

**CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE W EN LA UNIÓN POR  
BRAZING DE UN INCONEL 725 PARA TURBINA**

**POR**

**ING. LETICIA LORUHAMA RODRÍGUEZ LÓPEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN COMO MAESTRA EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA  
INDUSTRIAL.**

**SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.**

**NOVIEMBRE DE 2014**

**CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ESTUDIO DEL EFECTO DE NANOPARTÍCULAS DE W EN LA UNIÓN POR  
BRAZING DE UN INCONEL 725 PARA TURBINA**

**POR**

**ING. LETICIA LORUHAMA RODRÍGUEZ LÓPEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN COMO MAESTRA EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA  
INDUSTRIAL.**

**SALTILLO, COAHUILA, MÉXICO.**

**NOVIEMBRE DE 2014**

*Mira que te mando que te esfuerces y seas  
valiente; no temas ni desmayes, porque  
Jehová tu Dios estará contigo en  
dondequiera que vayas.*

*Josué 1:9*

A mis padres

Quienes han sido mi ejemplo de  
vida, superación y amor  
incondicional.

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dirección de Transferencia de Tecnología perteneciente a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S. A. de C. V., y en particular a la Gerencia de Desarrollo Humano por la oportunidad y facilidad que me brindaron para concluir satisfactoriamente la Maestría en Tecnología de la Soldadura Industrial.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional unidad Saltillo, y a la Subgerencia de Laboratorios de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales por las facilidades otorgadas en el uso de su infraestructura para llevar a cabo la experimentación de la presente investigación.

De manera particular agradezco al Dr. Héctor Manuel Hernández García su apoyo en la realización de este trabajo, gracias por haberme proporcionado la capacitación y las asesorías invaluable en el conocimiento de los nanomateriales y el proceso de unión brazing. Gracias por la confianza depositada en mí, la paciencia que me tuvo, y por la motivación que me ofreció para terminar éste estudio.

A mis padres Ramiro Rodríguez Emiliano y Leticia López Ruíz, quienes siempre me han alentado y apoyado en mi búsqueda de nuevos conocimientos. A mi hermano y hermana.

Gracias a David Vargas de la Rosa por su comprensión y apoyo, pero sobre todo, por su amor incondicional.

Agradezco infinitamente a Dios por la bendición de la vida y la gracia que me ha dado delante de todas las personas en las que me he apoyado para realizar y culminar este proyecto.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>I</b>
<b>ÍNDICE .....</b>	<b>II</b>
<b>SÍNTESIS.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....</b>	<b>3</b>
1.1 ANTECEDENTES.....	3
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.2.1 <i>Objetivo general</i> .....	5
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	6
1.3 JUSTIFICACIÓN .....	6
1.4 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	8
1.5 DEFINICIÓN DE HIPÓTESIS .....	8
1.6 LÍMITES DE ESTUDIO .....	9
<b>CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>10</b>
2.1 PROCESO DE UNIÓN POR BRAZING .....	10
2.1.1 <i>Definición y principio</i> .....	10
2.1.2 <i>Diseño de la unión</i> .....	12
2.1.3 <i>Metal de aporte y atmósfera protectora</i> .....	14
2.1.4 <i>Métodos de calentamiento</i> .....	18
2.1.5 <i>Unión por formación de fases líquidas transitorias</i> .....	19
2.1.6 <i>Crecimiento de fases en el cordón de soldadura</i> .....	22
2.2 SUPERALEACIONES.....	26
2.2.1 <i>Características generales</i> .....	26
2.2.2 <i>Superalaciones base níquel</i> .....	26
2.2.3 <i>Aleación INCONEL 725</i> .....	35
2.2.4 <i>Mecánica de fractura en superaleaciones base níquel</i> .....	36
2.3 TURBINAS DE GAS.....	40
2.3.1 <i>Principio de funcionamiento</i> .....	41
2.3.2 <i>Fallas presentes en álabes de turbinas de gas</i> .....	42
2.3.3 <i>Reparación de componentes de turbina por brazing</i> .....	44
2.4 NANOMATERIALES .....	45

2.4.1	<i>Generalidades acerca de la nanotecnología</i> .....	45
2.4.2	<i>Métodos de fabricación en nanotecnología</i> .....	46
2.4.3	<i>Aplicaciones de la nanotecnología</i> .....	47
2.4.4	<i>Nanopartículas</i> .....	47
2.4.5	<i>Métodos de caracterización</i> .....	48
2.4.6	<i>Efecto de las nanopartículas de tungsteno (W) sobre la nucleación en una unión por brazing</i> .....	54
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA</b> .....		<b>57</b>
3.1	ETAPA 1: ADQUISICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES, IMPREGNACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y PROCESO DE SOLDADURA .....	57
3.2	ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN DEL CORDÓN DE SOLDADURA Y MEDICIÓN DE MICRODUREZAS ....	59
<b>CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....		<b>60</b>
4.1	ADQUISICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES .....	60
4.1.1	<i>Metal base</i> .....	61
4.1.2	<i>Metal de aporte: pasta para brazing</i> .....	62
4.1.3	<i>Nanopartículas de W</i> .....	63
4.2	EQUIPO DE EXPERIMENTACIÓN .....	64
4.3	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	65
4.3.1	<i>Inspección de la superficie de fractura</i> .....	65
4.3.2	<i>Impregnación de la superficie de fractura con nanopartículas de W</i> .....	66
4.3.3	<i>Proceso brazing y tratamientos térmicos de envejecido</i> .....	66
4.4	CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA DEL CORDÓN DE SOLDADURA MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA .....	68
4.5	MEDICIÓN DE DUREZA EN MUESTRAS UNIDAS POR BRAZING.....	69
<b>CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....		<b>70</b>
5.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE EXPERIMENTACIÓN.....	70
5.1.1	<i>Metal base</i> .....	70
5.1.2	<i>Metal de aporte: Pasta para brazing</i> .....	71
5.1.3	<i>Nanopartículas de W: análisis por MET sin y con dispersión</i> .....	75
5.2	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	77
5.2.1	<i>Inspección de la superficie de fractura</i> .....	77
5.2.2	<i>Impregnación de la superficie de fractura con nanopartículas de W</i> .....	79
5.3	ATD DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA CON IMPREGNACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE W SIN METAL DE APORTE .....	80

5.4 CARACTERIZACIÓN METALGRÁFICA DEL CORDÓN DE SOLDADURA MEDIANTE MICROSCOPÍA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA .....	81
5.4.1 <i>Inspección de la microestructura después del proceso brazing con y sin nanopartículas de W</i> .....	82
5.4.2 <i>Inspección metalográfica de muestras de INCONEL 725 después del tratamiento térmico de envejecimiento en muestras impregnadas con W</i> .....	83
5.5 SIMULACIÓN EN EL PROGRAMA COMPUTACIONAL DICTRA: COEFICIENTES DE DIFUSIÓN Y MOVILIDAD ATÓMICA .....	94
5.5.1 <i>Fundamentos de la solidificación</i> .....	94
5.6 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE MICRODUREZA .....	105
<b>CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO .....</b>	<b>109</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>112</b>
<b>LISTADO DE TABLAS .....</b>	<b>118</b>
<b>LISTADOS DE FIGURAS .....</b>	<b>119</b>
<b>RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO .....</b>	<b>124</b>

# SÍNTESIS

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo para estudiar el efecto de la aplicación de nanopartículas de tungsteno sobre la superficie de las grietas durante la reparación de álabes de turbina base níquel por medio del proceso de unión brazing en horno.

En la actualidad la reparación de componentes de turbinas mediante brazing es una técnica muy utilizada, sin embargo, aunque es uno de los procesos más factible, comúnmente la pieza rehabilitada vuelve a presentar fracturas y agrietamientos en las regiones reparadas.

Debido a la reincidencia de agrietamientos en los álabes de turbinas de gas o vapor para la generación de energía eléctrica, se ha recurrido a mejorar el procedimiento de reparación mediante la aplicación de nanopartículas de W en la superficie de las piezas a reparar con el objetivo de mejorar sus propiedades de mojabilidad y así lograr la reparación de microgrietas que no se conseguían soldar con el método convencional.

A grandes rasgos, el estudio experimental se divide en 2 etapas: 1) adquisición y caracterización de materiales, impregnación de nanopartículas y proceso de soldadura, y 2) caracterización del cordón de soldadura y medición de microdureza.



En la etapa 1, se adquirieron los álabes de INCONEL 725 fracturados durante su correspondiente operación, la pasta para brazing con alto contenido de boro (AWS A5.8 BNi-9) y las nanopartículas de W. Después se caracterizó cada uno de ellos mediante estereoscopio (morfología), microscopio óptico, microscopio electrónico de barrido, microscopio electrónico de transmisión (condición metalográfica), análisis químico y/o análisis térmicos (diferencia y termogravimétrico). Posterior a la caracterización de los materiales se llevó a cabo la impregnación de las nanopartículas sobre la superficie de fractura de los álabes mediante un proceso de dispersión ultrasónica y luego se observó en el microscopio electrónico de barrido para evaluar la colocación correcta de las nanopartículas sobre la mencionada superficie. Finalmente se realizó el proceso de unión brazing y el correspondiente tratamiento térmico de envejecido de las muestras a reparar sin y con aplicación de nanopartículas de W.

La etapa 2 consistió en la evaluación de la microestructura resultante en el cordón de soldadura sin y con aplicación de nanopartículas de W mediante microscopía óptica y electrónica de barrido para finalmente evaluar la influencia de la aplicación de nanopartículas sobre la microdureza del cordón obtenido.

La tesis incluye el análisis de los resultados obtenidos de la experimentación, los cuales dan pauta a continuar con una investigación más amplia y exhaustiva, acerca del efecto que las nanopartículas de W tienen sobre las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los componentes base Ni reparados mediante brazing en horno.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

### 1.1 Antecedentes

En la industria aeronáutica y petroquímica se utilizan máquinas térmicas, como son las turbinas de gas, ya sea como motores a reacción o para la generación de energía eléctrica. Dichas máquinas se componen por diferentes elementos, tales como álabes móviles y fijos, tobera, discos y cámara de combustión. Estos componentes suelen estar fabricados de superaleaciones base Ni, Fe o Co; ya que se encuentran sometidos a condiciones de operación en temperaturas elevadas con esfuerzos y deformaciones severas, además del impacto con partículas y exposición a medios corrosivos durante el servicio.

Por tanto, después de un servicio prolongado, dichos componentes sufren degradación mecánica así como microestructural (p. ej. alargamiento y engrosamiento de la fase  $\gamma'$ , crecimiento del tamaño de grano, formación de microcavidades en los límites de grano, precipitación de carburos y fases frágiles, y agrietamientos). Esta degradación se considera una de las

principales causas del retiro de los componentes importantes de las turbinas de gas.

Debido a que los álabes de las turbinas de gas trabajan a temperaturas que se aproximan al 85% del valor de la temperatura de fusión del metal base, a esfuerzo elevados en ambientes corrosivos y con choque de partículas, se presentan continuamente casos de fractura y/o agrietamiento. Debido al elevado costo de los álabes, en lugar de ser reemplazados suelen ser reparados mediante diversos métodos de soldadura por arco, tales como el proceso de soldadura por arco de metal con gas o de tungsteno con gas (GMAW o GTAW por sus siglas en inglés). Sin embargo, en algunos otros casos se reparan mediante el proceso no convencional de unión denominado brazing. Este último proceso de unión, es muy empleado en la reparación de fracturas y/o agrietamientos de componentes para turbinas base níquel o cobalto. Sin embargo, en periodos largos de servicio, el componente rehabilitado mediante brazing falla nuevamente por la coalescencia y crecimiento de grietas que no fueron eficientemente unidas.

Como se ha mencionado anteriormente los componentes de turbinas de gas son elementos muy costosos como para ser reemplazados después de una fractura durante su ciclo de operación. Por ello, en tiempos recientes se han realizado estudios sobre el tema de rehabilitación y/o reparación de componentes para turbinas industriales con el objetivo de conocer cómo se podrían reducir los costos en el reemplazo de las piezas y así, proponer una metodología de reparación alterna en el ramo de la manufactura avanzada.

En esta línea de investigación referente a la reparación o rehabilitación de álabes de turbinas de gas, se ha observado que existe la presencia de macro y micro-agrietamientos entre la unión del material de aporte y el metal base soldados por el proceso brazing. Dichas fallas se pueden deber a varias razones: a) dificultad de penetración del material de aporte, b) presencia de microporosidades que propician el crecimiento de grietas, c) deficiente limpieza superficial, y d) corrosión a altas temperaturas la cual aumenta la facilidad de

agrietamiento. Retomando la primera razón, surge la necesidad de activar las fuerzas de capilaridad y mojabilidad, con el objeto de que el metal de aporte penetre entre las microgrietas de contornos irregulares.

Por otro lado, los avances en la miniaturización a escalas nanométricas de diferentes materiales para aplicaciones en la ciencia y la tecnología, da la oportunidad de mejorar algunas propiedades (mojabilidad y capilaridad) en una unión llevada a cabo mediante el proceso brazing al poder aplicar nanopartículas. Lo relevante no es sólo el efecto de la escala nanométrica para penetrar en el interior de las microgrietas y/o microporos, sino también la manera en que modifican las propiedades físicas y químicas de los materiales. Esto genera la factibilidad de que las nanopartículas intervengan en los fenómenos de estabilidad química y de equilibrio durante la formación de fases.

Dándole la suficiente importancia a lo anterior, se pueden tomar como referencia algunos estudios que se han realizado sobre el efecto positivo de las nanopartículas de W sobre la microestructura de aceros inoxidables austeníticos AISI 304 (trabajo realizado por Santiago Bautista L.), en donde se observa que la aplicación de la nanotecnología ayuda a promover la mojabilidad e incremento de la capilaridad en el interior de microgrietas en las cuales se dificultaba el flujo de la pasta para brazing. Por tanto, se puede escalar la anterior aplicación a la reparación de componentes de turbinas de gas industriales, tales como álabes base níquel.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo general**

Determinar el efecto sobre la microestructura y dureza de nanopartículas de W aplicadas sobre la superficie de fractura de un componente para turbina de INCONEL 725 reparado mediante brazing en horno de resistencias, esto mediante evaluación metalográfica y de microdureza.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- a) Revisar el estado del arte del proceso brazing, superaleaciones base níquel, uso de nanotecnología. Así como, reparación de componentes para turbina mediante brazing y aplicación de nanopartículas.
- b) Unir muestras de componentes fracturados fabricados de INCONEL 725 mediante el proceso de unión brazing con y sin aplicación de nanopartículas de W.
- c) Llevar a cabo la caracterización metalográfica de las muestras unidas mediante brazing, utilizando microscopía óptica, electrónica de barrido y electrónica de transmisión.
- d) Identificar las fases en el cordón de soldadura en función del tiempo de envejecido, en muestras con y sin nanopartículas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido.
- e) Someter a pruebas de dureza en escala micrométrica mediante un microdurómetro Vickers.
- f) Analizar los resultados obtenidos en la experimentación.
- g) Indicar mediante el análisis de resultados y conclusiones cuál es la aportación tecnológica de la aplicación de nanopartículas de W en la reparación de componentes para turbinas.

### 1.3 Justificación

Actualmente en México existen compañías propias que han desarrollado distintos métodos para la reparación de componentes base níquel con agrietamientos, fractura o desgaste. El uso de dichas aleaciones en componentes de turbinas de gas industriales es debido a que tienen una alta resistencia termomecánica a elevadas temperaturas. En la reparación de estos

componentes se utilizan algunos métodos de soldadura por arco eléctrico (por ejemplo, GTAW) o alternativamente métodos de unión donde no haya fusión del metal base, tal como es el caso del brazing. Sin embargo, a pesar de que ambos procesos garantizan uniones de alta resistencia iguales o superiores al metal base, se forman intermetálicos o estructuras aciculares las cuales afectan la zona soldada disminuyendo sus propiedades mecánicas, tales como dureza, resistencia a la fluencia, y en algunos casos, se aumenta la probabilidad de corrosión de la unión.

Tomando en cuenta lo anterior, cabe decir que se requiere obtener una microestructura homogénea y evitar la formación de fases frágiles que disminuyan las propiedades mecánicas del componente reparado. Por tanto, se propone realizar la reparación de álabes de turbina de gas mediante brazing con aplicación previa de nanopartículas de tungsteno (W) sobre la superficie de fractura de los mismos. La longitud estructural de las nanopartículas de W será del orden de los 100 nm (de acuerdo a la literatura), con esta característica se pretende impregnar las grietas micrométricas. Además, éstas formaran una pequeña película en toda la superficie de la grieta para que no se formen gases dentro de ella y pueda ser mojada totalmente por la pasta de brazing mediante el fenómeno de capilaridad. La aplicación de la nanotecnología traerá como consecuencia que baje el punto de fusión del material base, se modifique la morfología y tamaño de las fases de eutécticos e intermetálicos por aumento de la velocidad de difusión y, por el desplazamiento de las curvas de equilibrio durante la nucleación y crecimiento de fases.

Por tal motivo, con la presente investigación se podrá transferir mayor conocimiento al sector industrial al poder establecer las condiciones y variables en el uso de nanopartículas durante una reparación de componentes de turbinas, tales como: a) métodos de depósito de las nanopartículas en la fractura, b) morfología, tamaño y tipo de nanopartículas, c) visualización y preparación de las grietas, y d) mejora de las propiedades mecánicas de un componente reparado y sometido a trabajo en altas temperatura(500 – 600°C).

## 1.4 Planteamiento del problema

Analizando el proceso brazing utilizado para la reparación de componentes para turbina base níquel, se puede decir que la pasta para brazing tiene falta de penetración en microgrietas debido al tamaño de sus aglomerados (estos llegan a ser de hasta 100  $\mu\text{m}$  de diámetro) lo cual permite que queden microscópicos huecos en el componente reparado.

Por otra parte, durante el proceso difusivo entre la pasta para brazing y el metal base se tiene susceptibilidad a la formación de estructuras eutécticas e intermetálicas, las cuales se sabe disminuyen las propiedades mecánicas del componente reparado. Por tanto, la pieza subsanada vuelve a fallar en un breve tiempo debido a diversos factores, tales como: a) presencia de precipitados y su posterior engrosamiento, b) activación de agrietamiento por efecto del  $\text{H}_2$ , y  $\text{O}_2$ , c) formación de dendritas en el cordón de soldadura, d) presencia de fases fragilizadoras ( $\alpha$  y  $\gamma$ ), y e) posible corrosión.

Además, se debe tomar en cuenta que de acuerdo a la zona en la que opera el componente, la composición química de la aleación base níquel es distinta, por tanto, el tipo de mecanismo de falla así como el tiempo de servicio del componente será diferente, así también la preparación y proceso de unión de los componentes durante la reparación.

## 1.5 Definición de hipótesis

Los componentes para turbinas base INCONEL 725 reparados por brazing con previa aplicación de nanopartículas de W sobre la superficie de fractura, presentarán mejores propiedades mecánicas que los que no tienen aplicación de nanopartículas ya que se mejora la interacción elástica de la unión soldada al disminuirse el tamaño de los eutécticos y homogeneizarse la microestructura final del cordón.

## 1.6 Límites de estudio

En primera instancia, el estudio se limita a componentes base INCONEL 725 reparados por medio del proceso de unión brazing, con pasta compuesta de níquel y alto contenido de boro (AWS A5.8 BNi-9). Si el metal de aporte o metal base fueran distintos, se tendría que modificar el ciclo térmico.

El tamaño del gap de las grietas en el componente fracturado será desde 400 $\mu$ m hasta un máximo de 1mm. Es importante considerar las características de la superficie de fractura, así como del mecanismo de falla. En algunas ocasiones los componentes dañados tienen algún tiempo en almacén y su superficie puede presentar corrosión u oxidación. Se puede presentar macro-segregaciones lo cual ya no permite reparar el componente o bien, puede presentarse corrosión intergranular. Si esto sucediera se tendría que implementar un procedimiento de preparación de superficie de fractura antes de realizar el correspondiente procedimiento de reparación.

Se aplicarán en la superficie de fractura de componentes de INCONEL 725 nanopartículas de W con tamaños que oscilan entre los 80 y 100nm.

El tratamiento previo y/o posterior al proceso brazing se verá limitado por el tipo y cantidad de fases eutécticas y de intermetálicos, ya que son un factor importante que determina estos ciclos térmicos cuando se tiene aplicación de nanopartículas de W.



# **CAPÍTULO 2**

## **ESTADO DEL ARTE**

### **2.1 Proceso de unión por brazing**

#### **2.1.1 Definición y principio**

El proceso de unión brazing es definido por la Sociedad Americana de la Soldadura (AWS por sus siglas en inglés) como un “proceso de soldadura el cual produce la coalescencia de los materiales por calentamiento de los mismos a una temperatura deseable empleando un material de aporte que tiene una temperatura de liquidus por encima de los 450 °C (840 °F) y por debajo de la de solidus del material base. El material de aporte se distribuye entre las superficies estrechamente cercanas de la junta por atracción capilar”. Este proceso de unión toma lugar sólo cuando el material base se calienta a una temperatura deseada. Esta temperatura está basada en la temperatura del material de aporte empleado. La temperatura esta típicamente entre 10 a 38 °C (50 a 100 °F) por encima de la de liquidus del material de aporte. Es importante que el material base alcance la temperatura requerida para fundir éste último sino no se formaran los enlaces metálicos. Los metales de aporte empleados

tienen una temperatura de liquidus por encima de los 450 °C (840 °F) pero por debajo de la temperatura de solidus de los materiales base a ser unidos; este es distribuido por atracción capilar entre las superficies de los metales a unir. Esta atracción capilar puede ser afectada por la limpieza de las superficies de los materiales base. Una limpieza previa y el uso de un fundente, o una atmósfera controlada usada durante el brazing aumentarán la atracción capilar y unión mediante la creación de una superficie limpia y libre de aceite, grasa, suciedad y óxidos.

El brazing es un método versátil de unión de metales y en algunos casos no metales, debido a que tiene la capacidad de unir materiales disímiles, lo cual es una gran ventaja que ofrece este proceso. En las uniones obtenidas por el proceso brazing, si son diseñadas apropiadamente, se obtienen fuertes cohesiones metálicas iguales o mayores que las del metal base. Además, presentan ductilidad, y soportan considerable cantidad de impacto y vibración durante operación. Este tipo de junta rara vez requiere de algún tipo de acabado debido a que son uniones limpias. La unión se puede realizar a temperaturas relativamente bajas, lo cual reduce las posibilidades de deformación, recalentamiento o fusión del material base. El brazing es un proceso económico. El costo por unión se compara favorablemente con otros métodos de unión de metales. Este proceso es tanto manual como automatizado.

El flujo capilar es el principio básico en donde el metal de aporte fundido, moja ambas superficies del ensamble. La unión deberá espaciarse de modo que permita una acción capilar eficiente. La capilaridad es el resultado de la tensión superficial entre el metal base y el metal de aporte, que es promovido por el ángulo de contacto entre ambos. En el flujo del metal de aporte influyen consideraciones dinámicas como viscosidad, presión de vapor, fuerza de gravedad, reacciones de transformación metalúrgicas y fenómenos difusivos entre el metal base y la soldadura (procesos de atracción atómica y difusiva).

