden con las observaciones previas. En la muestra que se trató con el ciclo de tratamiento térmico completo, el tamaño promedio del radio de  $\gamma'$  fue de  $\sim 329$  nm; y, la muestra que se trató solo hasta  $1120$  °C alcanzó un tamaño promedio de  $\sim 312$  nm. Como se ve en las micrografías de la Figura 102(d-f) hay una menor dispersión de  $\gamma'$  en  $\gamma$  y el tamaño de  $\gamma'$  se aprecia relativamente más pequeño que cuando el tratamiento se lleva hasta  $845$  °C, Figura 102(a-c).



**Figura 103.** Tamaño promedio de partículas  $\gamma'_{cub}$  en la sección N obtenido con el programa "ImageJ". (a) Aplicando el Re-tratamiento térmico completo; (b) Aplicando el Re-tratamiento térmico hasta  $1120$  °C.

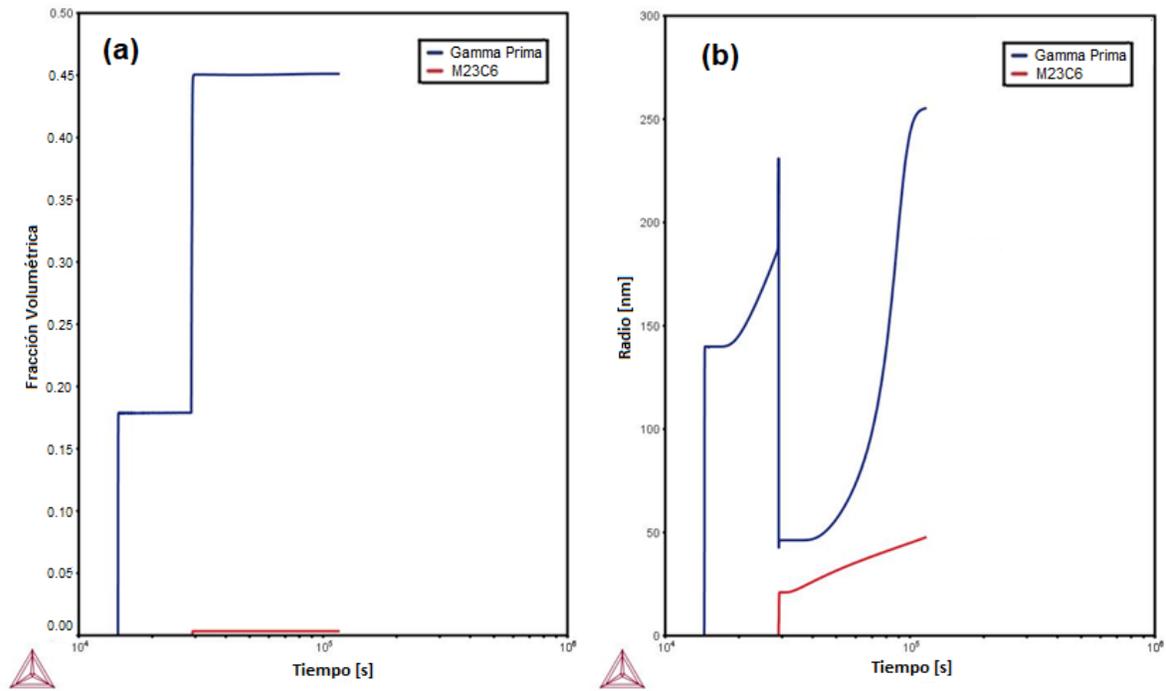
Finalmente, no se omite mencionar que la muestra a la que se aplicó el ciclo de tratamiento térmico completo presentó un valor promedio de dureza de 409.89 HRV y la muestra a la que se aplicó un tratamiento térmico incompleto presentó un valor de dureza promedio de 452 en escala Vickers (HRV). Lo que es congruente con los resultados obtenidos del tamaño promedio de la fase endurecedora  $\gamma'$  mostrado previamente.

### 3.6. Simulación de la precipitación con TC-PRISMA

(con  $\sigma = 0.048$ ; desacomodo diferente entre las fases matriz  $\gamma$  y precipitado  $\gamma'$ )

A continuación, se muestran las gráficas de la fracción volumétrica y radio promedio de la fase endurecedora,  $\gamma'$ , y de los carburos del tipo  $M_{23}C_6$ , Figura 104(a) y Figura 104 (b) respectivamente, cuando se considera en el programa TC-PRISMA un desacomodo diferente entre las fases matriz  $\gamma$  y la fase precipitada  $\gamma'$ ; es decir, un valor diferente de la energía interfacial  $\sigma$ . Lo anterior, dado que se sabe que la exposición de éstos materiales a elevadas temperaturas por tiempos prolongados, como sucede cuando se aplica un tratamiento térmico; modifica el desacomodo entre las redes de las fases matriz,  $\gamma$ , y precipitado,  $\gamma'$ , y por tanto cambia el valor de la energía interfacial  $\sigma$  [xvii]; así, éste análisis se realizó con la finalidad de: por una parte clarificar diferencias en la cantidad, en fracción volumen, de la fase endurecedora precipitada,  $\gamma'$ , y de su tamaño, así como evidenciar la capacidad de TC-PRISMA de predecir éstas diferencias al simular la aplicación de un tratamiento térmico con algún tipo de enfriamiento controlado [xxix].