(1; 2)

### 2.1.2 Diseño de la unión

Los diseños básicos de unión son a tope y traslape (Figura 2.1). De éstas, la unión a tope es la más sencilla de preparar, pero se ve limitada en su resistencia a los esfuerzos de tensión debido a su reducida área transversal disponible para ser unida. Para calcular el área de unión, en este tipo de junta se considera la sección transversal del metal a unir más delgado. En cambio, en la unión a traslape, el área de unión se aumenta y cambia los esfuerzos de tensión por esfuerzos cortantes, lo cual produce una unión más fuerte. La resistencia en una junta tipo traslape está en función de la longitud de la unión. Con un diseño apropiado de la junta la resistencia puede ser igual o mayor al metal base. Por tanto, en este tipo de unión su área debe ser al menos 3 veces el espesor del material más delgado. Esta regla variará para los materiales de mayor resistencia. El diseño de una buena unión tipo traslape, dependerá de considerar los siguientes criterios: (a) el grado de traslape y (b) la amplitud de la unión. El mejor grado de traslape es de  $3-4t$  ( $t$ = espesor del material más delgado). Sin embargo, en el caso de piezas tubulares, la longitud de traslape debe ser una vez el diámetro del tubo en tuberías de hasta 25.4 mm. (1; 3; 4)

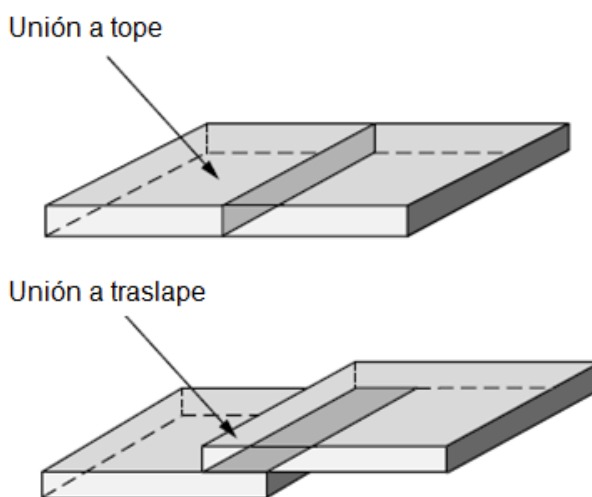


Figura 2.1 Tipos de diseño de unión básicos en soldadura: a tope y traslape. Figura extraída de la referencia (1)

La holgura entre las superficies de unión debe estar entre los 0.05 y 0.127 mm (0.002-0.005 pulgadas) para que fluya correctamente el aporte líquido por acción capilar. En uniones que se llevan a cabo en atmósferas controladas se prefiere tener menor distancia entre las superficies (0 - 0.05 mm). Por tanto, el espacio entre superficies se debe mantener al mínimo para lograr un mejor flujo capilar y una buena unión por brazing.

Por tanto, la holgura tiene un marcado efecto en la resistencia de la junta. Si el espacio es muy pequeño, inhibe la distribución del material de aporte entre las superficies a soldar y si es demasiado ancho disminuye la capilaridad del sistema. Estos efectos reducen la resistencia de la unión, además que el último fenómeno mecánico, no favorece el llenado en la junta, disminuyendo la resistencia a valores propios del material de aporte. Es por tanto fundamental mantener una holgura adecuada y uniforme a lo largo de la unión.

La acción capilar funcionará correctamente sólo cuando las superficies del metal están limpias. Si se contaminan, ya sea con aceite, grasa, óxido, o simplemente tierra, estos contaminantes deben ser eliminados. Si permanecen, formarán una barrera entre la superficie del material base y el metal de aporte. Llevar a cabo la limpieza de las piezas a unir es una acción relativamente sencilla, lo único es que se debe realizar de la manera correcta, es decir, lo primero que se tiene que hacer es eliminar los residuos aceites o grasos de la superficie para posteriormente quitar los óxidos presentes. Por tanto, primero se utilizaran solventes y vapor desengrasantes, o limpieza acuosa. Ya que no se encuentren partículas grasas se procederá a quitar los óxidos presentes y esto puede ser mediante una acción química (solución cáustica) o mecánica (esmerilado, granallado). Una vez limpia la pieza se dejan pasar 48 horas para realizar el proceso brazing y que no exista la posibilidad de re-contaminación.

(1; 4)

Por otro lado, una unión con brazing involucra procesos termodinámicos de transformación y coeficientes de expansión térmica, ya que durante el proceso de solidificación se obtienen cavidades debido a la contracción del material (rechupes / shrinkage cavities). Estos defectos de solidificación disminuyen la resistencia de la unión. El incremento en el volumen del material de aporte aumenta la susceptibilidad de formación de cavidades. Es evidente, que una disminución en la holgura retiene menor volumen de material de aporte. En consecuencia, la cantidad y tamaño de cavidades que se obtendrán serán en menor proporción durante la solidificación. (4)

### **2.1.3 Metal de aporte y atmósfera protectora**

La mayoría de los metales de aporte son aleaciones que funden a través de un rango de temperaturas. Excepto, en materiales de aporte con puntos de fusión eutéctica, ya que tienen una temperatura invariante específica.

Los metales de aporte tal como se definen por la AWS tienen una temperatura superior a 450 °C (840 °F), pero por debajo de la temperatura de solidus del material base. Varias organizaciones tales como AWS, Sociedad de Ingenieros Automotrices, Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos (SAE, ASME por sus siglas en inglés), así como el gobierno federal y la milicia han escrito especificaciones para estandarizar la composición de los metales de aporte. Una de las especificaciones mayormente usada es la AWS A5.8 Especificación para metales de aporte para brazing (Specification for Filler Metals for Brazing and Braze Welding), en esta se puede encontrar información sobre la composición de los diferentes materiales de aporte, tablas referentes a su aplicación de acuerdo al material base a unir y de temperaturas de solidus y liquidus de cada uno de ellos. Por tanto, el metal de aporte será seleccionado dependiendo de la aplicación, compatibilidad con el metal base y su composición química. (1; 4)

A continuación se muestran tablas (Tabla 2.1 y Tabla 2.2) de información sobre composición química y temperaturas de solidus, liquidus y brazing, tomadas de la especificación AWS A5.8.

Tabla 2.1 Composición química para metales de aporte de Ni y Co. (5)

Clasificación AWS	Número UNS	Composición (% e.p.)																Otros elementos		
		Ni	Cr	B	Si	Fe	C	P	S	Al	Ti	Mn	Cu	Zr	W	Co	Mo		Nb	Se
BNI-1	N99600	Resto	13-15	2.75-3.5	4-5	4-5	0.6-0.9	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-1 <sup>a</sup>	N99610	Resto	13-15	2.75-3.5	4-5	4-5	0.06	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-2	N99620	Resto	6-8	2.75-3.5	4-5	2.5-3.5	0.06	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-3	N99630	Resto	-	2.75-3.5	4-5	0.5	0.06	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-4	N99640	Resto	-	1.5-2.2	3-4	1.5	0.06	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-5	N99650	Resto	18.5-19.5	0.03	9.75-10.5	-	0.06	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-5a	N99651	Resto	18.5-19.5	1-1.5	7-7.5	0.5	0.1	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-5b	N99652	Resto	14.5-15.5	1.1-1.6	7-7.5	1	0.06	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	1	-	-	0.005	0.5
BNI-6	N99700	Resto	-	-	-	-	0.06	10-12	0.02	0.05	0.05	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-7	N99710	Resto	13-15	0.02	0.1	0.2	0.06	9.7-10.5	0.02	0.05	0.05	0.04	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-8	N99800	Resto	-	-	6-8	-	0.06	0.02	0.05	0.05	21.5-24.5	4-5	0.05	-	0.1	-	-	-	0.005	0.5
BNI-9	N99612	Resto	13.5-16.5	3.25-4	-	1.5	0.06	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-10	N99622	Resto	10-13	2-3	3-4	2.5-4.5	0.4-0.55	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	15-17	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-11	N99624	Resto	9-11.7	2.2-3.1	3.35-4.25	2.5-4	0.3-0.5	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	11-12.75	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-12	N99720	Resto	24-26	0.02	0.1	0.2	0.06	9-11	0.02	0.05	0.05	-	-	0.05	-	0.1	-	-	0.005	0.5
BNI-13	N99810	Resto	7-9	2.75-3.5	3.8-4.8	0.4	0.06	0.02	0.05	0.05	-	2-3	0.05	-	0.1	1.5-2.5	1.5-2.5	-	0.005	0.5
BCo-1	R39001	16-18	18-20	0.7-0.9	7.5-8.5	1	0.35-0.45	0.02	0.05	0.05	-	-	-	0.05	3.5-4.5	Resto	-	-	0.005	0.5

Tabla 2.2 Rangos de temperaturas de solidus, liquidus y brazing. (5)

Níquel						
Clasificación AWS	Solidus		Liquidus		Brazing	
	°F	°C	°F	°C	°F	°C
BNi-1	1790	977	1900	1038	1950–2200	1066–1204
BNi-1a	1790	977	1970	1077	1970–2200	1077–1204
BNi-2	1780	971	1830	999	1850–2150	1010–1177
BNi-3	1800	982	1900	1038	1850–2150	1010–1177
BNi-4	1800	982	1950	1066	1850–2150	1010–1177
BNi-5	1975	1079	2075	1135	2100–2200	1149–1204
BNi-5a	1931	1065	2111	1150	2100–2200	1149–1204
BNi-5b	1886	1030	2053	1126	2100–2200	1149–1204
BNi-6	1610	877	1610	877	1700–2000	927–1093
BNi-7	1630	888	1630	888	1700–2000	927–1093
BNi-8	1800	982	1850	1010	1850–2000	1010–1093
BNi-9	1930	1055	1930	1055	1950–2200	1066–1204
BNi-10	1780	970	2020	1105	2100–2200	1149–1204
BNi-11	1780	970	2003	1095	2100–2200	1149–1204
BNi-12	1620	880	1740	950	1800–2000	980–1095
BNi-13	1775	970	1980	1080	2000–2150	1095–1175

Los metales de aporte se presentan en diversas formas: alambres, varillas, láminas o tiras, también pueden estar como partes preformadas diseñadas para adaptarse a una configuración de unión particular y finalmente existen en forma polvos y pastas estas últimas consisten en polvos metálicos de aporte mezclados con fundentes fluidos y aglutinantes. Las pastas y polvos son mayormente utilizados cuando el método de unión brazing es en horno.

Para que la acción de capilaridad se lleve a cabo adecuadamente las superficies del metal base deben estar libres de contaminantes tales como aceite, grasa, óxido, sarro, polvo o cualquier tipo de suciedad. La limpieza de las piezas se puede llevar a cabo con agentes químicos o mecánicos.

Una vez ya realizada la limpieza de las piezas, éstas deben permanecer así durante el proceso brazing para promover el mojado y unión del metal de aporte con el metal base. Primordialmente se debe evitar la formación de óxidos tanto en el material base como en el de aporte. Existen dos métodos básicos para la

protección contra la oxidación durante el brazing. El primero es un fundente base mineral, y el segundo método es usando una atmósfera controlada protectora alrededor de las partes a unir.

Los fundentes al igual que los metales de aporte tienen diversas composiciones. Entre los criterios de selección de un fundente están: material base, rango de temperatura, método de calentamiento, concentración del fundente, entre otras. Así como para los aportes, la AWS tiene una especificación referente a los fundentes: AWS 5.31 Especificación para fundentes para brazing (Specification for Fluxes for Brazing and Braze Welding).

Las atmósferas controladas generalmente se emplean para aplicaciones de brazing en horno; sin embargo, también son usadas en los métodos de brazing por inducción, resistencia o infrarrojo. Algunas de las atmósferas disponibles para brazing son: argón, helio, hidrógeno, nitrógeno, combinaciones de H y Ni/Ar, gases combustibles (atmósfera generada exotérmica o endotérmica), y de vacío. AWS cuenta con información sobre qué tipo de atmósfera se puede aplicar dependiendo del material del metal base y aporte empleados (ver Tabla 2.3). Finalmente cabe mencionar que se debe tener cuidado con todas las atmósferas, ya que pueden ser explosivas o provocar asfixia. (1; 5; 6)

Tabla 2.3 Aplicación de atmósferas para brazing. (6)

Atmósfera brazing AWS	Fuente	Máximo punto de rocío de entrada de gas	Composición de atmósfera,				Metal de aporte	Metal base
			%					
			H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>		
10	Vacío	Vacío arriba de 2 torr (266 Pa)	-	-	-	-	BCuP, BAg	Cobre
10A	Vacío	0.5 torr – 2 torr (67 Pa – 266 Pa)	-	-	-	-	BCu, BAg	Aceros bajo carbono y cobre
10B	Vacío	0.001 torr – 0.5 torr (0.133 Pa – 67 Pa)	-	-	-	-	BCu, BAg	Aceros baja aleación y bajo carbono, cobre
10C	Vacío	< 0.001 torr (< 0.133 Pa)	-	-	-	-	BNi, BAu, BAlSi, Aleaciones de Ti	Aceros inoxidables, materiales resistencia a la corrosión y elevadas temperaturas, aluminio, titanio, zirconio y metales refractarios



## 2.1.4 Métodos de calentamiento

Existen diferentes métodos para la aplicación del calor necesario en la fundición del metal de aporte para que éste pueda fluir en el metal base a unir.

La AWS hace una clasificación referente a los diferentes métodos de brazing, esta clasificación se puede apreciar en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Clasificación del proceso de unión brazing. (6)

	Fuente de energía	Fuente de calor	Carga mecánica	Protección	Método de aplicación de calor	
<b>Brazing</b>	Eléctrica	Arco	-	Fundente	Arco con carbono doble	
				Gas	Arco con carbono doble	
		Resistencia	Presión	Fundente	Resistencia	
		Conducción	-	Fundente	Inmersión	
					Bloques	
					Flujo	
		Inducción	-	Fundente	Gas	Inducción
					Fundente	Inducción
					Vacío	Inducción
					Presión	Gas
		Química	Radiación	-	Fundente	Horno
						Infrarrojo
	Vacío				Horno	
					Infrarrojo	
	Presión		Gas	Difusión		
			Vacío	Difusión		
	Flama		-	Fundente	Soplete	
	Radiación		-	Fundente	Horno	
		Gas			Horno	
	Conducción	-	Fundente	Bloques		
				Flujo		

El brazing con antorcha (oxiacetilénico), por inducción, resistencia, inmersión y por horno son los métodos más comunes. En particular el proceso brazing en horno es comúnmente utilizado en la producción de grandes volúmenes de piezas o de múltiples ensambles. Este proceso consiste en transferir el calor a las piezas mediante la convección por el aire o atmósfera protectora, o por radiación en el caso de tener un horno al vacío. El calor es generado por un gas combustible o por elementos de resistencia eléctrica. Los tipos de hornos mayormente empleados son: por lotes, continuos y semi-continuos de campana, de retorta o campana, y de vacío.

Los hornos ofrecen 2 importantes ventajas a este proceso (1; 6):

- 1) Utiliza atmosferas protectoras con gases de alta pureza o vacío.
- 2) Proporciona la capacidad de controlar y grabar cada etapa de los ciclos de calentamiento y enfriamiento mediante instrumentación computarizada (Repetitividad del ciclo brazing), lo cual permite gran producción de alta calidad y reducción de costos.

## **2.1.5 Unión por formación de fases líquidas transitorias**

### **2.1.5.1 Descripción general**

La unión por fase líquida transitoria es un proceso de unión relativamente nuevo que une a materiales con una capa intermedia. El mecanismo de este fenómeno físico-químico es el siguiente: la capa intermedia se funde y sus elementos (constituyentes de la capa intermedia) difunden hacia los materiales base causando solidificación isotérmica. Después de esto se mantienen las piezas a la temperatura de brazing para hacer homogénea la microestructura de la junta lo cual provocará que ésta sea lo más parecida a la del metal base.

El resultado de este proceso es un enlace que tiene un punto de fusión superior a la temperatura de unión. Este método de unión tiene muchas

aplicaciones, especialmente en la unión y reparación de componentes de superaleación base Ni ya que produce uniones cercanas a lo ideal.

Los materiales de aporte para brazing utilizados en la unión de superaleaciones de Ni contienen elementos depresores del punto de fusión, tales como el boro y silicio. Estos elementos tienen la cualidad de formar compuestos intermetálicos con el Ni y Cr los cuales son extremadamente duros y frágiles, haciéndolos perjudiciales para la unión.

No obstante, se previene la formación de fases dañinas con la presencia de fases líquidas transitorias (TLP por sus siglas en inglés). Estas permiten que el boro y silicio tengan mayor solubilidad hacia el metal base reduciéndose así las estructuras eutécticas en la interfase de unión.

Particularmente el boro tiene una alta difusión en el metal de aporte y cuando el sistema alcanza la línea solidus durante el período de mantenimiento del brazing, evitando así la formación de fases eutécticas. (7; 8; 9; 10)

#### **2.1.5.2 Formación de la fase líquida transitoria**

Entonces de acuerdo a la literatura (9) se puede considerar que la formación de la TLP se da en cuatro etapas:

- 1) Fusión de la capa intermedia
- 2) Disolución del metal de aporte hacia los metales base (equilibrio de la interface sólido/líquido)
- 3) Solidificación isotérmica
- 4) Homogeneización del sistema microestructural.

En presencia de una TLP, regularmente compuesta por una mezcla de dos polvos: un componente mayoritario y un aditivo minoritario. Al calentar la mezcla, el aditivo se funde o reacciona con una pequeña parte del componente mayoritario formando un líquido eutéctico.

Sin embargo, aunque exista la presencia de una fase líquida viscosa entre las partículas la estructura no colapsa, esto debido a que el volumen de la fase líquida no es lo suficientemente grande. Las tensiones de capilaridad relativamente altas por la presencia de una fase líquida, mantienen a las partículas sólidas juntas. La viscosidad efectiva del sistema es, sin embargo, mucho más baja que la de un sistema similar sin presencia de fase líquida.

Un buen mojado de las partículas sólidas por la fase líquida es una exigencia fundamental para la unión en presencia de una TLP. Generalmente, los líquidos con una tensión superficial baja fácilmente mojan a la mayor parte de los sólidos, dando un ángulo de contacto bajo. Los líquidos con una tensión superficial alta muestran un mojado pobre con un ángulo de contacto grande (Figura 2.2). A nivel molecular, si la cohesión entre las moléculas líquidas es mayor que la adherencia entre la fase líquida y sólida, el líquido no mojará al sólido. (11)

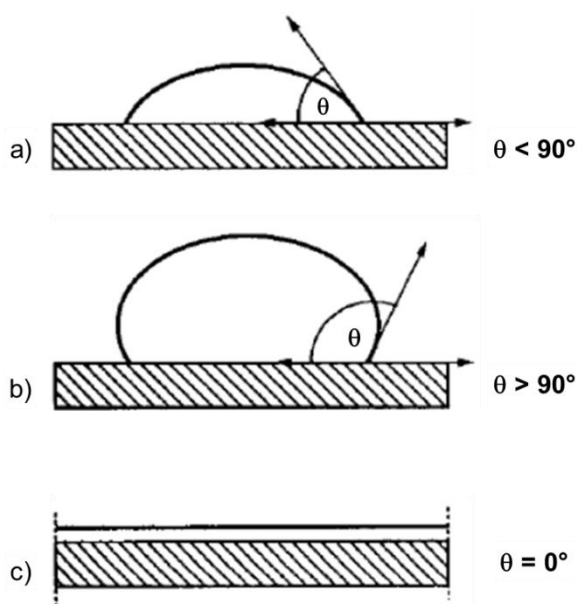


Figura 2.2 Esquema representativo de la humectabilidad entre un sólido y una fase líquida: a) Buena humectabilidad, b) Baja humectabilidad y c) Completamente humectado. Figura extraída de la referencia (11)

### 2.1.6 Crecimiento de fases en el cordón de soldadura

Reportes en la literatura (12) establecen el mecanismo de crecimiento de fases eutécticas en presencia de silicio y una aleación base Ni-Cr. Estas dependen de las siguientes características:

- 1) Composición química del material soldado
- 2) Nucleación y crecimiento de fases en el cordón de soldadura que se producen isotérmicamente
- 3) La solidificación durante el enfriamiento.

Una explicación sobre la solidificación eutéctica se resume en la Figura 2.3. Y ésta puede explicar que la incorporación de nanopartículas modifica la microestructura final del cordón de soldadura. Sin embargo, depende de las velocidades de calentamiento y enfriamiento, temperatura de unión y tiempo de permanencia de la pieza a unir.

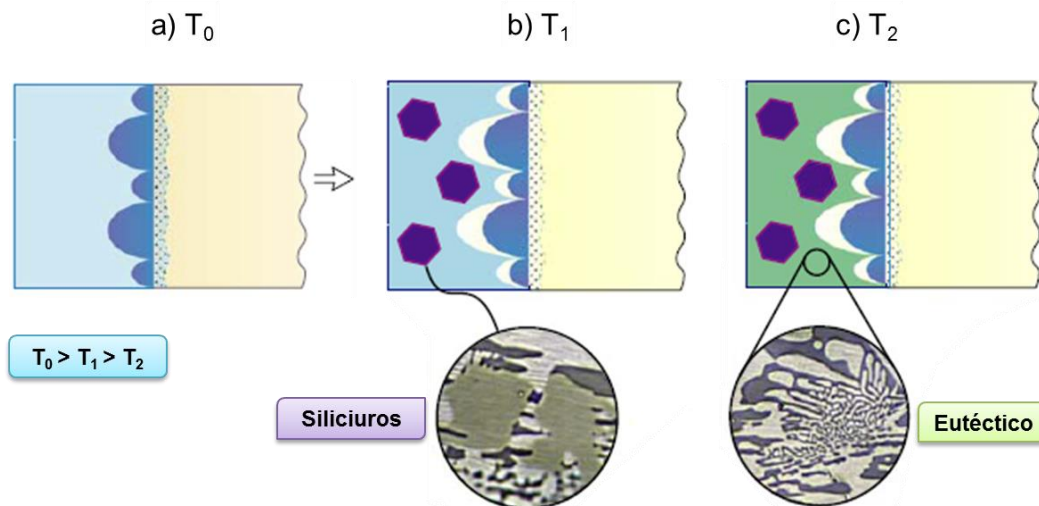


Figura 2.3 Esquema de secuencia de solidificación: a) Indica que a una temperatura  $T_0$  se da una transformación isotérmica, b) se aprecia que a una  $T_1$  comienza la solidificación primaria y nucleación de siliciuros y c) a  $T_2$  se observa el comienzo de la solidificación de la fase eutéctica. Figura extraída de la referencia (12)

Por otro lado, cabe mencionar que las aleaciones que tienen contenidos importantes de Cr son altamente susceptibles a producir agrietamiento en la zona afectada por el calor durante un proceso de soldadura por arco, esto de acuerdo con lo que menciona la literatura (13) y se puede apreciar en la Figura 2.4.

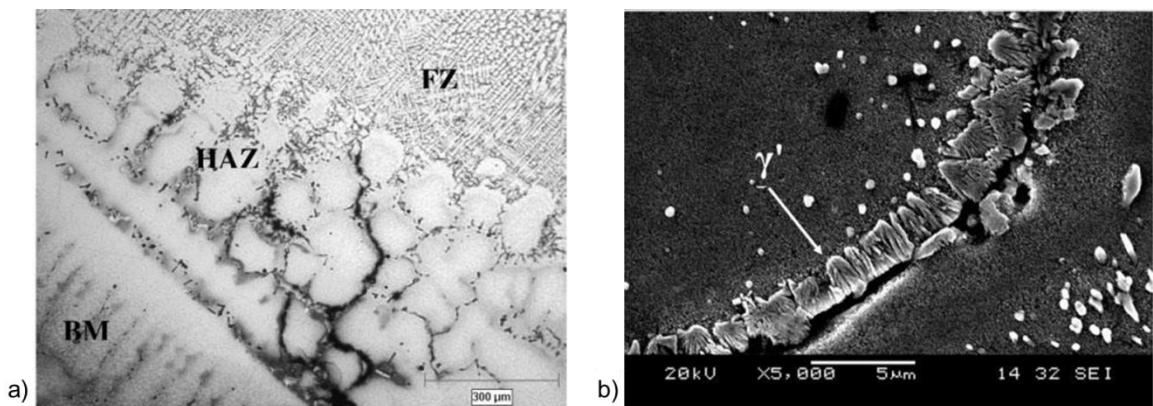


Figura 2.4 Imágenes de electrones secundarios: a) Microgrietas en la zona afectada por el calor (HAZ, heat affected zone) localizada entre el metal base (B M, base metal) y la zona de fusión (FZ, fusión zone) y, b) Engrosamiento y precipitación en la grieta. Figura extraída de la referencia (13)

Reportes en la literatura (14), muestran que las microgrietas en los álabes se forman de manera intergranular debido a la licuación por tratamiento térmico en el límite de grano (Figura 2.5).

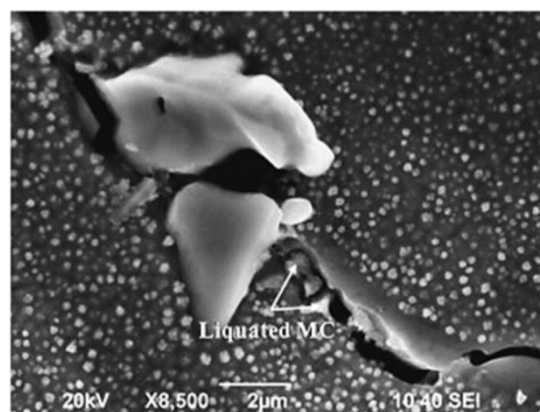


Figura 2.5 Imagen de electrones secundarios de una micro-grieta intergranular. Figura extraída de la referencia (14)

Por tanto se puede decir que es factible usar nanotecnología para mejorar las propiedades mecánicas en el cordón de unión. Bajo este esquema, las nanopartículas crean superficies susceptibles de interactuar con sustratos inorgánicos (Figura 2.6). Energías almacenadas en los defectos lineales, de área y volumen a escala nanométrica propician la nucleación y crecimiento de fases sólidas. Obviamente, variables como: temperatura, tiempo, dispersión de las nanopartículas, entre otras tienen efecto sobre las características microestructurales (15).

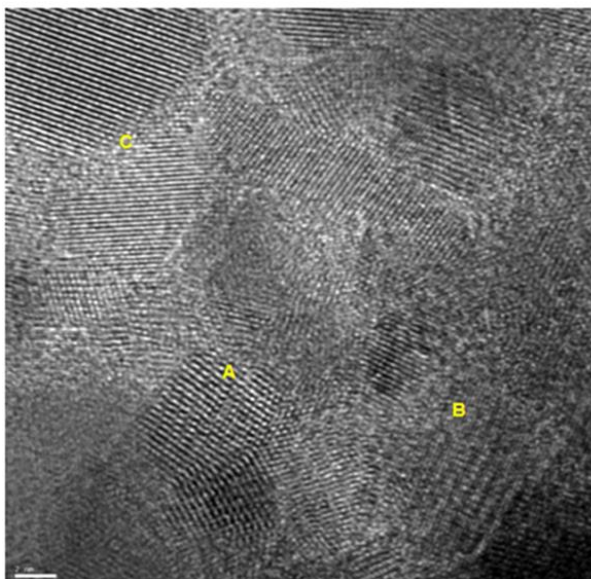


Figura 2.6 Imagen de microscopía electrónica de transmisión, muestra dominios de nanopartículas de Si depositadas sobre un sustrato metálico (AISI 304). A: Límite de ángulo bajo, B: Huecos estructurales y C: Límite entre nanofases de diferente orientación. Técnica de deposición por spray pirolisis. Figura adoptada de la referencia (15)

La factibilidad del empleo de las nanopartículas para estudiar el efecto sobre la microestructura se basa en resultados preliminares realizados en COMIMSA (15; 16). La Figura 2. 7 muestra imágenes de microscopía óptica de la zona de fusión de un acero inoxidable unido por brazing. En la imagen del inciso (a) se

aprecian morfologías aciculares en el borde de fases obtenidas durante la solidificación isotérmica. En este experimento la zona de fractura no contiene nanopartículas. En contraste, en la zona de fusión con nanopartículas de W (inciso b), se observa la modificación de la microestructura de morfología acicular a arborescente (16). Obviamente, se requiere identificar y estudiar la composición química de las fases y evaluar la microdureza.

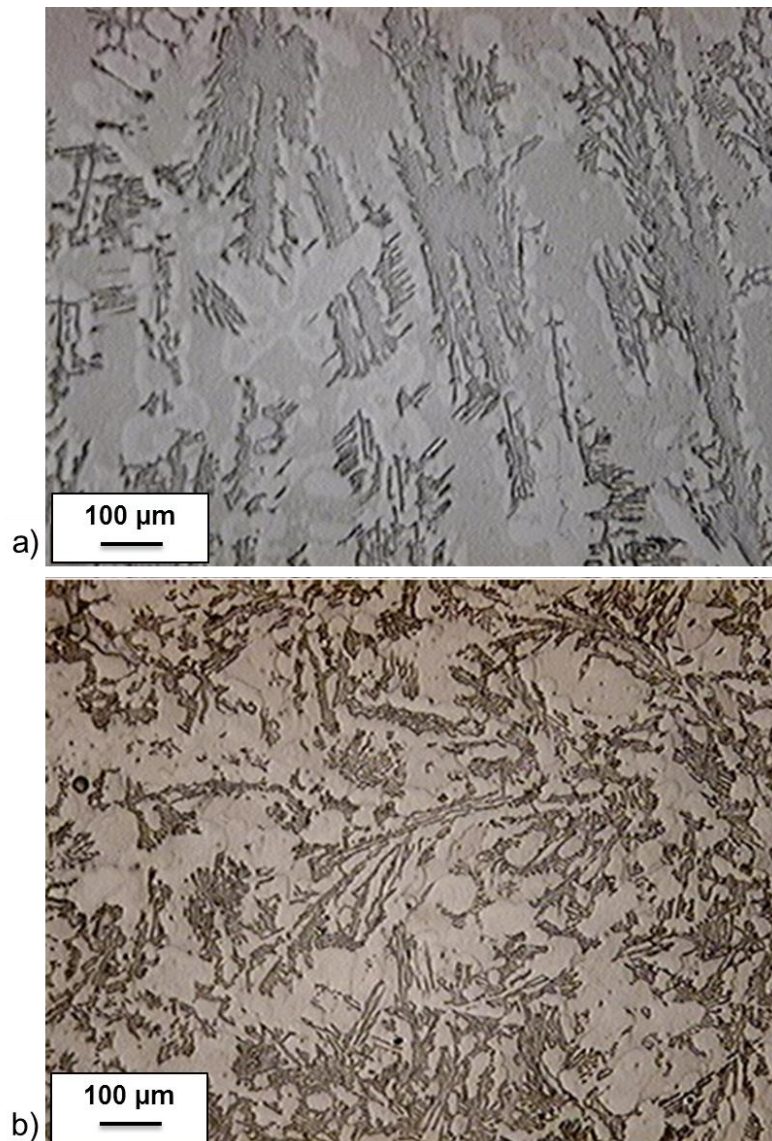


Figura 2. 7 Imágenes por microscopía óptica del cordón de soldadura de muestras de acero inoxidable unidas por brazing a 1200 °C por 60 min: a) Sin nanopartículas y b) Con nanopartículas de W. Figura extraída de la referencia (16)



## **2.2 Superaleaciones**

### **2.2.1 Características generales**

Las superaleaciones son aquellas base níquel, hierro-níquel y cobalto, estas contienen grandes cantidades de elementos de aleación. Contemplan un rango amplio de materiales de alto rendimiento, los cuales usualmente combinan alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas, fenómeno denominado termofluencia (1000 °C) y, además suelen tener buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, estas propiedades se obtienen a pesar de que las temperaturas de fusión de las aleaciones son aproximadamente iguales que en los aceros.

Las superaleaciones son materiales que tienen excelente resistencia y estabilidad de su superficie a temperaturas de hasta el 85% de sus puntos de fusión. Para lograr que se presenten estas propiedades es necesario que los elementos de aleación produzcan una microestructura fuerte y estable a dichas temperaturas, para ello generalmente se emplean los endurecimientos por solución sólida, por dispersión y por precipitación.

Las superaleaciones son utilizadas en turbinas de gas, plantas de conversión de carbono, industrias de procesos químicos y para otras aplicaciones específicas que requieren resistencia a la corrosión y/o al calor. El moderno motor de las aeronaves (avión) de alto rendimiento no podría funcionar sin los importantes avances alcanzados en el desarrollo de superaleaciones en los últimos 50 años. (17; 18)

### **2.2.2 Superaleaciones base níquel**

Las superaleaciones base níquel son aleaciones complejas, en cuanto a la composición química y proceso de manufactura. Sin embargo, se emplean

mayormente en la fabricación de partes que se encuentran expuestas a altas temperaturas.

Estas superaleaciones tienen microestructuras que constan de una matriz austenítica ( $\gamma$ ) cubica centrada en las caras (CCC) con intermetálicos CCC dispersos como precipitados coherentes de  $Ni_3(Al, Ti)$ , carburos, boruros y otras fases distribuidas a través de la matriz y a lo largo de los límites de grano. Generalmente contienen más de 10 elementos de aleación dentro de los cuales están: C, B, Zr, Hf, Co, Cr, Al, Ti, V, Mo, W, Nb, Ta, Re. En la Tabla 2.5 se puede apreciar el impacto que tiene sobre las aleaciones de Ni los diferentes elementos de aleación. (18)

Tabla 2.5 Papel que desempeñan los elementos en las superaleaciones base níquel. (18)

<b>Efecto</b>	<b>Elementos de aleación</b>
Fortalecedores en solución-sólida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
Tipo MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb
Tipo $M_7C_3$	Cr
Tipo $M_{23}C_6$	Cr, Mo, W
Tipo $M_6C$	Mo, W
Tipo M(CN)	C, N
Formas $\gamma'$ $Ni_3(Al, Ti)$	Al, Ti
Aumenta la temperatura de solubilizado de $\gamma'$	Co
Intermetálicos y/o precipitados de endurecimiento	Al, Ti, Nb
Formas $\gamma''$ ( $Ni_3Nb$ )	Nb
Resistencia a la oxidación	Al, Cr
Mejora la resistencia a la corrosión en caliente	La, Th
Resistencia a la sulfuración	Cr
Aumenta la ductilidad a la ruptura	B (boruros), Zr
Causa segregación en el límite de grano	B, C, Zr

### 2.2.2.1 Microestructura

Las fases principales que pueden estar presentes en las superaleaciones base níquel son (18):

- a) Matriz gamma ( $\gamma$ ), fase no magnética base níquel de estructura cristalina CCC, que generalmente contiene un alto porcentaje de elementos en solución sólida tales como Co, Fe, Cr, Mo y W. Todas las aleaciones base níquel contienen esta fase como matriz.
- b) Gama prima ( $\gamma'$ ), en la que se añade Al y Ti en cantidades necesarias para precipitar  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ , Ti) estructura cristalina CCC, que precipita coherentemente con la matriz de gamma austenítica. Otros elementos, como Nb, Ta y Cr, también entran en  $\gamma'$ . Esta fase es necesaria para la resistencia a la fluencia y esfuerzos a altas temperaturas.
- c) Gama doble prima ( $\gamma''$ ), Ni y Nb se combinan en presencia de Fe para formar  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  tetragonal centrada en el cuerpo (TC), la cual es coherente con la matriz gama. Esta fase proporciona alta resistencia en bajas e intermedias temperaturas, sin embargo, es inestable a temperaturas mayores a los 650 °C (1200 °F). Este precipitado se encuentra generalmente en las aleaciones hierro-níquel.
- d) Límite de grano  $\gamma'$ , es una película de  $\gamma'$  a lo largo de los límites de grano en las aleaciones más fuertes, producida por tratamientos térmicos y la exposición al calor durante el servicio. Esta película se cree que mejora las propiedades de ruptura.
- e) Carburos, en los cuales el carbono es añadido en cantidades de aproximadamente 0.02 a 0.2%e.p. combinado con elementos reactivos, tales como Ta, Ti, Hf y Nb, para formar carburos metálicos (MC). Durante el tratamiento térmico y de servicio, estos carburos MC tienden a

descomponerse y generar otros carburos, tales como el  $M_{23}C_6$  y / o  $M_6C$ , que tienden a formarse en los límites de grano.

- f) Boruros, una relativamente baja densidad de partículas de boruros se forma cuando se segrega el boro a los límites de grano.
- g) Tipos de fases topológicas de empaquetamiento cerrado (TCP), son similares a placas o fases aciculares como  $\sigma$ ,  $\mu$ , y Laves que se pueden formar por algunas composiciones y bajo ciertas condiciones. Estos causan disminución de la resistencia a la rotura y ductilidad. La posibilidad de su presencia aumenta conforme la segregación de soluto del lingote aumenta.

Como se puede observar los solutos esenciales en las superaleaciones base níquel, tales como el Al y Ti, generan una microestructura en equilibrio de dos fases principales: gama y gama prima. Se puede decir que la fase  $\gamma'$  es responsable de la resistencia del material a elevadas temperaturas y su alta resistencia a la deformación. La cantidad de  $\gamma'$  presente depende de la composición química y de la temperatura, tal como se ilustra a continuación en los fragmentos de diagramas ternarios de la Figura 2.8.

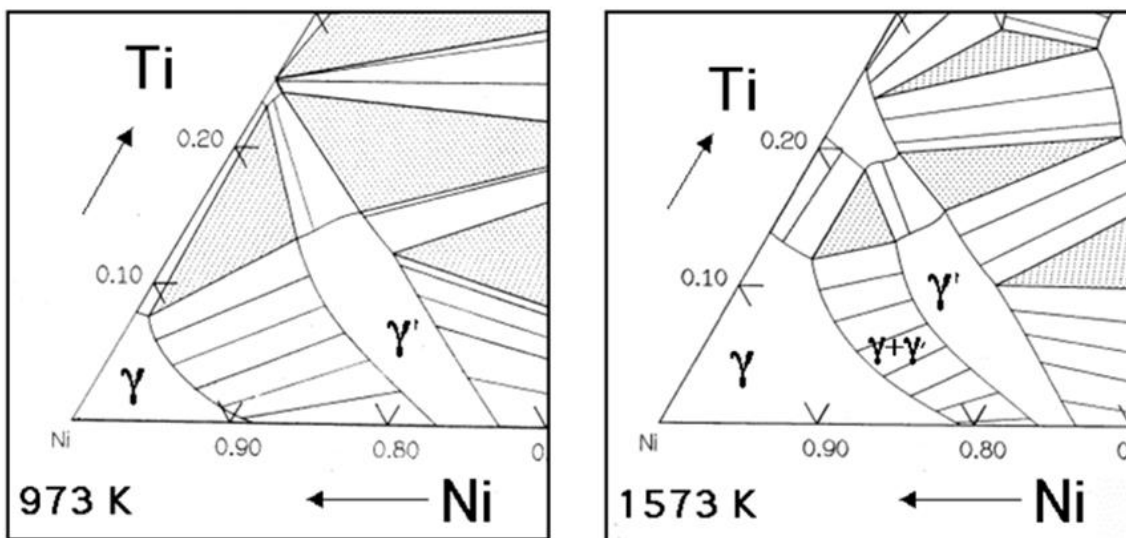


Figura 2.8 Segmentos de diagramas ternarios Ni-Al-Ti. Figura extraída de la referencia (19)

En los diagramas ternarios de la Figura 2.8 se muestran los dominios de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$ . Interpretando estos diagramas se llega a la conclusión que para una composición química dada, la fracción de  $\gamma'$  disminuye con el incremento en la temperatura. Este fenómeno de solución se usa con el objeto de disolver la fase  $\gamma'$  a una suficiente alta temperatura (tratamiento de solubilizado) seguido por un envejecimiento a una temperatura baja con la finalidad de generar una dispersión fina y uniforme de los precipitados.

### 2.2.2.2 Tratamientos térmicos y propiedades mecánicas

La optimización de las propiedades en las superaleaciones base níquel se logra cuando después de un tratamiento de solución son tratadas térmicamente a dos diferentes temperaturas en el campo de fases  $\gamma/\gamma'$ . El tratamiento térmico a más alta temperatura conduce a una precipitación de partículas gruesas de  $\gamma'$ . El segundo tratamiento térmico de menor temperatura fomenta una precipitación adicional (esto de acuerdo al diagrama de fases). Esta última precipitación conduce a una fina dispersión secundaria de fase  $\gamma'$ . El resultado es una distribución de dos modos de  $\gamma'$  como es ilustrado en la Figura 2.9. (19)

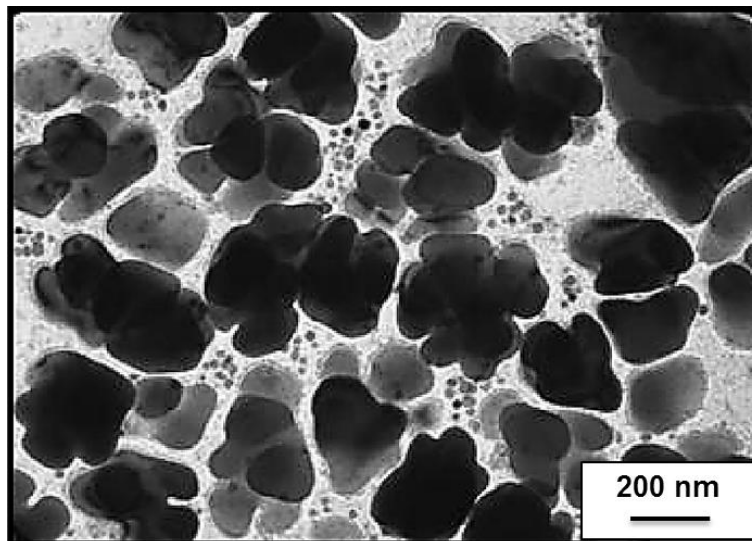


Figura 2.9 Difusión de fases  $\gamma'$  con los tratamientos térmicos. Figura extraída de la referencia (19)

El tratamiento térmico de solución sólida determina no solamente la cantidad de fase  $\gamma'$  que se disuelve, sino también el tamaño de grano de la fase  $\gamma$ . El tamaño de grano llega a ser grande si  $\gamma'$  se disuelve, ya que no hay un efecto de inmovilizar las partículas de precipitados en el movimiento de los límites de grano. La Figura 2.10 en el inciso (a) muestra una imagen de la microestructura de una aleación que ha sido tratada a una temperatura un poco más abajo de la temperatura de solidus y en el inciso (b) se aprecia la microestructura a una temperatura más arriba que la temperatura de solidus.

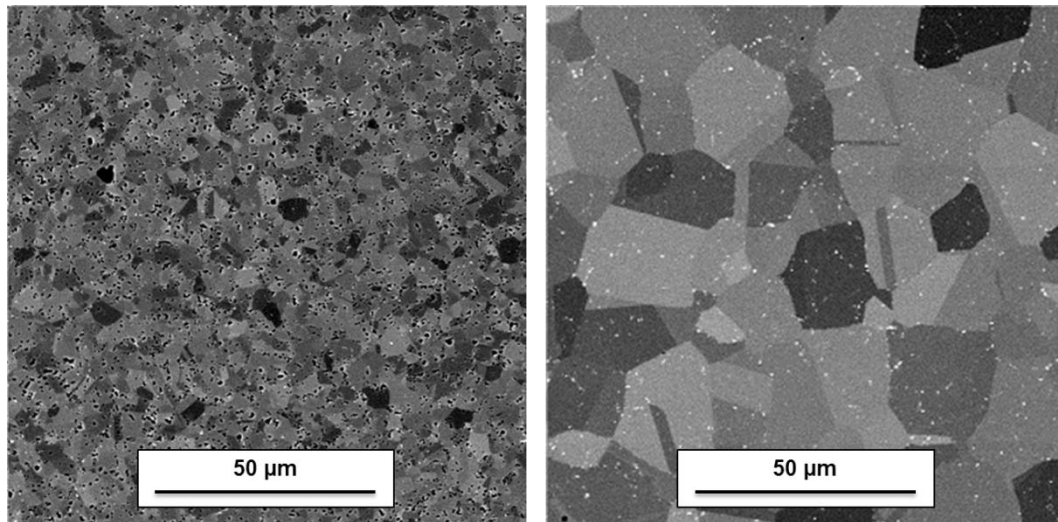


Figura 2.10 Microestructuras de una superaleación base níquel que ha sido tratada térmicamente. Figura extraída de la referencia (19)

Por otra parte, se sabe que las propiedades mecánicas de una superaleación base Níquel son fuertemente dependientes de la distribución y tamaño de la fase  $\gamma'$ :  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . Estas partículas pueden crecer durante el tratamiento térmico inicial y en servicio a altas temperaturas, por lo tanto es muy importante predecir la cinética de crecimiento y el comportamiento posterior de esta fase precipitada (20).

Reportes en la literatura (20) establecen que dada la importancia que tiene la fase  $\gamma'$  precipitada en las propiedades mecánicas de una superaleación tratada térmicamente y en condiciones de servicio, es de gran importancia poder conocer la evolución de las partículas en función del tiempo. Se sabe que la cinética de crecimiento de  $\gamma'$  tiene diferentes velocidades de crecimiento volumétrico dependiendo de la distribución inicial y del tamaño del precipitado  $\gamma'$  y que éstos son el resultado de los tratamientos térmicos. Ges y colaboradores (20), concluyen que una fracción de volumen de  $\gamma'$  mayor resulta en una mejora de las propiedades mecánicas.

Otro dato importante dado en los resultados y conclusiones expuestas en la literatura (21), muestran que las propiedades mecánicas dependen fuertemente de las condiciones de homogeneización y sobre todo de los tiempos de envejecido. Teniéndose mejores valores de resistencia a la tensión a tiempos largos de envejecido y altas temperaturas de homogeneización. Y también muestran que la formación durante el envejecido de precipitados de compuestos intermetálicos del tipo  $Ni_xTi_y$  tiene una marcada influencia en las propiedades mecánicas.

### **2.2.2.3 Soldabilidad**

De acuerdo a la soldabilidad de las aleaciones base níquel, estas se pueden clasificar de acuerdo al efecto de los elementos aleantes en las propiedades mecánicas, aleaciones de solución sólida y endurecidas por precipitación.

Las aleaciones por solución sólida son de Ni, Ni-Cu, Ni-fe y algunas otras que contienen una variedad de elementos sustitucionales tales como, Cr, Mo y W. Estas aleaciones son soldadas por fusión en la condición de recocido. Como la zona afectada por el calor no se endurece, el tratamiento térmico no es usualmente requerido después de la soldadura.

Las aleaciones endurecidas por precipitación contienen regularmente adiciones de Ti, Al y Nb que forman los precipitados con el Ni después de un tratamiento térmico apropiado. Bajo ciertas condiciones estos precipitados son coherentes con la matriz austenítica, y por tanto tensa la matriz de tal manera que la resistencia de la aleación aumenta sustancialmente. Los más comunes de estos precipitados son  $\gamma'$  y  $\gamma''$ .