En la Figura 104 (a) se muestra la fracción volumen del precipitado  $\gamma'$  y del carburo del tipo  $M_{23}C_6$ . Haciendo énfasis en la fase endurecedora, es observable un ligero aumento de su fracción volumen de 0.43, Figura 95(a), a 0.45 en éste caso y a su vez se tiene un mayor tamaño del radio promedio del precipitado, con un máximo en  $\sim 250$  nm, para tiempos de hasta 100,000 s. También, se aprecian diferencias importantes, respecto a la Figura 95, como que ésta fase precipita poco después de los 10,000 s, Figura 104(a-b), además de que el radio promedio de  $\gamma'$  incrementa hasta  $\sim 230$  nm, manteniendo por un periodo de tiempo corto una fracción volumétrica constante,  $\sim 18$  %, sobre la matriz  $\gamma$ . Luego, disminuye el valor de su tamaño promedio hasta 50 nm en un tiempo aproximado de 30,000 s y enseguida incrementa nuevamente el tamaño de su radio promedio hasta el valor máximo mencionado arriba de 250 nm. Lo anterior, sugiere una posible disolución y re-precipitación de la fase endurecedora  $\gamma'$ . Este comportamiento ha sido en otros casos ya reportado. Por ejemplo, en [xxx] se reporta la disolución completa de partículas precipitadas de esta fase con morfología cuboidal después de 2 h de tratamiento de solubilizado en zonas dendríticas e interdendríticas, en cuyo caso mencionan que la microestructura completa consiste de partículas esféricas de  $\gamma'$  (que se sabe tienen un tamaño muy pequeño) y carburos del tipo MC sobre la matriz  $\gamma$ . De lo anterior, los resultados obtenidos usando el programa TC-PRISMA son congruentes y coinciden con similares observaciones experimentales [xxx]. Finalmente, también se observa en la Figura 104(b) la precipitación y crecimiento lento de carburos del tipo  $M_{23}C_6$ , a partir de 30,000 s aproximadamente, hasta con un valor máximo de radio promedio de 50 nm por hasta 100,000 s, en cuyo caso su fracción volumétrica permanece constante.



**Figura 104.** (a) Fracción volumétrica, (b) Radio promedio del precipitado  $\gamma'$  y el carburo  $M_{23}C_6$

## 4. CONCLUSIONES

La caracterización del IN-792 del presente estudio mediante Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido, así como por DR-X, nos permite analizar y demostrar la presencia de la fase matriz gamma, así como la fase precipitada endurecedora gamma prima.

También se evidenció la presencia de diversas fases endurecedoras que precipitan en función a la exposición a alta temperatura durante la vida de servicio del material. Entre éstas, para el IN-792, destacan los carburos del tipo MC, y los del tipo  $M_{23}C_6$ . Se observó que los carburos de la forma MC suelen tener una morfología gruesa, cuboidal, alargada o irregular y los carburos del tipo  $M_{23}C_6$  se encuentran principalmente en los límites de grano, tal como se explica en la literatura para el material sujeto a estudio.

Las fases precipitadas proporcionan propiedades específicas al IN-792. Su tamaño, distribución y morfología tienen un papel muy importante sobre las propiedades mecánicas, siendo la dureza la propiedad analizada en esta investigación. Así, estos precipitados tienen diferentes efectos sobre las características mecánicas del material y suelen cambiar su ocurrencia, por ejemplo, con el incremento de la temperatura y después de cierto tiempo de exposición durante su vida útil. Generalmente, son los comunes causantes de fallas en elementos de ingeniería, motivo por el cual se decide retirar elementos de su operación, como ocurrió con el álabe sujeto a estudio.

El análisis microestructural a mayores aumentos como por MEB-AR, genera una idea más certera en relación a los fenómenos de transformación para precipitados nanométricos. Gracias a este análisis, se descarta la presencia de zonas libres de precipitados y se descubre la presencia de la fase  $\gamma'_{\text{esf}}$ , (primera en formarse durante el proceso de solidificación) con un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Se considera que se encuentra presente en las micrografías debido a que para cambiar su morfología a cuboidal, ésta primero debe crecer hasta un tamaño crítico y posteriormente cambiar su forma.