Las aleaciones de Ni son comúnmente soldadas por fusión usando los procesos soldadura de arco de metal/tungsteno con gas (GMAW / GTAW por sus siglas en inglés). Sin embargo, se han empleado procesos como: soldadura por arco con alambre tubular (FCAW por sus siglas en inglés) y brazing.

La soldabilidad en las aleaciones de Ni endurecidas por solución sólida describe su susceptibilidad al agrietamiento durante su fabricación. Como se ha mencionado anteriormente estas aleaciones solidifican como austenita pero con una gran segregación de elementos aleantes e impurezas. Tal segregación tiene influencia sobre la susceptibilidad al agrietamiento durante la solidificación de la soldadura y puede promover fragilización durante en tratamiento térmico posterior a la soldadura. Estas también son susceptibles al agrietamiento por licuación de la zona de fusión de la soldadura (ZF) y de la zona afectada por el calor (ZAC), esto como resultado de la segregación en los límites de grano de la ZAC y segregación de solidificación residual en la ZF. Por último, estas aleaciones han mostrado ser susceptibles a fenómenos de fragilización de alta temperatura intergranular conocido como agrietamiento inmersión-ductilidad.

Por otro lado, entre los problemas de soldabilidad presentes en las aleaciones endurecidas por precipitación se pueden incluir agrietamiento durante la solidificación en la ZF, por licuación en la ZAC, por esfuerzo-envejecimiento y por inmersión-ductilidad, siendo este último el menos probable. En el caso del agrietamiento por licuación éste puede ocurrir debido a la segregación en el límite de grano o por mecanismos de licuación constitucional. En particular aleaciones endurecidas por Nb tienen tendencia al agrietamiento por licuación en las ZAC debido a la licuación constitucional del



NbC. El fenómeno en estado sólido de agrietamiento por esfuerzo-envejecimiento es único de esta clase de aleaciones. Se puede decir que las aleaciones de Ni endurecidas por Ti y Al son más susceptibles a este fenómeno. (22; 23)

#### 2.2.2.4 Aplicaciones

De manera general se pueden clasificar las aplicaciones como se enumera a continuación, sin embargo la mayor parte se utiliza en las turbinas de gas. (18)

- a) Turbinas de gas para aeronaves: discos, cámaras, pernos, carcasas, ejes, sistemas de escape, estuches, aspas, álabes, quemadores e inversores de empuje.
- b) Turbinas de vapor para plantas eléctricas: pernos, aspas, calentadores de gas.
- c) Motores alternativos: turbocompresores, válvulas de escape, bujías y insertos de asientos de válvulas.
- d) Procesamiento de metal: herramientas de trabajo y dados, dados de fundición.
- e) Aplicaciones médicas: usos odontológicos, dispositivos de prótesis.
- f) Vehículos espaciales: partes de motores para cohetes.
- g) Equipos de tratamiento térmico: bandejas, accesorios, cintas transportadoras, cestas, abanicos y silenciadores del horno.
- h) Sistemas de energía nuclear: mecanismos de accionamiento de barras de control, vástagos de válvulas, resortes y conductos.
- i) Industria química y petroquímica: pernos, ventiladores, válvulas, recipientes de reacción, tuberías y bombas.
- j) Equipo de control de contaminación: depuradores.
- k) Molinos de procesamiento de metales: hornos, postquemadores y extractores.
- l) Sistemas de licuefacción y gasificación de carbono: intercambiadores de calor, calentadores y tuberías.

### 2.2.3 Aleación INCONEL 725

La aleación INCONEL 725 contiene principalmente los elementos de Ni (elemento mayoritario), Cr, Mo y Nb, lo cual la hace altamente resistente a la corrosión, además ésta es endurecida por precipitación para que tenga una extremadamente alta resistencia. Su ductilidad y tenacidad se mantienen altas.

La composición química de esta aleación se presenta en la Tabla 2.6. Altos niveles de Cr y Ni proveen de resistencia a la corrosión en ambientes oxidantes y reductores. Los contenidos importantes de Mo mejoran la resistencia en medios reductivos y proporciona un alto grado de resistencia a la corrosión por picaduras y agrietamiento. Además la combinación de los diferentes elementos dentro de la aleación la hacen resistente a la fragilización por H y al agrietamiento por corrosión bajo estrés.

Tabla 2.6 Composición química de la aleación INCONEL 725. (24)

<b>Elemento</b>	<b>Porcentaje en peso (%)</b>
Níquel	55-59
Cromo	19-22.5
Molibdeno	7-9.5
Niobio	2.75-4
Titanio	1-1.7
Aluminio	0.35 máximo
Carbono	0.03 máximo
Manganeso	0.35 máximo
Silicio	0.2 máximo
Fósforo	0.015 máximo
Azufre	0.01 máximo
Hierro	Balance

Las propiedades mecánicas de esta aleación son de alta resistencia con una excelente ductilidad y tenacidad. Por tanto son útiles para aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión y al mismo tiempo alta resistencia mecánica. Este tipo de aleación se utiliza en la fabricación de elementos que transportan gas amargo y para elementos de fijación de alta resistencia en aplicaciones marinas.

## **2.2.4 Mecánica de fractura en superaleaciones base níquel**

### **2.2.4.1 Fractura por envejecimiento mecánico**

La fractura por envejecimiento mecánico se presenta en aleaciones endurecidas por precipitación que son lentamente enfriadas o recalentadas a través de cierto rango de temperatura en presencia de esfuerzos residuales. La rapidez de endurecimiento es relativa a la velocidad de enfriamiento y calentamiento en el rango de temperatura. Cuando la fractura ocurre es porque el ciclo térmico permite suficiente endurecimiento para el esfuerzo impuesto, siendo este último lo suficientemente elevado para iniciar el agrietamiento. Cuando llegan a ocurrir estos dos eventos simultáneamente pueden crear un agrietamiento severo. La raíz del problema de agrietamiento por envejecimiento, desde el punto de vista metalúrgico, es la precipitación de la fase  $\gamma'$ . La composición nominal de  $\gamma'$  es  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Después de la soldadura los esfuerzos residuales son liberados y la máxima resistencia se obtiene por un tratamiento de solubilizado y un envejecido. Los problemas se originan cuando la estructura de la soldadura es calentada en el rango de temperaturas del envejecido. La soldabilidad de las aleaciones de Ni es dependiente de la velocidad y magnitud de precipitación de  $\gamma'$ .

Por otro lado, cabe mencionar que los procesos de soldadura invariablemente producen un ciclo térmico en la ZAC, lo cual pone a algunos de

los constituyentes de la aleación en solución. Durante el enfriamiento lento o el recalentamiento estos constituyentes pueden volver a precipitar, endurecerse y producir una condición susceptible a la fractura en esta zona. Este podría ser el caso con respecto a los tratamientos térmicos previos a la soldadura.

Plaza y colaboradores, en sus investigaciones sobre predicción del riesgo de agrietamiento en uniones soldadas de aleaciones base níquel, llegan a la conclusión de que un aumento en los porcentajes de Ti y Al en la aleación elevan el riesgo de que se produzcan agrietamientos. No obstante, existen otras variables que juegan un papel trascendental a la hora de conseguir o no uniones libres de defectos. (23; 25)

#### **2.2.4.2 Agrietamiento por licuación de la ZAC**

Las fases que se forman durante la solidificación, tales como carburos MC y Laves son los potenciales para iniciar la fusión de la ZAC durante la soldadura y difusión a lo largo de los límites de grano. Esta fusión, muchas veces llamada licuación, ocurre debido a la reacción entre el precipitado disolviéndose y la matriz. Cuando esta fusión es acompañada por suficientes esfuerzos térmicos la fractura puede formarse a lo largo de los límites de grano de la ZAC y extenderse dentro de la zona de fusión. Tal agrietamiento puede ser llamado por licuación, agrietamiento en caliente o microfisuración.

Metalúrgicamente el agrietamiento por licuación ocurre cuando una aleación conteniendo una segunda fase susceptible es calentada a una velocidad que la segunda fase no puede disolverse antes de que la aleación alcance un sistema de solidus que cause la fusión. Esta fusión podría ocurrir en la interfase entre el precipitado y la matriz como se puede analizar con los diagramas de fase apropiados. El metal líquido puede extenderse a lo largo de los límites de grano y su soluto es soluble en la matriz o si hay suficiente impurezas para incrementar el mojado. Esta licuación puede ocurrir abajo del sistema de solidus y entonces localizarse remotamente en la zona pastosa afectada por el calor.

Tal ubicación previene el llenado y promueve el agrietamiento por licuación. El hecho de que la licuación de los precipitados pueda extenderse más allá de la ZF no solamente incrementa la oportunidad para agrietarse sino también incrementa el potencial de longitud de la grieta acentuando la intensidad de esfuerzos en la grieta.

La evaluación metalúrgica de la licuación de la ZAC revela tres etapas de evolución en cuanto a composición y microestructura. La etapa inicial se desarrolla donde el precipitado licuándose está en contacto con el líquido. En la segunda etapa de evolución el precipitado es completamente licuado, pero el líquido intergranular es estable y puede extenderse. Finalmente, el líquido intergranular comienza a solidificarse y pueden retraerse del límite de grano. Las diferentes etapas se pueden apreciar a detalle en la Figura 2.11. (23; 26)

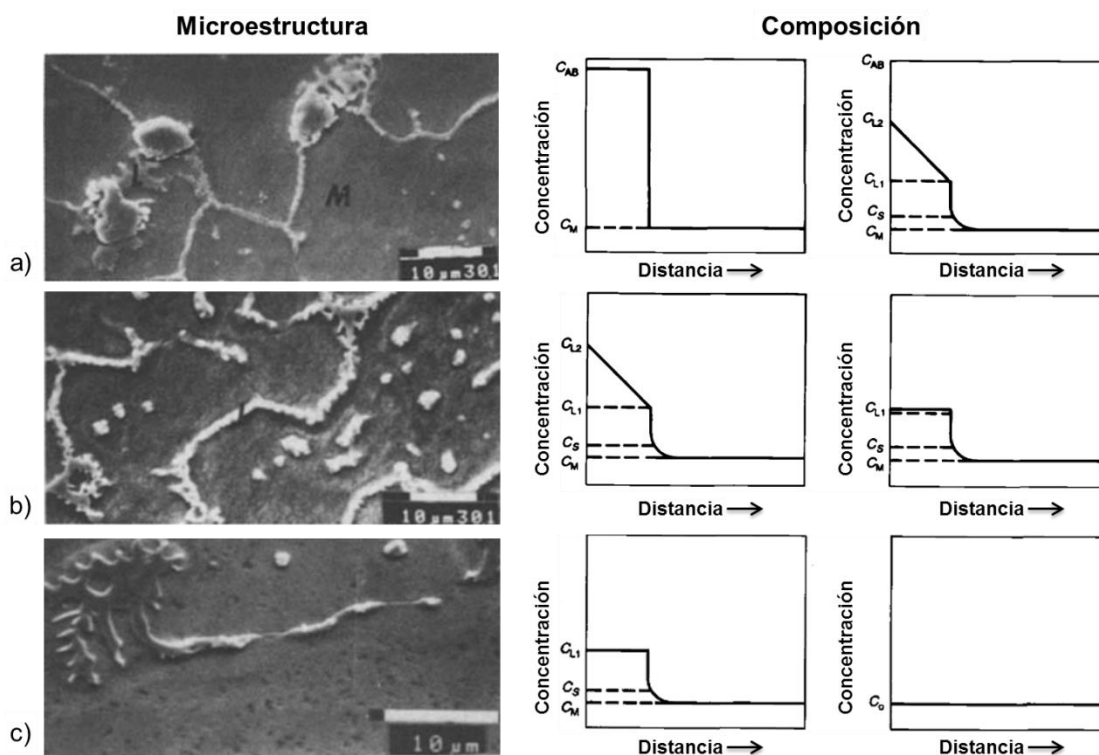


Figura 2.11 Etapas de licuación de la ZAC (transformación típica microestructural y de composición) de una aleación base Ni 718; a) Etapa 1: Licuación del precipitado. b) Etapa 2: Eliminación del gradiente de composición. c) Etapa 3: Solidificación. Figura adoptada de la referencia (26)

Los parámetros que intervienen en el agrietamiento por licuación son:

- a) Tamaño de grano, un tamaño de grano grande promueve el agrietamiento por licuación, por tanto, un material con tamaño de grano grande acumulará una capa más gruesa de líquido de una fracción en volumen dada de precipitados debido a que un grano grande tiene menos área superficial de límite.
- b) Cantidad de precipitados licuando, una gran cantidad de precipitados licuando pueden tener tanto efectos positivos como negativos sobre el agrietamiento por licuación. Cuando se habla del efecto negativo este es debido a que una gran cantidad de licuación produce una capa gruesa de líquido intergranular. Por otro lado el efecto positivo es porque una gran cantidad de licuación produce un amplio patrón de relleno de la zona pastosa y entonces puede ayudar a remediar el agrietamiento. Entonces usando una grande cantidad de precipitados para reducir el agrietamiento por licuación podría ser prudente solamente bajo condiciones cerradas donde los precipitados están bien conectados a la región pastosa de la ZAC.
- c) Tipo de precipitado, dos tipos de precipitados licuan en la ZAC: precipitados licuando constitucionalmente y precipitados fundiendo en el equilibrio. Los precipitados licuando constitucionalmente funden por debajo de la línea solidus debido a que su licuación es forzada a estar en el límite del equilibrio. Tal procesamiento en el no equilibrio puede resultar de dos factores: el primero, una rápida velocidad de calentamiento que toma una fase de baja temperatura sobre su temperatura de estabilidad en equilibrio y como segundo factor, la segregación tipo nuclear durante el vaciado, la cual provoca en el sistema la formación de una fase en no equilibrio (por ejemplo la fase Laves) o una sobreabundancia de fases en equilibrio (tal como los carburos MC).

En cuanto a los precipitados de fusión en equilibrio, la fase en equilibrio funde cuando es calentada sobre su temperatura de solidus, produciendo líquido en la ZAC.

- d) Impurezas y tratamiento térmico, algunos elementos (como por ejemplo el S, P, Sb, As, Bi y Sn) se concentran en los límites de grano de varios sistemas. Otros elementos como el boro afecta las propiedades intergranulares (por ejemplo resistencia a la ruptura por esfuerzos). Los elementos que han sido identificados como fuentes potenciales de agrietamiento por licuación son: azufre, fósforo, boro y plomo. La licuación no es necesariamente causada por impurezas, sin embargo, las impurezas magnifican el problema por incrementar el mojado del líquido intergranular, disminuir la temperatura de solidus, formar fases de bajo punto de fusión (precipitados/eutécticos) e incrementar la cantidad de líquido presente en los límites de grano. (26)

### **2.3 Turbinas de gas**

La turbina de gas es un equipo de potencia que produce una gran cantidad de energía dependiendo de su tamaño y peso. Su mayor uso en los últimos 60 años ha sido en la generación de energía eléctrica, tanto en centrales abastecedoras de energía o en la industria petroquímica. Por otro lado, su tamaño compacto, bajo peso y la aplicación de combustible múltiple la hace una central eléctrica natural en las plataformas marinas. En la actualidad existen turbinas de gas que utilizan como combustible: gas natural, diesel, nafta, metano, crudo, gases de bajo poder calorífico, aceite combustible vaporizado y gases de biomasa.

En 1791, John Barber, fue el primero en patentar un diseño que usaba el ciclo termodinámico de las turbinas de gas modernas. Su diseño contiene un

compresor, intercambiador y una turbina. La principal diferencia entre este diseño de 1791 y el actual, es que el primero estaba equipado con un compresor del tipo alternativo accionado por cadena, debido a que Barber tenía la intención de utilizarla para la propulsión a chorro.

Sin embargo, muchas personas consideran que el desarrollo de la turbina de gas moderna fue llevado a cabo en forma independiente en Gran Bretaña por Frank Whittle quien obtuvo una patente de turbina por los años 30's y en 1941 fue tomada como base para las aeronaves.

La turbina de gas hasta la fecha en el modo de ciclo combinado está reemplazando rápidamente a la turbina de vapor como el proveedor de energía eléctrica en todo el mundo. (27)

### **2.3.1 Principio de funcionamiento**

El principio de funcionamiento de la turbina consiste en convertir la energía cinética de un fluido en movimiento en energía mecánica mediante el movimiento del fluido hacia el rotor, el cual está conectado a un dispositivo que realiza un trabajo útil. El fluido en movimiento puede ser agua, vapor, aire, o gases calientes.

Cabe mencionar que la máquina sigue un ciclo abierto, puesto que se renueva continuamente el fluido que pasa a través de ella. Es decir, el aire es aspirado de la atmósfera y comprimido para después pasar a la cámara de combustión, donde se mezcla con el combustible y se produce la ignición. Los gases calientes, producto de la combustión, fluyen a través de la turbina. Allí se expansionan y mueven el eje, que acciona el compresor de la turbina y el alternador. Un esquema del funcionamiento de la turbina de gas en la generación de energía eléctrica se muestra en la Figura 2.12. (28; 29)



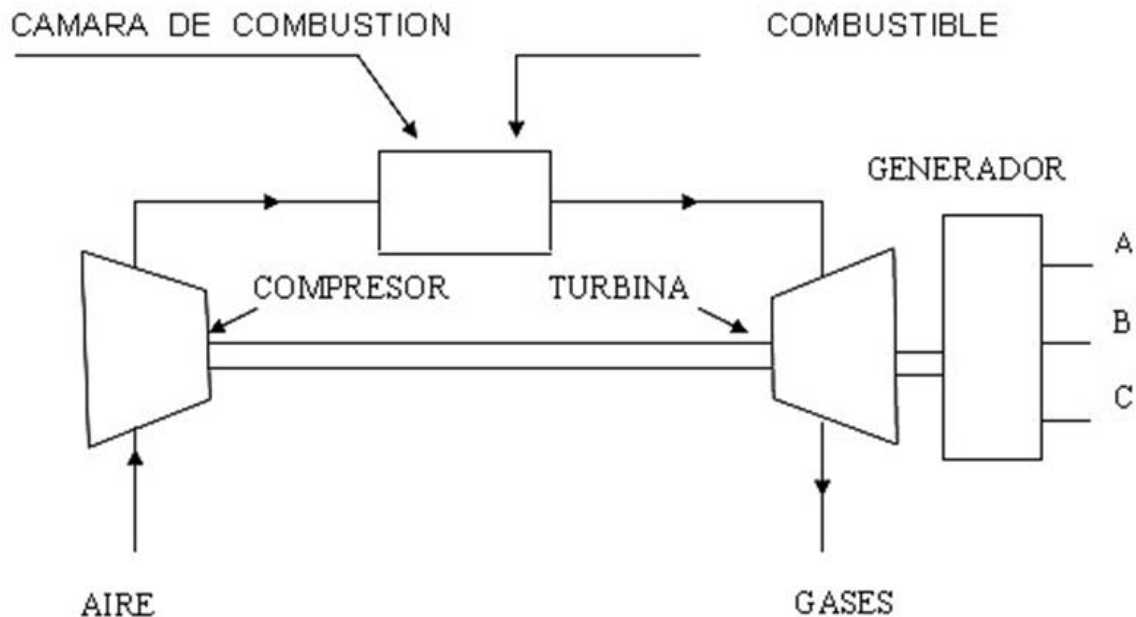


Figura 2.12 Sistema abierto de una turbina a gas, aplicada en una central a gas para la generación de energía eléctrica. Figura extraída de la referencia (29)

### 2.3.2 Fallas presentes en álabes de turbinas de gas

Los álabes deben de afrontar solicitudes de operación sumamente duras, ya que se encuentran sometidos a esfuerzos de fatiga multiaxial por el sistema de esfuerzos operantes que están bajo un número de ciclos en dirección longitudinal y, que está asociada a las dilataciones y contracciones que experimenta el álabe al cambiar sus condiciones de trabajo, así como de las vibraciones que sufre en su dirección transversal a consecuencia del paso de los gases. A esto hay que añadir la elevada temperatura y el ambiente corrosivo en que operan. Como consecuencia de lo anterior los álabes poseen una vida sensiblemente inferior a la de la turbina en su forma genera, debiendo éstos ser sustituidos o bien, reparados mediante soldadura en el momento en que se requiera, esto significa cuando las condiciones metalúrgicas dejan de ser idóneas en el álabe.

Entre los mecanismos de falla que se presentan en los álabes se encuentran: la fluencia, oxidación, fatiga de bajo y alto número de ciclos. Además, en muchísimos casos, la fractura de un componente acarrea una sucesión en cadena de fallas de otros elementos. Esto implica que la identificación del componente que falló en primer lugar sea una tarea imprescindible para determinar la secuencia completa y así poder aplicar las medidas correctoras convenientes para evitar que se produzcan nuevas fracturas. En la literatura (30) se demuestra que los álabes presentan tanto fracturas debidas a un mecanismo de fatiga, como por impacto.

En sus conclusiones Silveira y colaboradores (31), muestran que la microestructura del álabe que fracturó por medio del mecanismo de fatiga termomecánica está relacionado con el contenido elevado de carburos primarios agrietados, de hafnio y tantalio, ya que promueven el engrosamiento de partículas que generan puntos de concentración de tensiones. Esto favorece la fractura o descohesión con la matriz. Como consecuencia de ello se forman pequeñas cavidades que dan origen al crecimiento y coalescencia de grietas. Por otro lado, en los resultados de su estudio logran evidenciar un considerable número de partículas de forma alargada, cuya composición apunta a que se trata de fases Laves u otros compuestos intermetálicos frágiles. Al carácter frágil de estos compuestos se debe añadir su forma alargada que induce a una concentración de esfuerzos y promueve la generación de las grietas. Además se puede producir la fractura de otros álabes del conjunto en la turbina debido a los impactos ocasionados por los trozos desprendidos del primer álabe fracturado.

Por tanto, se puede decir que en álabes de turbinas base níquel se puede encontrar dentro de su microestructura la presencia de partículas como carburos dispersos y continuos en los bordes de grano, así como precipitados de  $\gamma'$  engrosados debido a la exposición de los álabes a altas temperaturas durante su operación. Lo cual puede generar un gran número de grietas en diferentes regiones de los mismos. (31)

### 2.3.3 Reparación de componentes de turbina por brazing

La soldadura por fusión ha sido tradicionalmente utilizada en la reparación de componentes de turbinas de combustión, sin embargo, la reparación de aleaciones de solidificación dirigida y de un solo cristal es difícil de lograr con este tipo de soldadura ya que no proporciona las propiedades necesarias en el producto final. Componentes de sección más delgada, que actualmente se utilizan en las turbinas avanzadas, presentan también dificultades durante el proceso de soldadura. Por otro lado el proceso de unión brazing ofrece una alternativa a la reparación de dichos componentes y puede proporcionar una solución de reparación cuando la soldadura por fusión no es viable técnica y/o comercialmente.

El procedimiento básico para llevar a cabo la reparación por brazing de un componente de turbina se describe a continuación y es físicamente como se muestra en la Figura 2.13 (32):

- a) La grieta se limpia para eliminar los óxidos como la alúmina estable ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de titanio ( $\text{TiO}$ ) desde el interior de la grieta.
- b) El metal de aporte se aplica sobre la grieta y a alta temperatura, por medio de la acción capilar, el metal de aporte es transportado al interior de la grieta por capilaridad. Reacciones metalúrgicas se producen dentro de la cavidad de la grieta, lo que resulta en una unión de los bordes de la grieta. Dependiendo de la anchura de la grieta y el alcance de la difusión, el tratamiento térmico puede provocar una microestructura que es indistinguible de la del metal base a excepción de algún depresor del punto de fusión como las fases boruro que pueden estar presentes.

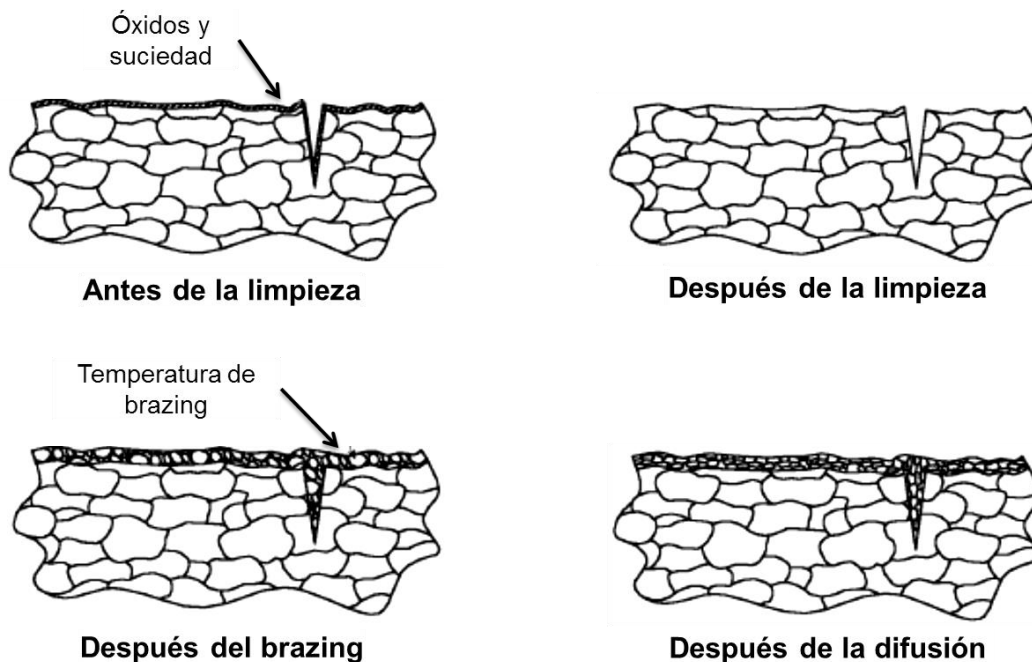


Figura 2.13 Resumen esquemático del proceso de reparación con brazing. Figura extraída de la referencia (32)

## 2.4 Nanomateriales

### 2.4.1 Generalidades acerca de la nanotecnología

El prefijo *nano* quiere decir  $10^{-9}$ , es decir, una milmillonésima (0.000000001) parte. Por tanto un nanómetro (nm) es la milmillonésima parte de un metro.

Aunque el término nanotecnología muy a menudo se usa para hacer referencia a la ciencia de lo pequeño, esta no implica simplemente estructuras y productos muy pequeños. A menudo, se incorporan algunos rasgos y características de la nanoescala, a materiales volumétricos y de grandes superficies.

Conceptualmente, la nanotecnología se refiere a las actividades científicas y tecnológicas llevadas a cabo a escala atómica y molecular, a los principios

científicos y a las nuevas propiedades que pueden comprenderse y controlarse cuando se interviene a dicha escala. Estas propiedades pueden observarse y explotarse tanto a escala microscópica como macroscópica, por ejemplo, para el desarrollo de materiales e instrumentos con nuevas funciones y prestaciones.

La nanotecnología permite la creación de nuevos materiales, dispositivos y sistemas, útiles y funcionales, mediante el control de la materia en la escala nanométrica, y el aprovechamiento de nuevos fenómenos y propiedades físicas, químicas y biológicas a esa escala de longitudes.

Finalmente se podría decir que la nanotecnología involucra a varias ramas de la ciencia por lo que es difícil de definir. Podría decirse que, es el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales y el conocimiento de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físicos y las dimensiones del material. Se refiere a materiales o estructuras en escala nanométrica, entre décimas y centenas de nanómetros ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ).

### **2.4.2 Métodos de fabricación en nanotecnología**

En el área de la nanotecnología se diferencian dos tipos de métodos de fabricación o enfoques:

- a) Arriba-abajo (Top-down), “reducción del tamaño”. Logra la miniaturización de estructuras a escala nanométrica. Es el tipo de nanotecnología más frecuente en la actualidad.
- b) Abajo-arriba (Bottom-up), “auto ensamblado”. Parte de una estructura nanométrica y comienza un proceso de montaje que crea un mecanismo mayor. Comúnmente, se conoce este auto ensamblado como nanotecnología molecular. Fue desarrollada por el investigador Eric Drexel.

### **2.4.3 Aplicaciones de la nanotecnología**

El impacto de la utilización de nanotecnologías está en casi todos los sectores de las ciencias de los materiales. Las nanopartículas ya se emplean para reforzar materiales o dar nuevas funciones a los cosméticos. Se utilizan superficies nanoestructuradas para hacerlas resistentes al rayado, hidrófugas, autolimpiantes o estériles. El injerto selectivo de moléculas orgánicas a través de la nanoestructuración superficial permitirá avanzar en la fabricación de biosensores y de dispositivos electrónicos moleculares. Se puede mejorar enormemente el rendimiento de los materiales en condiciones extremas, en particular en los sectores espacial y aeronáutico.

### **2.4.4 Nanopartículas**

Las nanopartículas son los nanobloques de construcción de la nanotecnología. En la mayor parte de los dispositivos, el punto crítico será el control de propiedades de uno o más tipos de nanopartículas.

Se puede encontrar la aplicación de nanopartículas metálicas en los catalizadores que se encuentran en los caños de escape de los autos, la cuales se usan para optimizar la destrucción de gases contaminantes como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y especies carbonosas. También se utilizan nanopartículas de metales nobles como el platino o aleaciones platino-rodio, que tienen que tener un determinado tamaño óptimo. Estos objetos de tamaño nanométrico están soportados sobre una esponja formada por un amasijo de nanopartículas de óxidos de aluminio y cerio, que tienen que tener una gran superficie específica y al mismo tiempo, ser resistentes a las altas temperaturas de los gases de escape.

Las propiedades de las nanopartículas tienen que ver con cuatro aspectos principales: tipo, tamaño, forma y superficie del compuesto. Estos son los

aspectos que se deben controlar cuando queremos formar una nanopartícula con una aplicación determinada.

Existen técnicas que permiten crear toda clase de nanomateriales, prácticamente de cualquier forma (nanoesferas, nanocubos, nanobastones), tamaño y composición, a partir de especies atómicas o moleculares, dispersas en una solución o en un gas. De hecho, los pigmentos, refuerzos de plásticos y polímeros, los texturizantes de alimentos o los abrasivos de la pasta de dientes son, en gran parte, nanopartículas de óxidos de Si o Ti. (33)

## 2.4.5 Métodos de caracterización

En general, el rol de las técnicas de caracterización es establecer una correlación entre la estructura, forma y composición química de los nanomateriales obtenidos durante un proceso, con sus propiedades. En el caso de los nanopartículas, los aspectos importantes a considerar acerca de los métodos de caracterización son el tipo de información y la resolución alcanzada por cada técnica. Para cada tipo de nanomaterial (0-D, 1-D, 2-D, y 3-D), una o más técnicas pueden ser usadas para obtener la información deseada. Se pueden clasificar las técnicas de caracterización en dos grandes grupos, el primer grupo como técnicas de imagen y el segundo son las técnicas analíticas; en las de imagen implica algún tipo de microscopio, mientras que en el análisis se requiere de algún tipo de espectroscopía.

### 2.4.5.1 Técnicas de imagen

Estos métodos pueden involucrar luz, electrones, iones o sondas de barrido. Entre los más destacados se encuentran (34; 35):

- a) Microscopio óptico de barrido de campo cercano (MOBCC), en este una fuente de luz nanoscópica, habitualmente una punta de fibra óptica (sonda de barrido) con una apertura menor a los 100 nm, barre la superficie de la

muestra sobre la región llamada campo óptico cercano, la distancia entre la apertura y la muestra es más pequeña que el diámetro de la apertura y el área iluminada está en función de las dimensiones de la apertura. La fibra óptica permite registrar simultáneamente la topografía y la imagen óptica (en modo transmisión o reflexión) de la muestra. La resolución óptica es de nanómetros (cerca de los 50 nm), estando determinada principalmente por el tamaño de la apertura de la sonda y por la distancia entre la sonda y la superficie. Con el MOBCC se obtiene información sobre propiedades ópticas: cambios en el índice de refracción, en la polarización de la luz, en la transparencia o en la reflectividad.

- b) Microscopio óptico de barrido confocal (MOBC), fue inventado por Marvin Minsky en los años cincuenta, se basa en el principio de que la existencia de un agujero (*pinhole*) en frente de un único detector permite la señal que viaja desde el plano focal del objetivo para entrar en el detector.

En un MOBC la fuente de luz es un láser que produce intensidad alta, luz coherente de una longitud de onda definida. Su principio consiste en que la luz se hace pasar a través del agujero, éste haz de luz pasa a través de un espejo y posteriormente pasa a través del lente objetivo el cual lo enfoca sobre la muestra. La luz emitida por la muestra es recibida por el lente objetivo y reflejada por el espejo dicróico que refleja totalmente la luz que llega en un ángulo de 45°. Esta luz pasa a través del agujero que no permite el paso de la fluorescencia originada por los planos fuera de foco, entonces sólo la luz del plano focal llega al detector. En otras palabras, el MOBC hace posible escanear una muestra en varios planos x-y correspondiendo a diferentes profundidades y, mediante la organización de estos planos en un apilamiento vertical, reconstruye una imagen 3-D de la muestra.

Ésta técnica produce imágenes nítidas y precisas de muestras gruesas en los modos de luz fluorescente y reflectante por "seccionamiento óptico". En la práctica, la resolución lateral de un microscopio confocal es en el



rango de los 100-200 nm, y la resolución vertical está cerca de 400-500 nm. Este tipo de técnica sirve para estudiar la estructura de materiales biológicos, siendo muy útil en investigación biomédica. Permite monitorizar los movimientos de las moléculas dentro de las células.

- c) Microscopio electrónico de barrido (MEB), es una técnica que permite obtener imágenes tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una grande profundidad de campo. En las imágenes de que proporciona este microscopio se puede apreciar la estructura de muestras microscópicas detallando sus características morfológicas y topográficas. Un MEB a diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen que entrega se genera por la interacción de un haz de electrones que escanea un área determinada sobre la superficie de la muestra. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra el haz sobre la muestra para provocar la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, convierte las señales eléctricas en una imagen tridimensional que se observa en el monitor de la computadora, y proporciona información acerca de la naturaleza de la muestra.

El MEB está equipado con diversos detectores, tales como, un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución, un detector de electrones retrodispersados el cual permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en sus superficies.

Una imagen de MEB proporciona información referente a la textura, tamaño y forma de una muestra, más específicamente éste es principalmente usado para imágenes de la superficie de materiales, fractura y fallas, crecimiento de granos e irregularidades de piezas. Las muestras tienen típicamente, dimensiones por encima de 1 cm<sup>3</sup> y pueden ser hechas

de cualquier material. Sin embargo, si el material no es conductor, se aplica una delgada capa de oro o carbono para evitar la carga de electrones y la degradación de la imagen.

- d) Microscopio electrónico de transmisión (MET), este microscopio emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto cuya imagen se desea aumentar. Para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, debe trabajarse en condiciones de alto vacío ( $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  torr). El sistema central del microscopio incluyendo la pantalla fluorescente y el equipo fotográfico, lo constituye un tubo hueco. El equipo eléctrico que suministra la corriente necesaria se halla generalmente situado a una cierta distancia para evitar la interferencia de los campos magnéticos dispersados. La mayoría de los microscopios están equipados con dispositivos de seguridad que no permiten conectar el filamento de alto voltaje hasta que no se ha conseguido el vacío apropiado.

Los lentes magnéticos del MET están formados por imanes en forma de herradura. El imán puede ser permanente o de tipo electromagnético. Variando la potencia de la corriente hacia el lente se consigue variar la distancia focal continuamente. Sin embargo, normalmente se preselecciona la corriente deseada. Se pueden ajustar los voltajes de aceleración en una gama que va desde los 100 hasta los 400 kV. Ajustando el voltaje a un nivel inferior, se consigue aumentar el contraste.

La muestra debe ser muy fina, debido al poco poder de penetración de los electrones. El MET puede aumentar la imagen de un objeto hasta un millón de veces. La información que proporciona es referente a imágenes directas de la estructura de secciones muy delgadas del material (100 – 200 Å), y diagramas de difracción orientados de electrones.

El hecho de poder combinar la difracción de electrones con distintos modos de formación de la imagen hace del MET una de las herramientas mayormente utilizadas para el estudio de las redes cristalinas y sus

defectos. Se pueden visualizar tanto defectos puntuales (Frenkel y Schottky) así como defectos lineales (o dislocaciones) siendo los más comunes las dislocaciones de borde y en espiral. El estudio de dichos defectos lineales es muy importante para comprender la respuesta de los materiales a esfuerzos mecánicos.

- e) Microscopio de fuerza atómica (MFA), es un equipo mecano-óptico que tiene la capacidad de detectar fuerzas en el orden de los nanonewton. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real.

Éste tipo de microscopio monitorea la superficie de la muestra con una punta de radio de 20 a 60 nm que se localiza al final de un voladizo. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del voladizo, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del voladizo es la fuerza de Van der Waals.

El equipo tiene la capacidad de trabajar en modo de contacto y no-contacto. El modo contacto es el más usado, la punta está en contacto directo con la superficie de la muestra y la interacción entre ésta y la superficie es de tipo repulsivo, y dependiendo de la topografía de la deflexión del voladizo que obedece a la ley de Hook. El modo no contacto, establece una interacción entre la punta y la muestra de tipo atractivo-repulsivo con una separación en un rango de 1 a 100 Å y dependiendo la determinación de la topografía de la amplitud o frecuencia de vibración del voladizo.

Debido a esto, el MFA es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas, tales como, visco-elasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética.

### 2.4.5.2 Técnicas analíticas

Éstas técnicas identifican la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con su distribución. A continuación se describen dos de los más relevantes (34; 36; 37)

- a) Espectroscopía Raman, se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo, o ultravioleta. La luz láser interactúa con fotones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

Normalmente, la muestra se ilumina con un rayo láser. La luz del punto iluminado se recoge con un lente y se envía a través de un monocromador.

La espectrometría Raman se utiliza comúnmente en química, ya que la información referente a las vibraciones es muy específica para los enlaces químicos de las moléculas. Por lo tanto, proporciona una huella dactilar de la molécula que puede ser identificada. Otra forma de uso de esta técnica es el estudio de cambios en las uniones químicas, por ejemplo cuando un sustrato se añade a una enzima.

- b) Difracción de rayos X, los rayos X son la radiación electromagnética, invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos. Su longitud de onda se encuentra entre los 10 a 10.1 nanómetros (nm), correspondiendo a frecuencias del rango de 30-30 pHz. Los rayos X surgen de fenómenos extra nucleares, a nivel de la órbita electrónica, principalmente producidos por desaceleraciones de electrones. Esta energía es del orden de 12.3 keV.

El método de difracción de rayos X se da cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocando que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia

será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción.

La información que proporciona el patrón de difracción de rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios, por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celda elemental del cristal) ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal.

En general, existen tres grandes métodos de difracción de rayos X utilizados, que son: el método de Laue, método de movimiento o rotación total o parcial del cristal y método del polvo.

## **2.4.6 Efecto de las nanopartículas de tungsteno (W) sobre la nucleación en una unión por brazing**

En este punto se describen algunos puntos de estudios recientes sobre el efecto de las nanopartículas W usadas para unir fracturas de acero inoxidable 304. Lo anterior con el fin de escalar los resultados analizados para ser aplicados a los componentes base níquel para turbinas.

### **2.4.6.1 Caracterización de las nanopartículas**

Las nanopartículas empleadas para el caso de estudio fueron de W. Obtenidas en síntesis a 1500°C. De acuerdo a los resultados reportados en la literatura (16) se demuestra la morfología esférica de las nanopartículas. Éstas se emplearon e impregnaron sobre fracturas de muestras de acero inoxidable 304. Evidentemente, las reacciones químicas o de transformación de fases por

calor son más rápidas y eficientes en morfologías esféricas. Un tamaño de las nanopartículas adecuado y la morfología esférica incrementan el área superficial del sistema. Lo cual permite que éstas tengan una mayor afinidad a reaccionar químicamente e incrementar la velocidad de difusión.

El uso de nanopartículas de W es aplicable en aleaciones base níquel debido a dos razones, la primera, sugerida por McGuire y colaboradores (38) indica que el W disminuye la formación de intermetálicos y tamaño de fases con la ayuda de la presencia de B en la pasta para brazing. Por otro lado, confirman que el incremento del contenido a 8% e.p. de W reduce la formación de fases eutécticas. La segunda razón se debe a que se ha estudiado el efecto de nanopartículas de W y Si en aceros inoxidable 304, lo cual se puede tomar como referencia. (16)

En los estudios recientes se ha demostrado la alta reactividad química de las nanopartículas de tungsteno, esto debido al tamaño y a su estado químico elemental. La Figura 2.14 muestra evidencia del crecimiento de cristales y sinterización de las nanopartículas de W. (16)

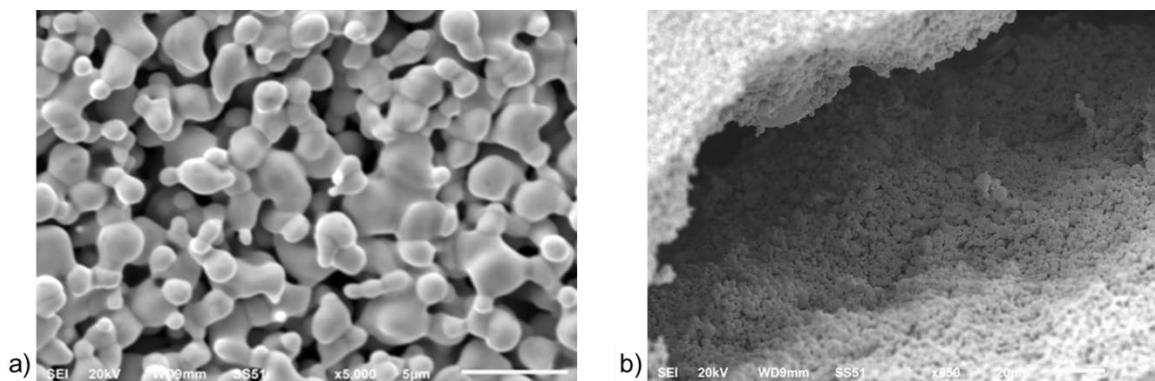


Figura 2.14 Imagen de electrones secundarios de una muestra tratada térmicamente con nanopartículas de W a 1200°C por 60 min: a) Sinterización de partículas y b) Microgrieta cubierta en el interior por partículas de W. Figura extraída de la referencia (16)

Santiago Bautista (16), reporta un contenido bajo de O, C y B así como contenidos medios y altos de Ni y Cr. Es importante mencionar que el contenido de boro incorporado es para disminuir el punto de fusión del níquel y, es utilizado en las pastas para unir componentes base níquel. Además, el boro evita la formación de compuestos de silisuros y fases fragilizadoras. (32)

Con la aplicación de nanopartículas de W se da la precipitación de fases entre la interfase metal base-fractura. En la Figura 2.15 se aprecia una zona de crecimiento isotérmico continuo y por otro lado la modificación de la morfología de la microestructura al aplicar nanopartículas de W. Cabe mencionar que el crecimiento de intermetálicos es debido a que la muestra se enfrió dentro del horno a 10°C/min. Esta rampa de enfriamiento introdujo suficiente tiempo y temperatura para el crecimiento de las fases. (7; 15; 16)

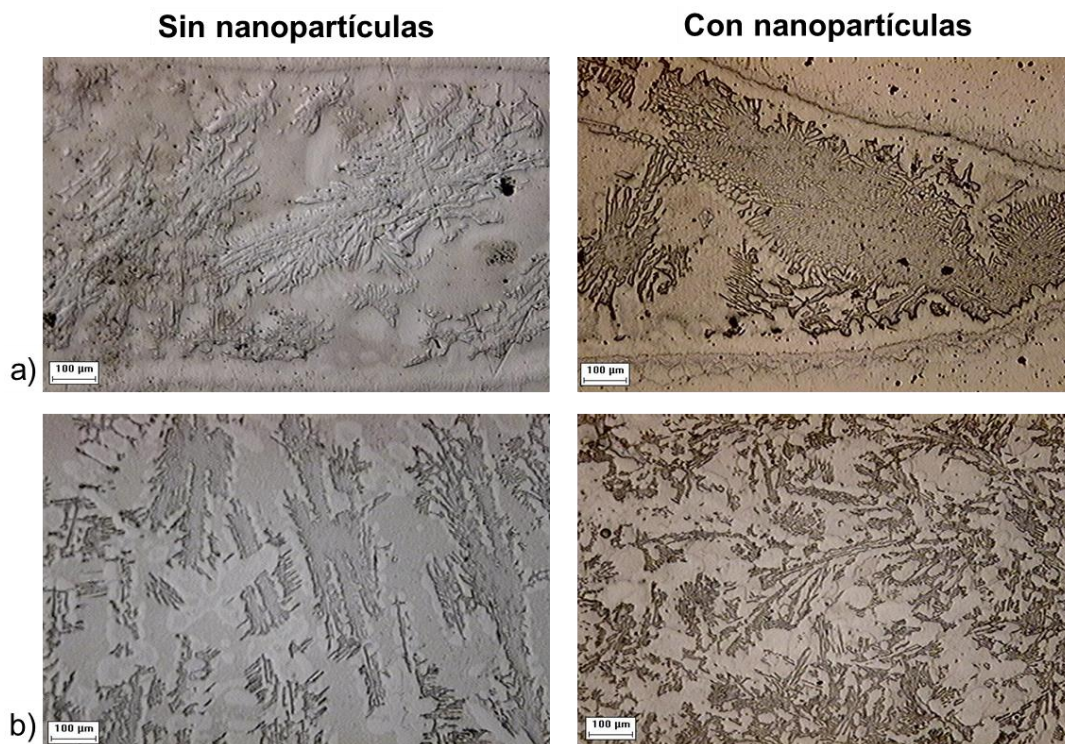


Figura 2.15 Imágenes por microscopía óptica del cordón de soldadura en aceros inoxidables 304 unidos por brazing a 1200°C con diferentes tiempos, sin y con adición de nanopartículas de W: a) 10 min y b) 60 min. Figura extraída de la referencia (16)

# **CAPÍTULO 3**

## **METODOLOGÍA**

La metodología empleada para esta investigación se divide a grandes rasgos en dos etapas. La primera consta de la adquisición y caracterización de los materiales (metal base, aporte y nanopartículas), impregnación de las nanopartículas sobre la superficie de fractura de componentes de turbinas y finalmente la ejecución de la reparación mediante el proceso brazing. La etapa dos comprende todo lo referente a la caracterización metalográfica y medición de microdureza de las muestras soldadas.