Es observable la presencia de lo que se considera fenómeno “*Rafting*” en sus primeras etapas. Se aprecia que el número de precipitados de  $\gamma'$  permanece constante y éstos se van apilando aumentando sus dimensiones a lo largo de la dirección normal al esfuerzo externo aplicado. Según la literatura este fenómeno se genera en zonas que sufren deformación, como el caso del álabe en estudio. Sin embargo, se clarificó la necesidad de realizar una caracterización microestructural longitudinal para dar seguimiento a este fenómeno.

Los resultados obtenidos para dureza, el diámetro promedio del precipitado  $\gamma'$  en diferentes micrografías y los resultados obtenidos por caracterización microestructural; demuestran que la zona de media temperatura es la que presenta mayor deformación según se llegó a conclusión en un análisis previo [viii], con las condiciones de vida útil a las que fue sometido. Las tres muestras sujetas a estudio (identificadas por zona de exposición a temperatura), tuvieron resultados diferentes entre sí. Esto demuestra el papel que tiene la temperatura en la estructura interna de un material.

Thermo-Calc es una herramienta práctica y confiable para comprender el cambio microestructural y predecir el comportamiento mecánico de un material, sin la necesidad de hacer preparaciones tardadas. Ofrece una amplia gama de datos termodinámicos, y la oportunidad de conocer el comportamiento que puede tener un material sin la necesidad de si quiera tenerlo físicamente. Es una herramienta poderosa que brinda la oportunidad de tener un panorama del comportamiento de determinado material, muy certero. Se corrobora que la precisión del programa Thermo-Calc para el cálculo de datos termodinámicos, en este caso del IN-792, es sumamente alta. Los diagramas obtenidos mediante simulación coinciden con lo reportado en la literatura, y con los resultados experimentales del presente estudio. Se demuestra que éste programa brinda una opción muy precisa para situaciones en las que se desea diseñar y/o controlar las propiedades mecánicas de los materiales

La caracterización del material sujeto a tratamiento térmico de regeneración microestructural mediante Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido, así como por DR-X, demuestra que la dispersión de  $\gamma'$ , en cualquiera de sus formas, se observa bien distribuida sobre la matriz,  $\gamma$ , lo que podría sugerir menor cantidad de esfuerzos internos en el material. De igual manera, los resultados concuerdan con el diagrama tiempo-temperatura-precipitación obtenido por TC-PRISMA y demuestra la precisión del programa para este fin. No obstante, se encuentra congruencia en los resultados obtenidos de dureza. Esto deja en claro la efectividad del tratamiento térmico aplicado a la muestra sujeta a estudio, cuyo objetivo era regenerar la microestructura.

Se considera oportuno el haber retirado el álabe de su vida útil por mantenimiento preventivo, debido al engrosamiento de la fase  $\gamma'$  que puede fragilizar esta zona. Se demuestra la factibilidad para regenerar el material térmicamente para la liberación de esfuerzos, así como se confirma que Thermo-Calc es una herramienta poderosa y certera para este fin, con respecto a los resultados obtenidos con la ayuda del diagrama de Tiempo-Temperatura-Precipitación.

Se determinó claramente con el análisis microestructural y numérico, que el material sufre cambios internos al ser sometido a altas temperaturas, debido a que se favorecen cambios en la morfología, distribución y tamaño de diversas fases. Estos cambios internos ocurren debido a la exposición a altas temperaturas durante la vida útil del material o bien por medio de la aplicación de un tratamiento térmico.

Tanto los esfuerzos a los que es sometido el material, como la temperatura a la que trabaja durante su vida útil afectan la estructura interna del álabe, y por lo tanto estos factores afectan directamente al valor de dureza soportado por la aleación. Es importante mencionar que al tener conocimiento de estos datos es posible realizar cambios que puedan proveer de procedimiento de reparación para beneficiar componentes estructurales en turbo maquinaria.