### **3.1 Etapa 1: Adquisición y caracterización de materiales, impregnación de nanopartículas y proceso de soldadura**

Primeramente se requiere adquirir los materiales base, es decir, los álabes de INCONEL 725 fracturados. Conseguir la pasta para brazing con alto contenido de boro (AWS A5.8 BNi-9) y las nanopartículas de W. Después de conseguir todos los materiales a emplear para llevar a cabo la experimentación se proseguirá a caracterizar cada uno de ellos por medio de estereoscopio, microscopio óptico (MO) y MEB, análisis químicos tanto de la pasta como del



álabe, análisis térmicos y por MET para las nanopartículas de W. Posterior a la caracterización se hará la impregnación de las nanopartículas sobre la superficie de fractura de los álabes, ya quedando colocadas las nanopartículas sobre la superficie se procederá a observarla en el MEB. Finalmente en esta etapa se llevará a cabo el proceso de unión brazing y el correspondiente envejecimiento de las muestras a reparar sin y con la aplicación de nanopartículas.

En la Figura 3.1 se muestra esquemáticamente la metodología planteada para la etapa 1.

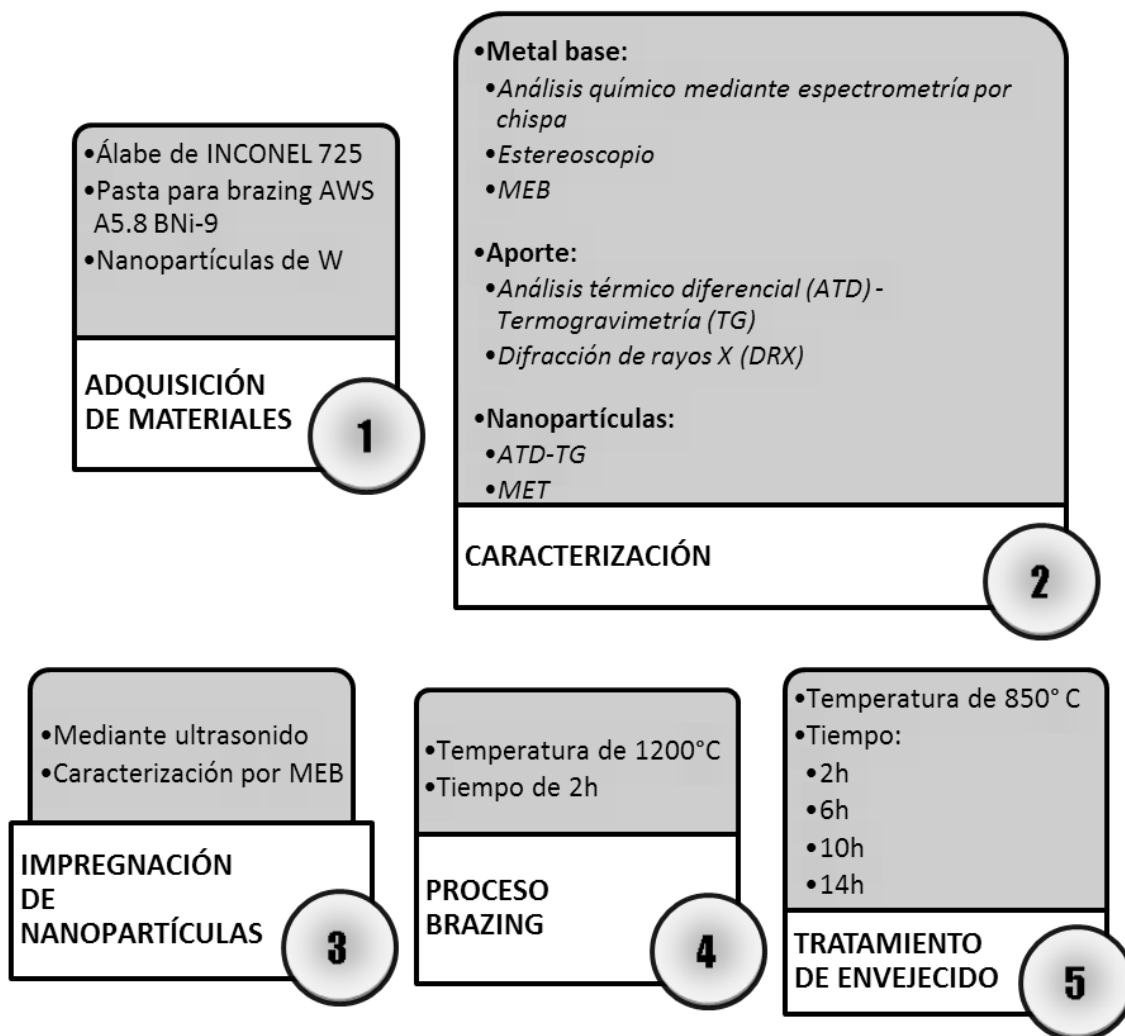


Figura 3.1 Representación esquemática de la metodología empleada en la etapa 1

### 3.2 Etapa 2: Caracterización del cordón de soldadura y medición de microdureza

Esta etapa comprende lo referente a la observación mediante MO y MEB de la microestructura resultante en el cordón de soldadura sin y con aplicación de nanopartículas de W. Consecutivo a la caracterización se realizará la medición de la microdureza en escala Vickers. Por último, se analizarán y discutirán los resultados obtenidos para llegar a las conclusiones del trabajo realizado.

En la Figura 3.2 se observa el diagrama representativo de la metodología en etapa 2.

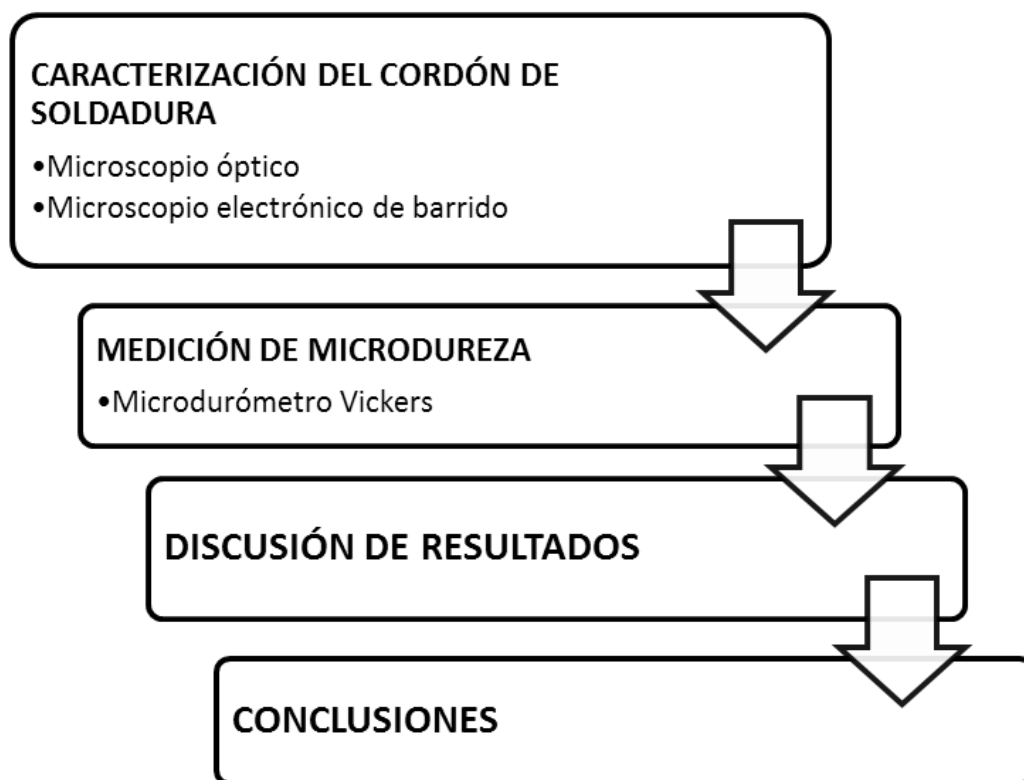


Figura 3.2 Diagrama representativo de la metodología empleada en la etapa 2

# **CAPÍTULO 4**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Adquisición y caracterización de materiales**

En este apartado se detallan los materiales y sustancias utilizadas, así como su rol en la preparación de las muestras de análisis, lo cual se hizo con sumo cuidado para destacar con mayor exactitud la influencia que tienen y su comportamiento en la experimentación. Esto condujo a obtener una conducta real de cada una de ellas con el propósito de alcanzar un mayor conocimiento y comprensión del fenómeno de influencia y actuación.

Los materiales que se adquirieron fueron: álabe de INCONEL 725, nanopartículas de W, y pasta para brazing AWS A5.8-04 BNi-9.

### 4.1.1 Metal base

La experimentación se llevó a cabo en muestras obtenidas de un álabe fracturado de aleación base níquel el cual fue extraído de una turbina de gas industrial. El álabe fracturado se puede observar en la Figura 4.1

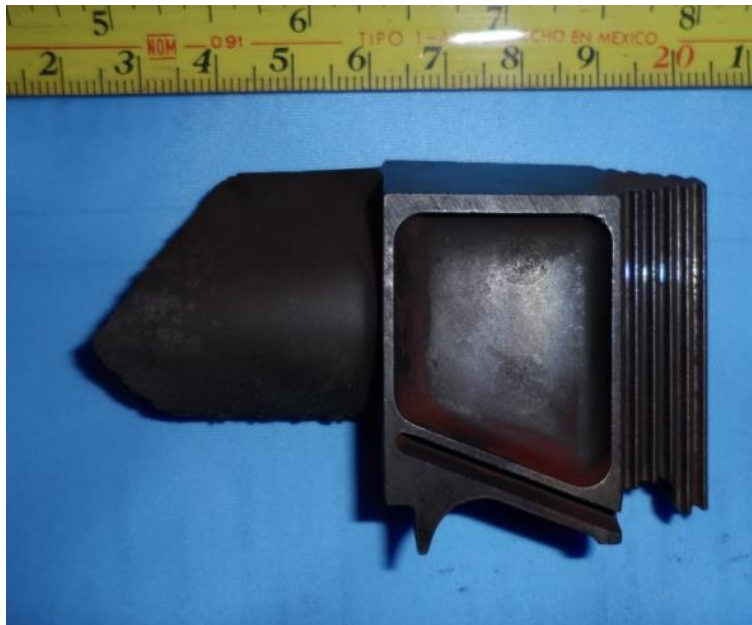


Figura 4.1 Álabe fracturado de material base Ni: Componente de una turbina de gas industrial

La identificación cuantitativa de la composición química del álabe se llevó a cabo por la técnica de espectrometría por chispa utilizando estándares de Ni, Cr, Nb, Ti y Al. El propósito de este análisis es conocer la composición de los elementos principales que permitan aplicar correctamente los procesos de tratamientos térmicos, ya que dichos elementos definen las curvas de transformación. Asimismo, la muestra fue analizada por el método Semicuantitativo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) con dispersión de longitud de onda empleando un equipo marca Bruker modelo S4 Pioneer, usando una fuente de excitación de 4 kW y, el análisis de los elementos resultante se realizó por el paquete computacional Spectra Plus.

### 4.1.2 Metal de aporte: pasta para brazing

El metal de aporte que se utilizó para realizar el presente estudio fue una pasta de Ni con contenido de B relativamente alto (AWS A5.8-04 BNi-9), y se puede observar una imagen de su contenedor en la Figura 4.2. De acuerdo a la AWS esta pasta es factible de utilizar de acuerdo a la composición química del álabe en estudio, además de que la recomiendan para reparación de componentes de turbinas que se encuentran sometidos a elevados esfuerzos durante su calentamiento a temperaturas que van de los 500 a los 650 °C.



Figura 4.2 Pasta Nicrobraz 150-S (AWS A5.8-04 BNi-9) usado para soldar álabes de turbina base níquel por el proceso brazing

Muestras de la pasta se analizaron térmicamente hasta temperaturas de 1400°C empleando rampas de calentamiento de 10°C/min y enfriamiento lento dentro del horno. Esto se realizó mediante análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG) en un equipo marca TA-Instruments modelo SDT Q600.

En el caso del ATD, esta técnica permite identificar cualitativamente eventos térmicos: exotérmico y endotérmico. Debido a transformaciones de fase (estructura cristalina) o cambios de estado (sólido a líquido o de líquido a gas) en función de la temperatura. Los picos convexos en las curvas resultantes indican reacciones exotérmicas y los picos cóncavos indican reacciones endotérmicas. Posteriormente para corroborar los cambios de fase o de estado se llevó a cabo un análisis TG para mostrar cambios de masa en unidades de porcentaje (%), esto hasta llegar a la temperatura de 1400°C igual que en el ATD.

La pasta fue analizada por medio de difracción de rayos X (DRX) usando un equipo Phillips X'Pert 3040 para detectar qué compuestos y elementos están presentes en ella. Finalmente se observó su superficie con un MEB marca Philips con la técnica de electrones secundarios y retrodispersados según fuese el caso.

### **4.1.3 Nanopartículas de W**

Las nanopartículas empleadas para el presente estudio fueron de W grado reactivo marca Springyng-Sasano de morfología esférica con tamaños aproximados de 200 nm.

La caracterización se hizo por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), para llevarla a cabo se tomaron nanopartículas tal y como estaban en su contenedor original.

## 4.2 Equipo de experimentación

El equipo empleado para llevar a cabo la unión por medio de brazing de las muestras de álabe fracturadas se puede ver en la Figura 4.3. Consta de un horno vertical-tubular marca Thermcraft modelo 310-1ZV-ST que alcanza una temperatura máxima de 1700 °C; cuenta con un controlador de temperatura programable para rampas de calentamiento y enfriamiento, cuenta con un medidor de temperatura externo marca Omega conectado a un termopar tipo R para corroborar la temperatura del controlador. Para el control y generación de la atmósfera de bajo vacío ( $10^{-3}$  Torr) en el interior del horno, se empleó una bomba de vacío marca Vrater. Durante el proceso de unión se utilizó gas argón de ultra-alta pureza (99.9999%) para generar una atmósfera inerte en el interior del horno.



Figura 4.3 Acondicionamiento del horno de resistencias para aplicación del proceso brazing

Para colocar las piezas en el interior del horno, se emplearon refractarios plásticos de alúmina 80:20 para soporte de las muestras a ser unidas por brazing y tratadas térmicamente. En la Figura 4.4 se observa cómo la muestra a reparar se coloca sobre el refractario plástico.



Figura 4.4 Álabe con pasta para brazing colocada sobre barro refractario plástico antes de iniciar el proceso

### 4.3 Preparación de las muestras

#### 4.3.1 Inspección de la superficie de fractura

Antes de llevar a cabo la impregnación y reparación de las muestras, se inspeccionó la superficie de fractura de la muestra del álabe de INCONEL 725 dañado. Primeramente fue caracterizada a diferentes ampliaciones mediante un estereoscopio marca Olympus y un microscopio electrónico de barrido marca



Philips. Esto con el fin de observar y examinar las topografías para definir el tipo de fractura de acuerdo a la clasificación de instituciones, como por ejemplo ASTM, que se encargan de desarrollar normas referentes a los modos de falla.

### **4.3.2 Impregnación de la superficie de fractura con nanopartículas de W**

Para colocar las nanopartículas de W sobre las superficies de fractura, se utilizó un equipo de baño ultrasónico marca Branson modelo 5510. Se colocaron 0.5g de nanopartículas en un vaso de precipitados para que fueran dispersadas 5 veces en etanol por 1h dentro del baño de ultrasonido, y se concentraron posteriormente en vasos de precipitados de 15 y 50 ml marca VWR. Dentro de los vasos se colocaron las muestras de álabe, quedando éstas sumergidas en la solución y posterior se introdujeron los recipientes en el baño de ultrasonido para que las nanopartículas se depositaran sobre la superficie de fractura. El tiempo de impregnación (sonicación) para cada una de las muestras fue de 30 minutos con el fin de depositarlas en el interior de las microgrietas y microporos de trayectorias complejas y estrechas. Después de este tiempo las muestras se extrajeron con la ayuda de rejillas de Cu y se secaron con un poco de ventilación. Finalmente, a altas ampliaciones por MEB se observó la superficie de fractura impregnada de nanopartículas de W.

### **4.3.3 Proceso brazing y tratamientos térmicos de envejecido**

Para llevar a cabo el proceso brazing las fracturas se manejaron en dos estados: 1) fracturas en un estado natural de falla y, 2) fracturas impregnadas con nanopartículas. Las fracturas en ambas condiciones se cubrieron con pasta para brazing. Con el propósito de facilitar la unión de las piezas, éstas se

colocaron en un material refractario tal y como se mostró anteriormente en la fotografía de la Figura 4.4.

Las muestras montadas en el refractario se introdujeron en el horno y se situaron en la zona donde se encuentra la fuente de calor del mismo. Una vez asentadas las condiciones de seguridad y precisión de trabajo en el equipo de calentamiento, se calibró un vacío del orden de  $10^{-3}$  Torr por 1 min, la cual liberó la presión negativa de vacío a fin de luego inyectar un flujo de gas argón de 0.1 ml/min. Esta práctica tiene como fin reducir al mínimo posible los agentes oxidantes (en el interior del horno) que puedan tener un efecto nocivo en los resultados de la experimentación. Se mantuvo de manera continua el flujo de gas durante de todo el tiempo de calentamiento (proceso brazing a 1200 °C durante 2 h) para mantener las condiciones antioxidantes.

Después del proceso de unión, las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico de envejecimiento a una temperatura de 850°C en cuatro diferentes tiempos (2, 6, 10 y 14h), esto con el fin de modificar las condiciones microestructurales de las fracturas reparadas.

La Tabla 4.1 detalla las condiciones de temperatura y tiempo de los tratamientos térmicos, tanto de proceso como de envejecimiento, así como el tipo de enfriamiento. Igualmente se informa en dicha tabla, las condiciones superficiales de fractura referentes a la presencia de nanopartículas o ausencia de las mismas. En esta experimentación se valoraron velocidades de enfriamiento y calentamiento del orden de 10°C/min.

Tabla 4.1 Temperaturas y tiempos del proceso brazing y envejecimiento para las muestras de INCONEL 725.

Tipo de proceso	Condición superficial	Temperatura de brazing (°C)	Tiempo de brazing (h)	Temperatura de envejecimiento (°C)	Tiempo de envejecimiento (h)	Enfriamiento
Brazing	Con y sin nanopartículas de W	1200	2	---	---	
Brazing + envejecimiento	Con nanopartículas de W	1200	2	850	2 6 10 14	Aire

#### 4.4 Caracterización metalográfica del cordón de soldadura mediante microscopía óptica y electrónica

Para la preparación metalográfica, se utilizó una cortadora de disco de carburo de silicio marca Struers, y posterior se hizo el montaje de las muestras en condiciones a temperatura ambiente, evitando así la degradación del encapsulamiento con el uso posterior de reactivos químicos. En el desbaste de las superficies de análisis se usó una desbastadora empleando abrasivos de carburo de silicio dentro de un rango que va de 80 a 2400 el tamaño de grano a velocidades entre las 250-300 rpm. El acabado a espejo se realizó en una pulidora a velocidad de 250-300 rpm sobre paños Microcloth y empleando pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  marca Struers y alcohol etílico grado industrial para eliminar residuos de pulido y evitar la formación de ralladuras del tipo cometa.

El baño ultrasónico fue utilizado para la eliminación de los residuos del pulido. Se colocaron las muestras pulidas dentro de éste durante 5 minutos. Después fueron limpiadas con algodón y se secaron con aire caliente.

Para revelar la microestructura se empleó un ataque electroquímico utilizando una fuente de poder de 3 V y 0.4 A. Este ataque tuvo una duración de 3s. El agente químico empleado consiste en 10 ml de  $H_3PO_4$ , 50 ml  $H_2SO_4$  y 40 ml  $HNO_3$ .

La inspección de las muestras se llevó a cabo en MO. En el caso de altas ampliaciones se utilizó MEB con análisis de energía dispersada de rayos X (AEDX) y un MET marca Titán. Para el análisis térmico diferencial y termogravimétrico se utilizaron equipos marca Philips.

Con la caracterización de la microestructura se identificó las zonas de influencia del brazing nombradas como: Zona de Fusión, Zona Isotérmica y Metal Base. En estas se manifiestan fenómenos por efecto de los cambios termoquímicos durante la creación del cordón de soldadura, éstos tienen la influencia más energética en la morfología de la microestructura. Dicha caracterización se realizó en muestras pulidas, a fin de identificar la zona de reacción entre el metal base y las nanopartículas. Este registro se llevó a cabo a diversas ampliaciones. Después se realizó la observación de las muestras atacadas electroquímicamente para ver la microestructura resultante e identificar el tamaño de los eutécticos y fases frágiles presentes.

#### **4.5 Medición de dureza en muestras unidas por brazing**

Los ensayos de microdureza se llevaron a cabo en un microdurómetro Vickers/Knoop marca Wilson Instruments modelo Tukon 2100B usando una carga de 500 gf con un indentador piramidal. Cabe mencionar que se realizaron 15 mediciones en las tres zonas mencionadas en el punto 4.4. Las mediciones se llevaron a cabo en las muestras preparadas metalográficamente, previamente atacadas electroquímicamente.

# **CAPÍTULO 5**

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En esta sección se presentan los resultados que se evidenciaron durante la experimentación de las muestras soldadas: análisis químicos y térmicos, evaluación de microestructura, medición de microdureza. Se discute sobre los mismos para fundamentar las razones que dieron origen a los diferentes fenómenos de cambio que se observaron durante los ensayos experimentales.

### **5.1 Caracterización de materiales de experimentación**

#### **5.1.1 Metal base**

La Tabla 5.1 muestra los resultados obtenidos en el análisis químico por chispa del álabe de turbina empleado en esta investigación y se compara con la composición química reportada en la literatura (24).

Tabla 5.1 Composición química en % e.p. de la muestra de un álabe base níquel.

Muestra	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	C	Mn	Si	P	S	Fe
Analizada	55.2	19	8.2	1.75	1.12	0.18	0.027	0.20	0.15	0.012	0.009	Balance
INCONEL 725	55-59	19-22	7-9.5	2.75-4	1-1.7	0.35	0.03	0.35	0.20	0.015	0.010	Balance

### 5.1.2 Metal de aporte: Pasta para brazing

La Figura 5.1 esquematiza los resultados del ATD y TG de la pasta empleada en el proceso brazing. Se manifiesta una curva del flujo de calor y el porcentaje de masa de la pasta analizada en un rango de 25 a 1400°C. En la curva referente al ATD se aprecia un pico endotérmico a 1080°C que corresponde a la formación de una fase líquida. El corto tamaño del pico corresponde a una rapidez de absorción de calor para generar el líquido antes de solidificar. Este tipo de líquidos son llamados fases líquidas transitorias. Reportes en la literatura (7) informan que la formación de la fase líquida transitoria ocurre en menos de 1s.

Por otra parte, en la misma Figura 5.1, la curva correspondiente al análisis por TG da evidencia que a 800°C hay una ganancia en masa de la pasta, se sugiere que esto se debe a las reacciones químicas entre los mismos elementos lo cual conlleva a la formación de nuevas fases en una atmósfera de gas inerte (Ar). En la curva ATD esta ganancia se manifiesta por un pico exotérmico. Adicionalmente, se establece que la fase líquida transitoria a 1080°C se debe a la presencia de eutécticos en la pasta ( $Ni_3B$ ). Evidentemente, este resultado es consistente con lo reportado en la literatura (39).

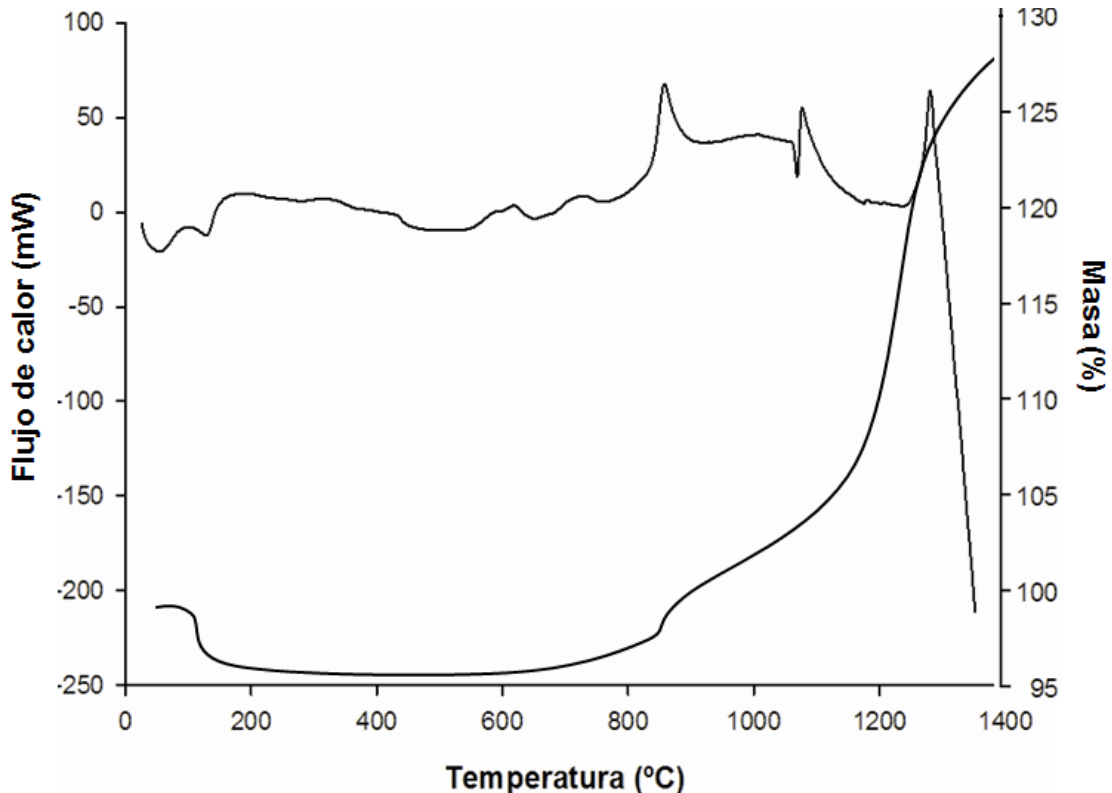


Figura 5.1 ATD y TG de la pasta AWS A5.8-04 BNi-9

Reportes en la literatura (15; 16) establecen la composición química del metal de aporte. Sin embargo, en base a un nuevo análisis por DRX de la pasta (Figura 5.2) y acorde a las cartas recientes encontradas en el ángulo incidente se tiene los siguientes compuestos: el metal de aporte está predominantemente compuesto de fases cúbicas policristalinas de Ni,  $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ ,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{23-x}\text{B}_6$ , y la fase ortorrómbica  $\text{Ni}_3\text{B}$ . Como se había mencionado, este último compuesto presenta un eutéctico de bajo punto de fusión aproximadamente de  $1156^\circ\text{C}$  que se forma a partir de una región de estabilidad de inmiscibilidad, esto de acuerdo a la literatura (39).

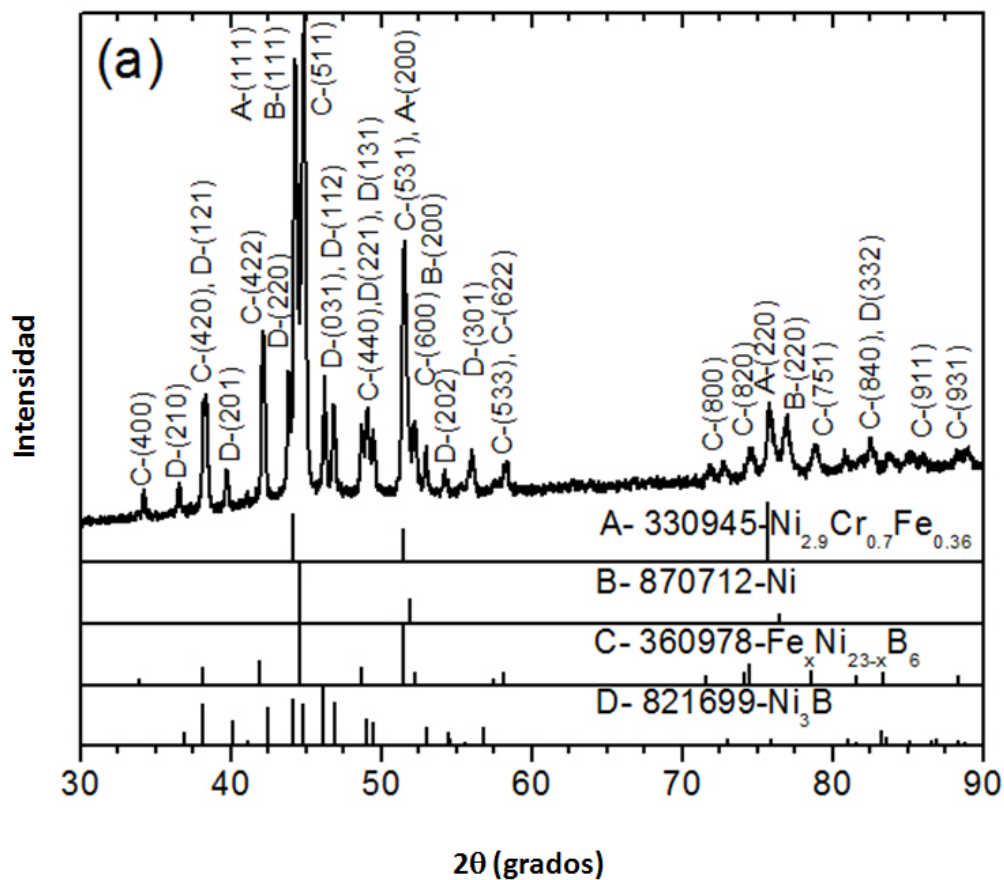


Figura 5.2 Patrón de difracción de rayos X de la pasta AWS A5.8 B Ni-9

En la Figura 5.3 se muestra una imagen de la superficie de la pasta obtenida mediante MEB, esta observación se hizo por la técnica de electrones secundarios. En la fotografía se puede apreciar que la pasta se encuentra conformada por aglomerados de diversos tamaños. Cabe mencionar que se tienen una variedad de tamaños incluso mayores a  $50\mu\text{m}$ , lo cual representa un problema técnico en el llenado de microgrietas durante la preparación de la fractura.



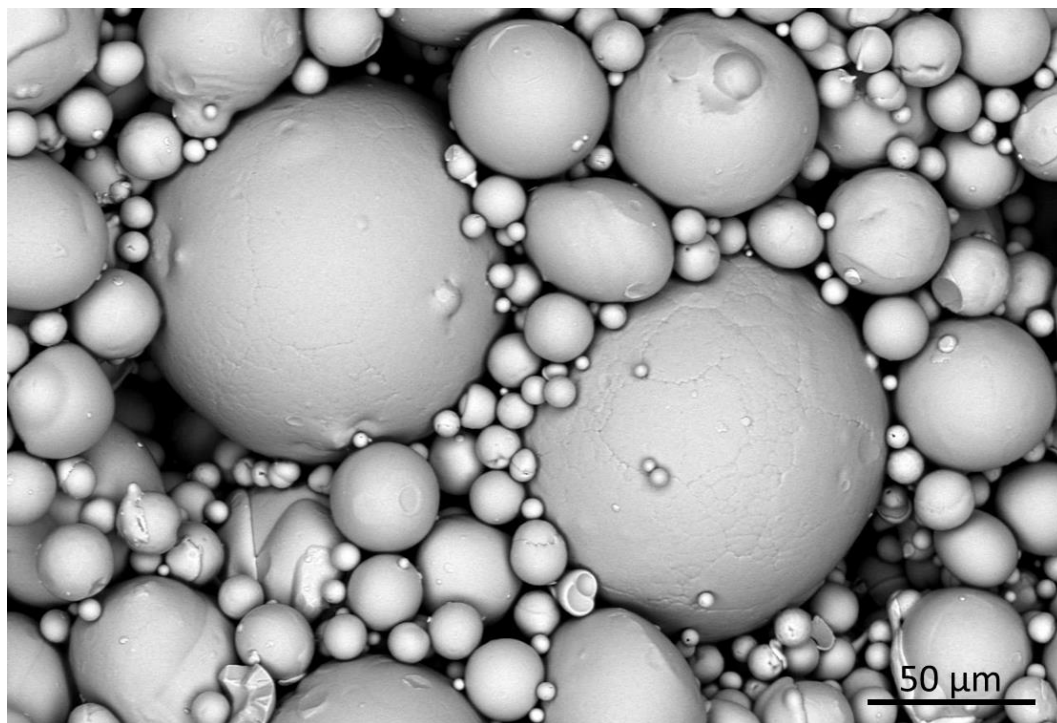


Figura 5.3 Imagen de la pasta para brazing AWS A5.8 BNi-9 obtenida por MEB con técnica de electrones secundarios

Después de la observación de la superficie de la pasta se le realizó un AEDX, los resultados se pueden apreciar en la Figura 5.4. Esta imagen muestra la composición química elemental cuantitativa del aporte, apreciándose altos contenidos de Ni siendo mayores a 55 % e.p. Contenidos de Cr y C mayores al 10% e.p. Estos porcentajes coinciden con la norma AWS A5.8-04. En el caso del boro es incierta su detección y cuantificación mediante esta técnica debido a la masa atómica de este elemento. Como nota, es importante aclarar que el Cr no está identificado en el patrón de DRX debido a que la técnica sólo identifica contenidos mayores al 5% de la fase.

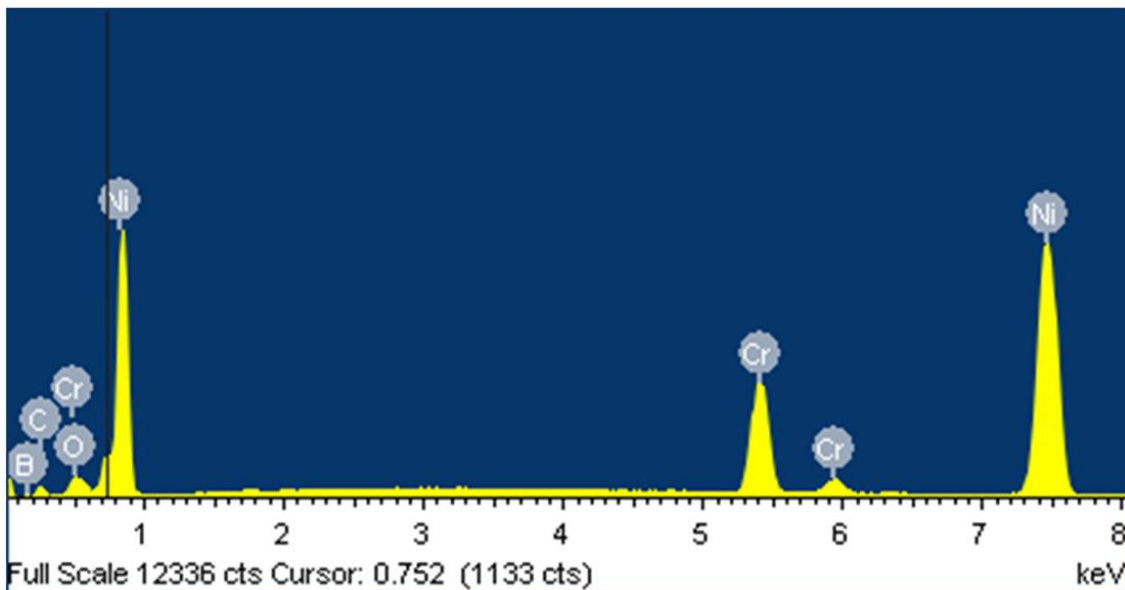


Figura 5.4 Análisis químico puntual por AEDX en el MEB sobre la superficie de la pasta para brazing AWS A5.8 BNi-9

### 5.1.3 Nanopartículas de W: análisis por MET sin y con dispersión

En la Figura 5.5 se pueden observar tamaños de partículas de 200 nm, las cuales forman aglomerados de diversos tamaños. Adicionalmente, se llevó a cabo un AEDX a las nanopartículas después de observarlas y en la Figura 5.6 se pueden apreciar los resultados obtenidos en cuanto a composición química, observándose un alto contenido de W con algunas trazas de Cu, O y C, las cuales coinciden con la composición química del portamuestras.

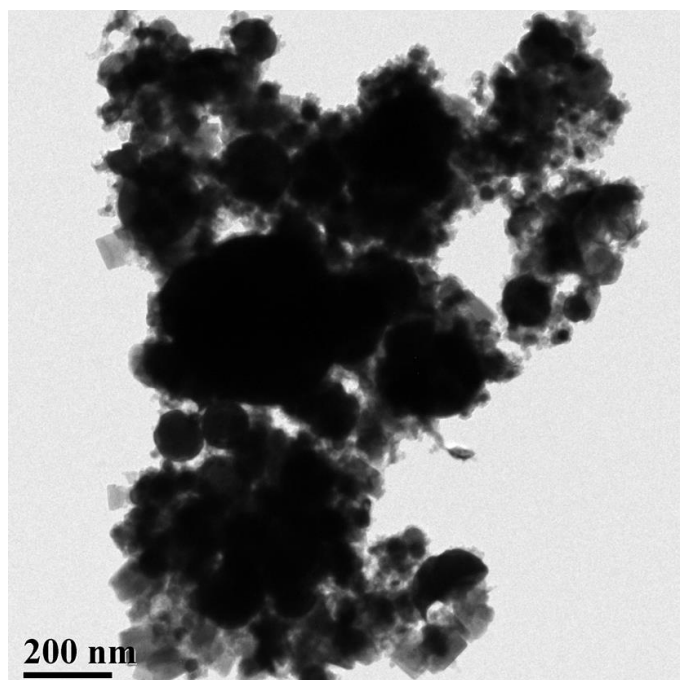


Figura 5.5 Imagen por MET de nanopartículas de W sin dispersar

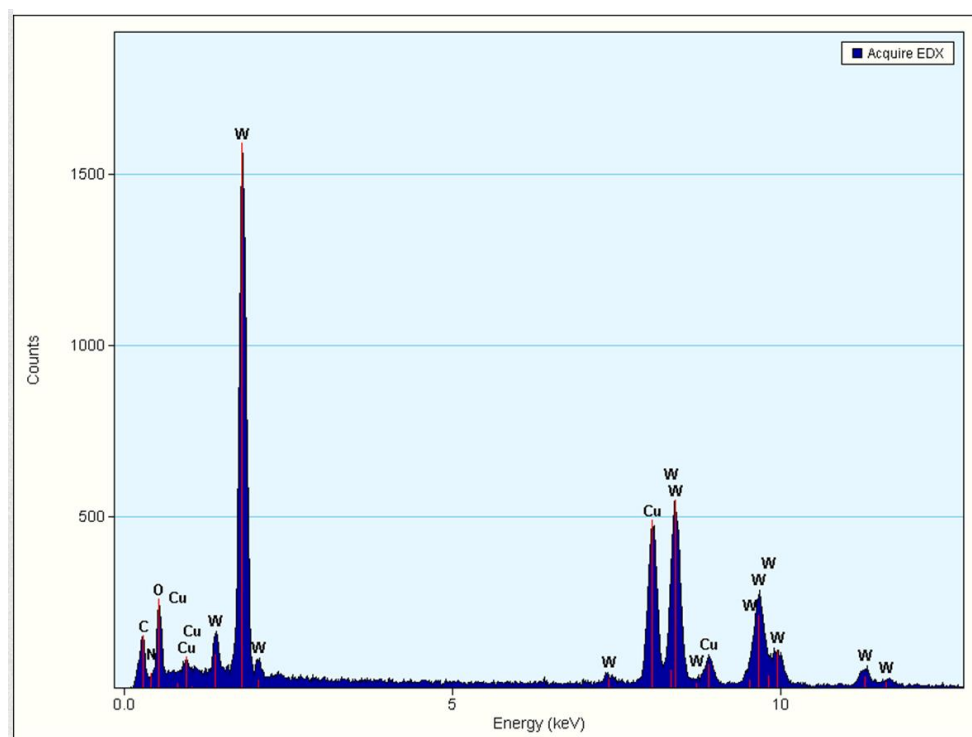


Figura 5.6 Análisis químico por energía dispersiva de rayos-X de nanopartículas de W

Por separado se colocaron 0.0001g de nanopartículas en un vial de vidrio y se sonicaron en etanol. Se observaron mediante METAR después de cinco sonicaciones, observándose tamaños de partículas y aglomerados menores a 100nm y también así mayor homogeneidad en los mismos (Figura 5.7).

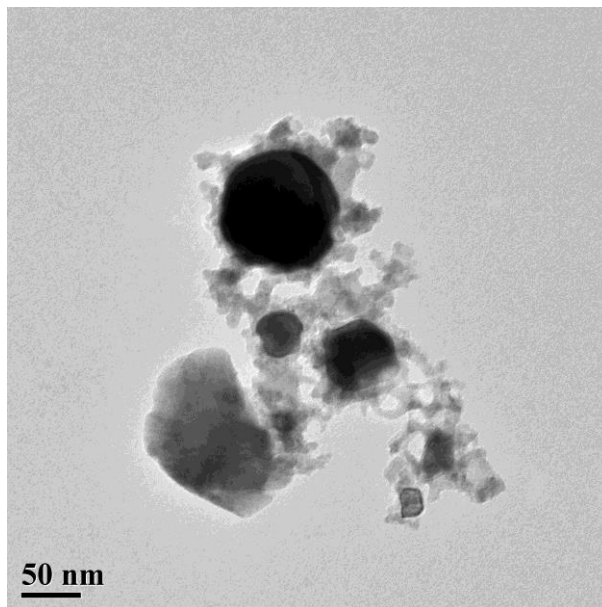


Figura 5.7 Imagen de transmisión electrónica de las nanopartículas de W dispersadas en etanol

## 5.2 Preparación de las muestras

### 5.2.1 Inspección de la superficie de fractura

En las Figura 5.8 y Figura 5.9 se observa la muestra del álabe en estudio. En la Figura 5.8 se puede observar el tamaño de la muestra mediante la escala colocada; y en la Figura 5.9 se aprecian grietas que se extienden y propagan a través del área del material. Debido a la coloración y aspecto topográfico de la superficie de factura, se puede deducir que el álabe falló por el mecanismo de crecimiento y propagación de grieta, y esto se puede corroborar con las

imágenes tanto en el inciso (a), donde se pueden observar algunas fisuras y en el inciso (b) al llegar a los límites de la pieza se logra apreciar cómo se propagan algunas de las grietas.

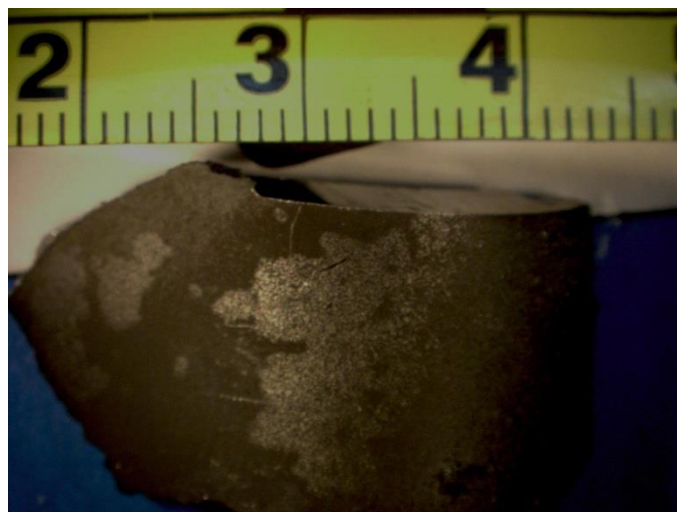


Figura 5.8 Imagen obtenida por estereoscopio a una amplificación de 0.63X del tamaño de una muestra de álabe fracturado base INCONEL 725

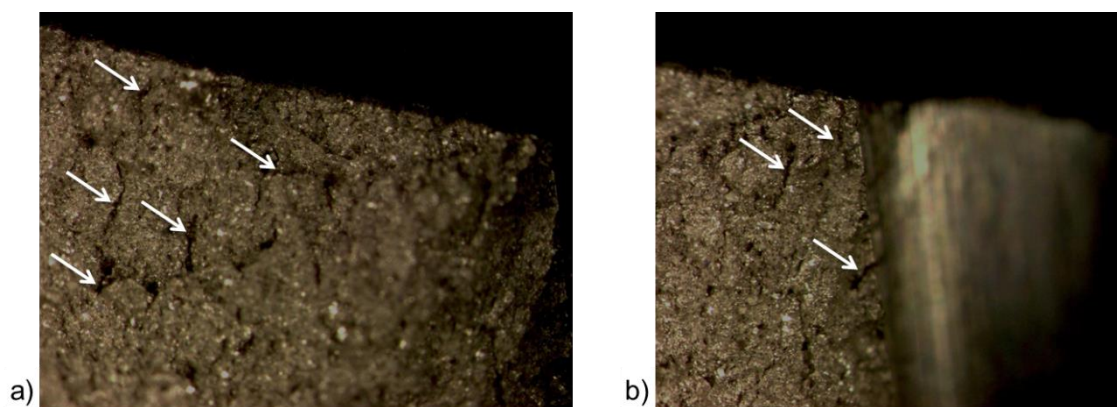


Figura 5.9 Imágenes por estereoscopio de la superficie de fractura de álabe de INCONEL 725. a) Propagación de grietas a amplificaciones de 2.5X, y b) Grietas en las orillas del álabe a amplificaciones de 2.5X

## 5.2.2 Impregnación de la superficie de fractura con nanopartículas de W

La Figura 5.10 muestra las imágenes de MEB de la superficie de fractura sin y con aplicación de nanopartículas. En el inciso (a) se observa la topografía de la superficie sin ninguna impregnación de nanopartículas y se pueden apreciar además los agrietamientos. Por otro lado, en el inciso (b) se puede corroborar la colocación exitosa de las nanopartículas sobre la mayor parte de la superficie después de la sonicación. Si se observa con mayor detenimiento la fotografía se puede ver que hay nanopartículas depositadas en el interior de agrietamientos con gap de aproximadamente  $5\mu\text{m}$ .