## REFERENCIAS

- i [M. Hillert, Phase Equilibria Phase Diagrams and Phase Transformations, (1999) Cambridge Univ. Press ISBN 0-521-56270-8.]
- ii [B. Sundman, B. Jansson and J-O. Andersson, CALPHAD, 9 (1985) 153]
- iii ["Directional coarsening in nickel-base superalloys and its effect on the mechanical properties", T.Tinga y W.A.M.Brekelmans, en: Computational Materials Science 47, pp. 471-481.]
- iv ["Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys", X.Dong & colaboradores, en: ScienceDirect, 28 (11), pp. 1031-1038.]
- v ["Comparative performance of turbine blades used in power generation: Damage vs microstructure and superalloy composition selected for the application", H.M.Tawancy y L.M.Al-Hadhrani, en: Engineering Faillure Análisis, 46, pp. 76-91.]
- vi ["Effects of heat treatments on the microstructure of IN792 alloy", J.Yang y colaboradores, en: Materials Science and Engineering A, 93.]
- vii ["Metallurgical factors affecting the crack growth resistance of a superalloy", J. M. Larson y S. Floreen, en: Metallurgical Transactions A, Volume 8A, January 1977, pp. 51-55]
- viii [Tesis de Maestría en Ingeniería Mecánica: "Caracterización dinámica de un álabe enfriado de la primera etapa de turbina de gas", Oliver Gutiérrez Suárez, Instituto Tecnológico de Pachuca (DEPI), Julio, 2012]
- ix ["Coarsening of ordered intermetallic precipitates with coherency stress", V.Vaithyanathan y L.Q.Chen, en: Acta Materialia Vol. 50 (2002) pp. 4061–4073].]
- x [D. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Second Edition, Chapman and Hall, 1992.]
- xi [Thermo-Calc Software System (Thermodynamic Framework and Data), 2006]
- xii [Tesis de Ingeniería: "Estudio de la precipitación de un acero HK40" A. Ortiz, 2015]
- xiii [Callister William, Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Ed. Reverté, Tercera edición, Barcelona España, 2001.]
- xiv [TC-PRISMA User's Guide and Examples, 2013]
- xv [M.J. Donachie S. J. Donachie, Superalloys: A Technical Guide; Segunda Edición]
- xvi [Donald R Askeland, Ciencia e Ingeniería de los materiales, Tercera Edición]
- xvii [Roger C. Reed, The Superalloys Fundamentals and Applications, Edited by Cambridge University Press, New York, USA (2006)].
- xviii [Handbook: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys Volume 1, ASM International Handbook Committee, 10th Edition Metals Handbook. (1993)]
- xix ["Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas", A. Agüero, en: REVISTA DE METALURGIA, vol 43 (2007) pp. 384-398]
- xx [ASM International, ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt and their Alloys, Edited by J.R. Davis, USA, (2000)]
- xxi [Frank R.N. Nabarro, Metallurgical and Materials Transaction A, Vol. 27A, (1996), pp. 513-530]

- xxii ["Microstructure of Carbides at Grain Boundaries in Nickel Based Superalloys", X.Dong y colaboradores, en: J. Mater. Sci. Technol., Vol. 28, No. 11, (2012), pp. 1031-1038]
- xxiii [T.J. Garosshen, T.D. Tillman and G.P. McCarthy. Effects of B, C and Zr on the Structure and Properties of a P/M Nickel Base Superalloy. Metallurgical Transactions A. Vol. 18A (1987). pp. 69-77]
- xxiv [Blaine Geddes, Hugo Leon y Xiao Huang. Superalloys, Alloying and Performance. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. (2010)]
- xxv [K. Zhao, Y. H. Ma, L. H. Lou y Z. Q. Hu.  $\mu$  Phase in a Nickel Base Directionally Solidified Alloy. Materials Transactions, Vol. 46, No. 1 (2005) pp. 54-58]
- xxvi [V. Vaithyanathan y L.Q. Chen. Coarsening of ordered intermetallic precipitates with coherency stress. Acta Materialia No. 50 (2002) pp. 4061–4073. Ref5-S. Tanga, Z. Zheng y L.K. Ning. Gamma prime coarsening in a nickel base single crystal superalloy. Materials Letters No. 128 (2014) pp. 388–391. Ref6-S. Tang, L.K. Ning, T.Z. Xin, Z. Zheng. Journal of Materials Science & Technology No. 32 (2016) pp. 172–176]
- xxvii [S. Tanga, Z. Zheng y L.K. Ning. Gamma prime coarsening in a nickel base single crystal superalloy. Materials Letters No. 128 (2014) pp. 388–391]
- xxviii [Gernot Kostorz. Phase Transformations in Materials. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, (2001)]
- xxix [Panyawat Wangyao, Nutthida Chuankrerkkul, Sureerat Polsilapa, Ponlit Sopon and Weerasak Homkrajai. Gamma Prime Phase Stability after Long-Term Thermal Exposure in Cast Nickel Based Superalloy, IN-738. Chiang Mai J. Sci. 2009; 36(3). pp. 312-319]
- xxx [R.K. Sidhu, O.A. Ojo, y M.C. Chaturvedi. Microstructural Response of Directionally Solidified Rene 80 Superalloy to Gas-Tungsten Arc Welding. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 40A, (2009) pp. 150-162.