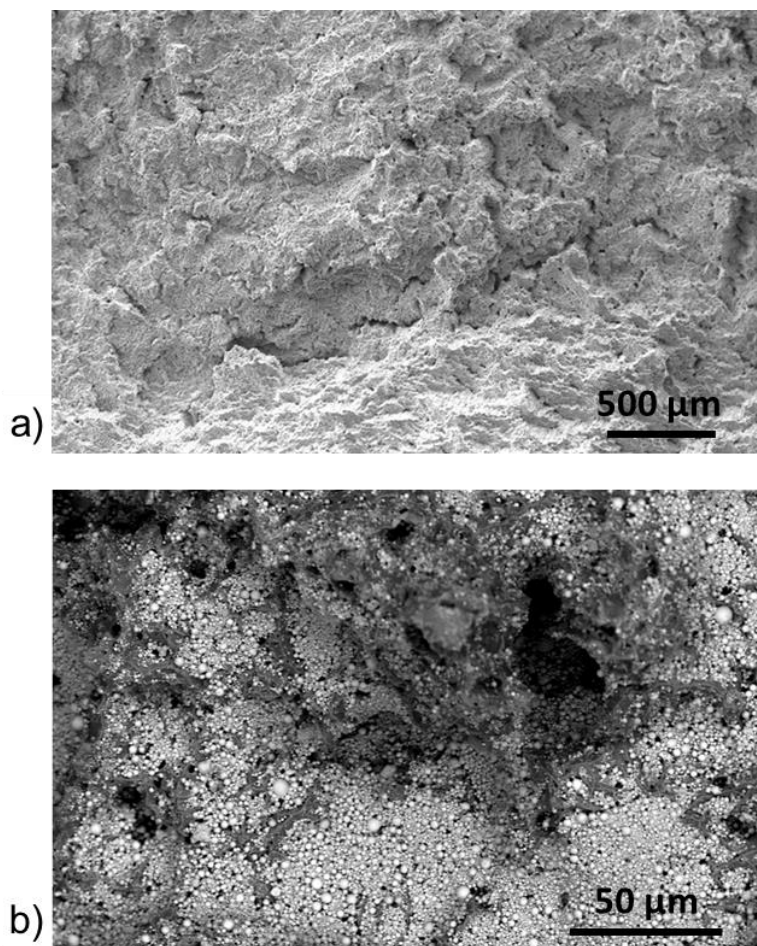


Figura 5.10 Imágenes por MEB de la superficie de fractura sin y con nanopartículas de W: a) MEB por electrones retrodispersados sin impregnación y b) MEB por electrones secundarios con impregnación; ambas muestras aporte

### 5.3 ATD de las superficies de fractura con impregnación de nanopartículas de W sin metal de aporte

Previo al proceso de reparación de álabes por brazing, las nanopartículas de W se analizaron mediante ATD a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min. Posteriormente se introdujeron al horno a 1200°C por 60 minutos fracturas impregnadas de nanopartículas de W sin usar pasta. En el inciso (a) de la Figura 5.11 se muestra la curva arrojada por el ATD de las nanopartículas de W. Se aprecia una curva típica de sinterización entre 1100 y 1200°C. Este resultado es consistente con las observaciones realizadas por MEB (Figura 5.11 b). Se aprecia la formación de un líquido entre las partículas de W, evidenciando que tienen alta reactividad superficial. De esta manera favorecen el crecimiento de las mismas por formación de cuellos de sinterización. Esto sugiere la presencia de la formación de películas líquidas (fases líquidas transitorias) sobre la superficie del W.

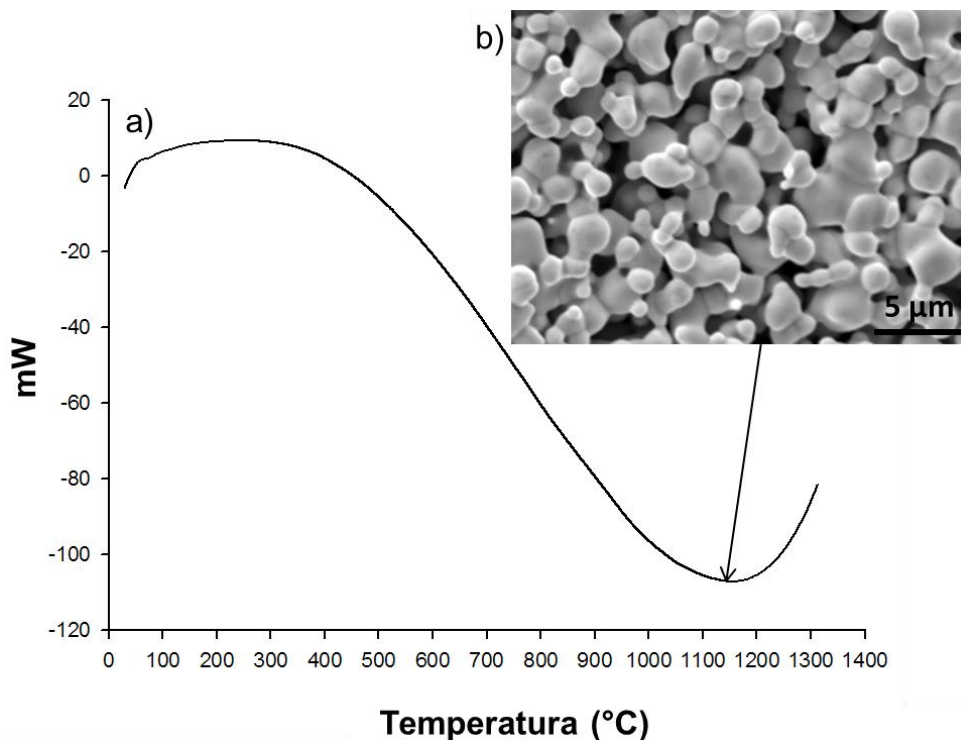


Figura 5.11 a) Curva de ATD de las nanopartículas de W y, b) Imagen de MEB por electrones secundarios de nanopartículas sinterizadas a 1200°C por 60 min



#### 5.4 Caracterización metalográfica del cordón de soldadura mediante microscopía óptica y electrónica

Antes de inspeccionar y analizar el cordón de soldadura por técnicas de microscopía, se comprobó de manera visual la soldadura de la muestra (Figura 5.12).



Figura 5.12 Imagen de muestra de álabe de INCONEL 725 unido por el proceso brazing a 1200 °C por 2 h

En la preparación de los especímenes para el análisis metalográfico se utilizó el proceso tradicional de desbaste y pulido a espejo, así como el montaje en resina para una mejor manipulación.



### 5.4.1 Inspección de la microestructura después del proceso brazing con y sin nanopartículas de W

Como en el capítulo anterior se mencionó, se llevó a cabo la unión de una muestra de álabe de INCONEL 725 sin previa aplicación de nanopartículas y sin envejecimiento. Dicha muestra fue inspeccionada mediante microscopía óptica y se obtuvieron imágenes como la que se muestra en la Figura 5.13, en donde se pueden apreciar tres tipos de zonas: la zona del substrato del metal base, la zona de crecimiento isotérmico y la zona de fusión. En esta última se observa una estructura dendrítica.

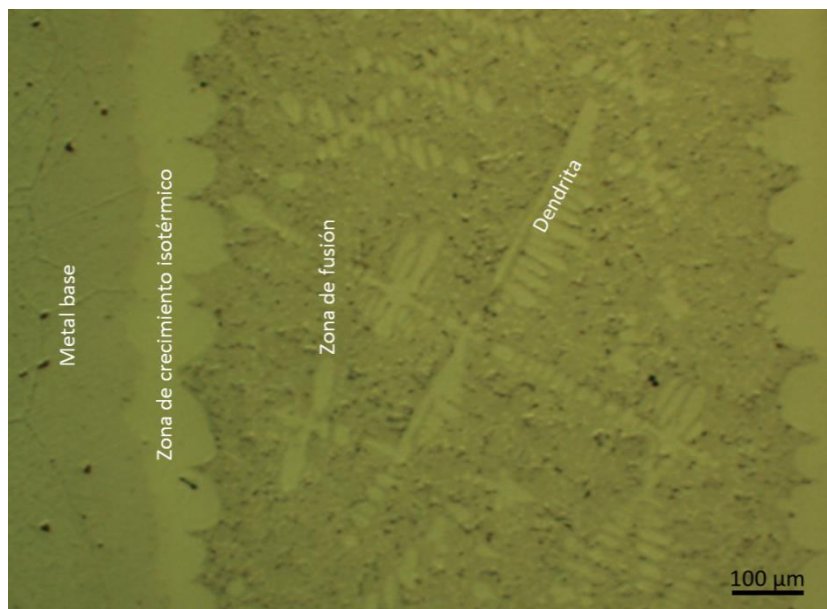


Figura 5.13 Micrografía en condición de pulido sobre álabe de INCONEL 725 sin nanopartículas de W sobre la superficie de fractura, reparada por brazing a 1200 °C durante 2 h

En la Figura 5.14 se presenta la imagen de la microestructura de una muestra de INCONEL 725 soldada mediante el proceso brazing a 1200 °C durante 2h y con la previa aplicación de nanopartículas de W en la superficie de fractura. Como se puede notar al comparar esta imagen con la imagen tomada

a la muestra que no tiene W se observa que la zona de crecimiento isotérmico ha desaparecido, esto se debe a la presencia del W ya que este ha comenzado a difundir en el metal de aporte y las especies químicas de la pasta se mueven hacia el metal de aporte y esto promueve la difusión, por eso el cambio tan notorio en la microestructura del cordón de soldadura.



Figura 5.14 Micrografía en condición de pulido de una muestra de álabe reparada por brazing a 1200 °C durante 2 h usando nanopartículas de W sobre la superficie de fractura

## 5.4.2 Inspección metalográfica de muestras de INCONEL 725 después del tratamiento térmico de envejecimiento en muestras impregnadas con W

### 5.4.2.1 Microscopía óptica: muestras en condición de pulido

La Figura 5.15 a), b), c) y d) muestra micrografías de los especímenes en condición de pulido tratadas térmicamente con un envejecido a 850°C por tiempos de 2, 6, 10 y 14 horas. En el inciso (a) se logra apreciar una considerable cantidad de intermetálicos en la zona de fusión así como la ausencia de la zona de crecimiento isotérmico. A un tratamiento de envejecido

de 6 h se observa un refinamiento de la microestructura adyacente a estructuras dendríticas (Figura 5.15 b). Conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento, a 10 y 14 h la zona de fusión adquiere un aspecto de “engrosamiento microestructural”, debido a la difusión en estado sólido de las especies químicas de la pasta y el metal base.

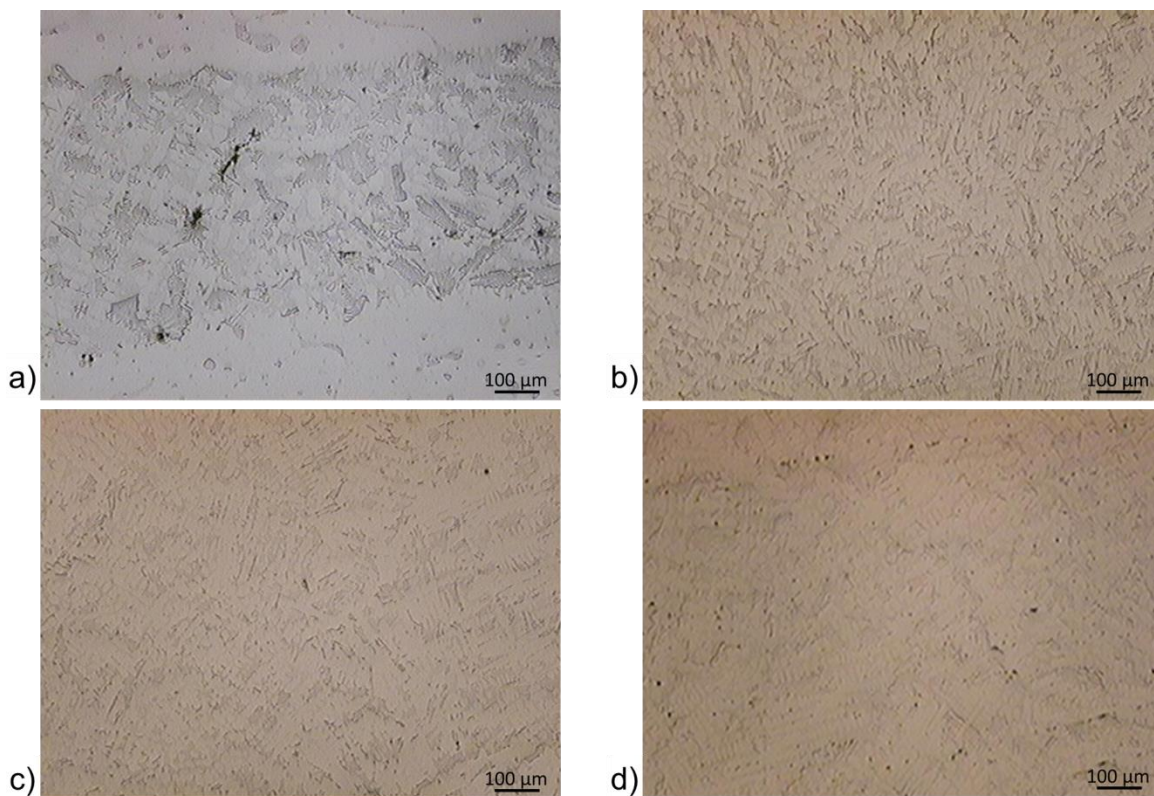


Figura 5.15 Micrografías en condición de pulido de zona de fusión de una muestra de INCONEL 725 impregnadas su superficie con W, soldada por brazing a 1200 °C durante 2h y con tratamiento térmico posterior de envejecimiento a 850 °C a diferentes tiempos: a) 2h, b) 6h, c) 10h y, d) 14h

La zona de impregnación de las nanopartículas de W es discontinua y esto se puede observar en la Figura 5.16. Este hecho se debe a un fenómeno de solubilidad en estado sólido del W en la zona de fusión. Por tanto, este resultado es consistente con la extensión de la refinación de la microestructura de grano hasta el metal base.

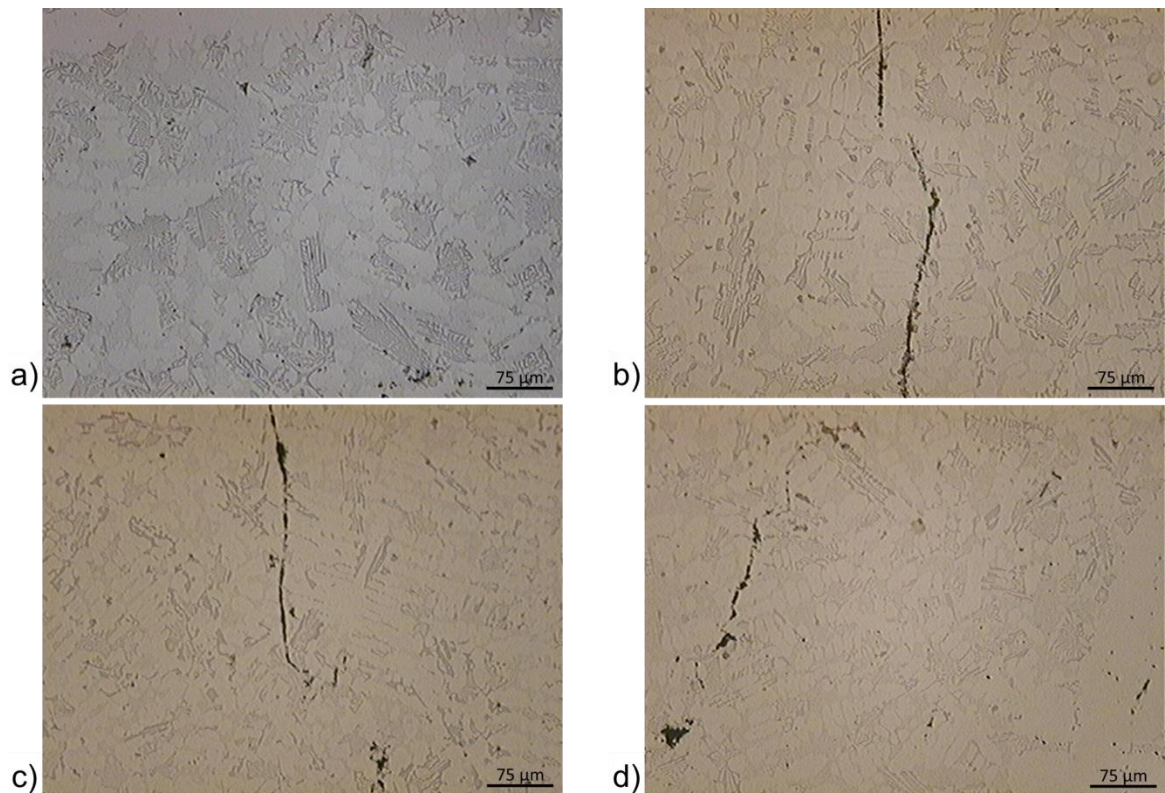


Figura 5.16 Micrografías en condición de pulido con la presencia de líneas de reacción del W después del tratamiento térmico de envejecimiento a 850 °C a diferentes tiempos: a) 2h, b) 6h, c) 10h y, d) 14h. (brazing a 1200 °C durante 2h)

En la Figura 5.17 se muestra a detalle cómo se da la extensión del refinamiento de grano, así como la distancia y disolución de la línea de reacción de las nanopartículas de W, con respecto al metal base. En esta figura se aprecian las zonas de crecimiento isotérmico, líneas de impregnación de las nanopartículas de W y la microestructura en la zona de fusión, las cuales son afectadas por el tratamiento térmico de envejecimiento.



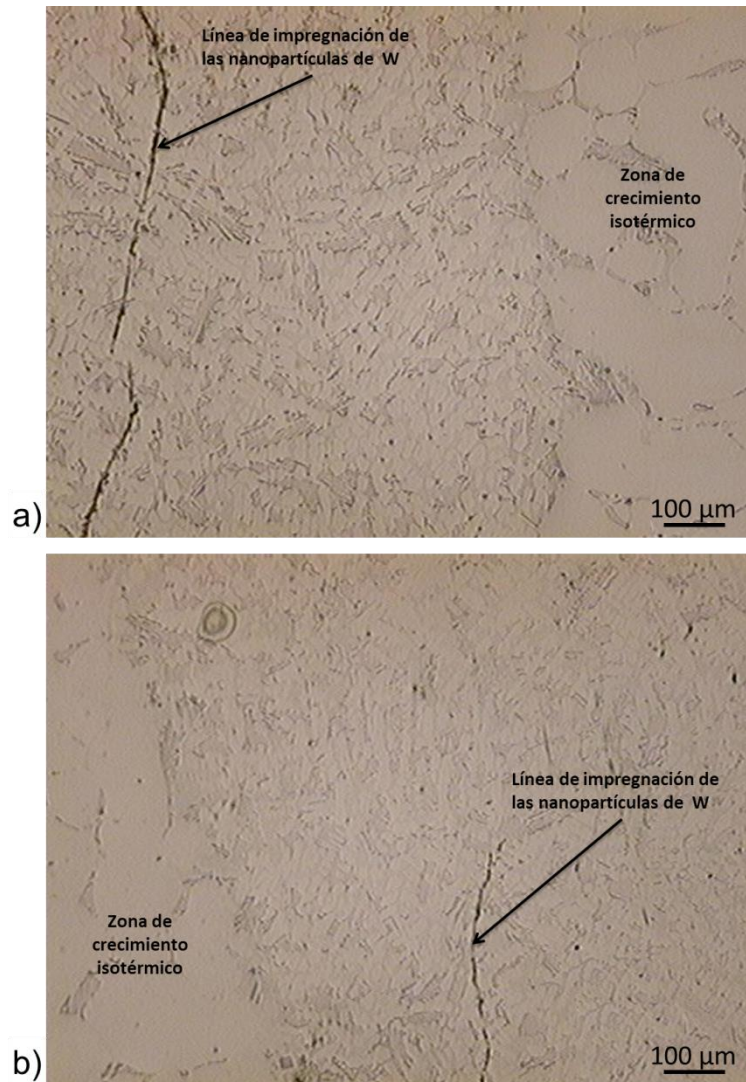


Figura 5.17 Micrografías en condición de pulido de las zonas de unión de muestras con W, mostrando la extensión del refinamiento de la microestructura. brazing a 1200 °C por 2h; y envejecimiento a 850 °C a tiempos de: a) 6h y b) 14h

#### 5.4.2.2 Microscopía óptica: muestras con ataque electroquímico

La disminución del tamaño de las fases eutécticas y la evolución de la morfología gracias a la influencia del W, y el B contenido en la pasta, se logra apreciar en la Figura 5.18. Esto indica que el tiempo y las nanopartículas de W modifican la morfología y el tamaño de los eutécticos. Estos son fases fragilizadoras los cuales entre mayor tamaño tengan desgastarán en corto

tiempo las herramientas de corte al momento de estar rectificando las piezas reparadas por soldadura, así como también hacen más propensas a las mismas a volver a presentar en un corto periodo reincidencia de agrietamientos.

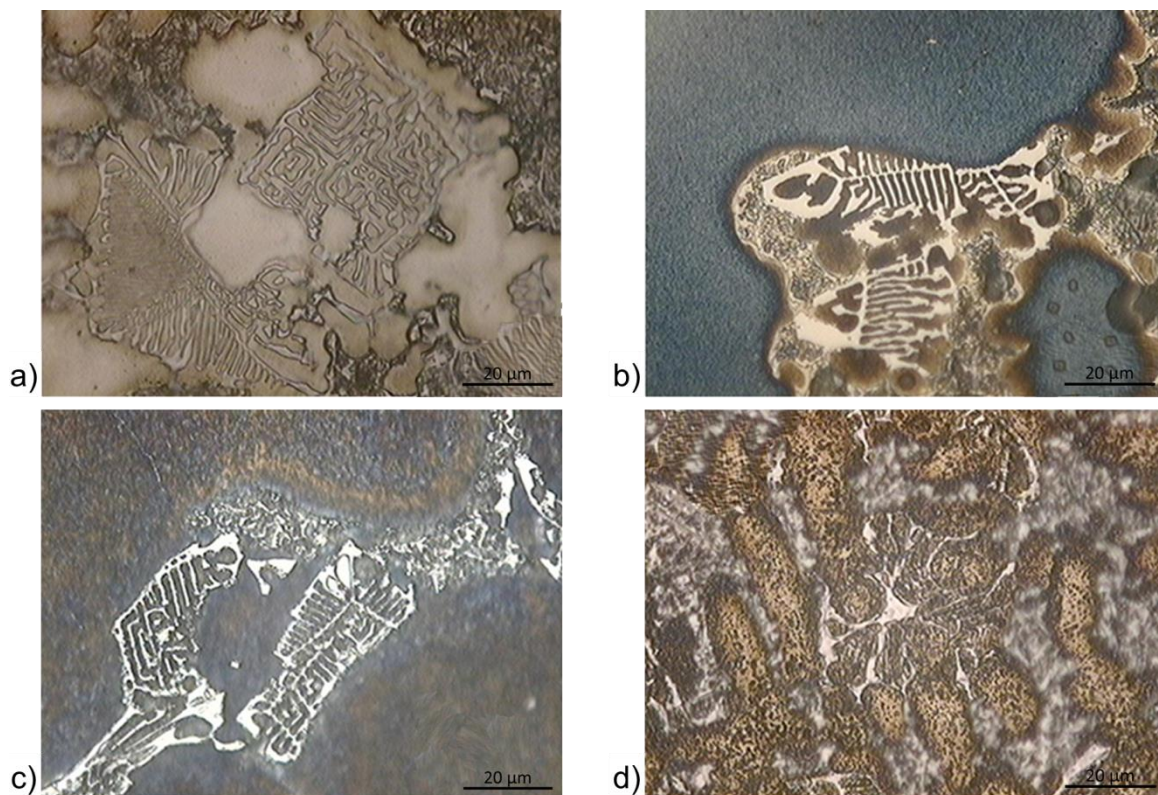


Figura 5.18 Micrografías de muestras atacadas electroquímicamente de álabes unidos por brazing a 1200°C por 2h, con aplicación de nanopartículas de W y envejecidas a 850°C en diferentes tiempos: a) 2h, b) 6h, c) 10h y d) 14h

#### 5.4.2.3 Microscopía electrónica de barrido

A altas ampliaciones, mediante la comparación de las micrografías de las muestras envejecidas a 2 y 14 horas (Figura 5.19 a y b), se aprecia la modificación de los eutécticos.

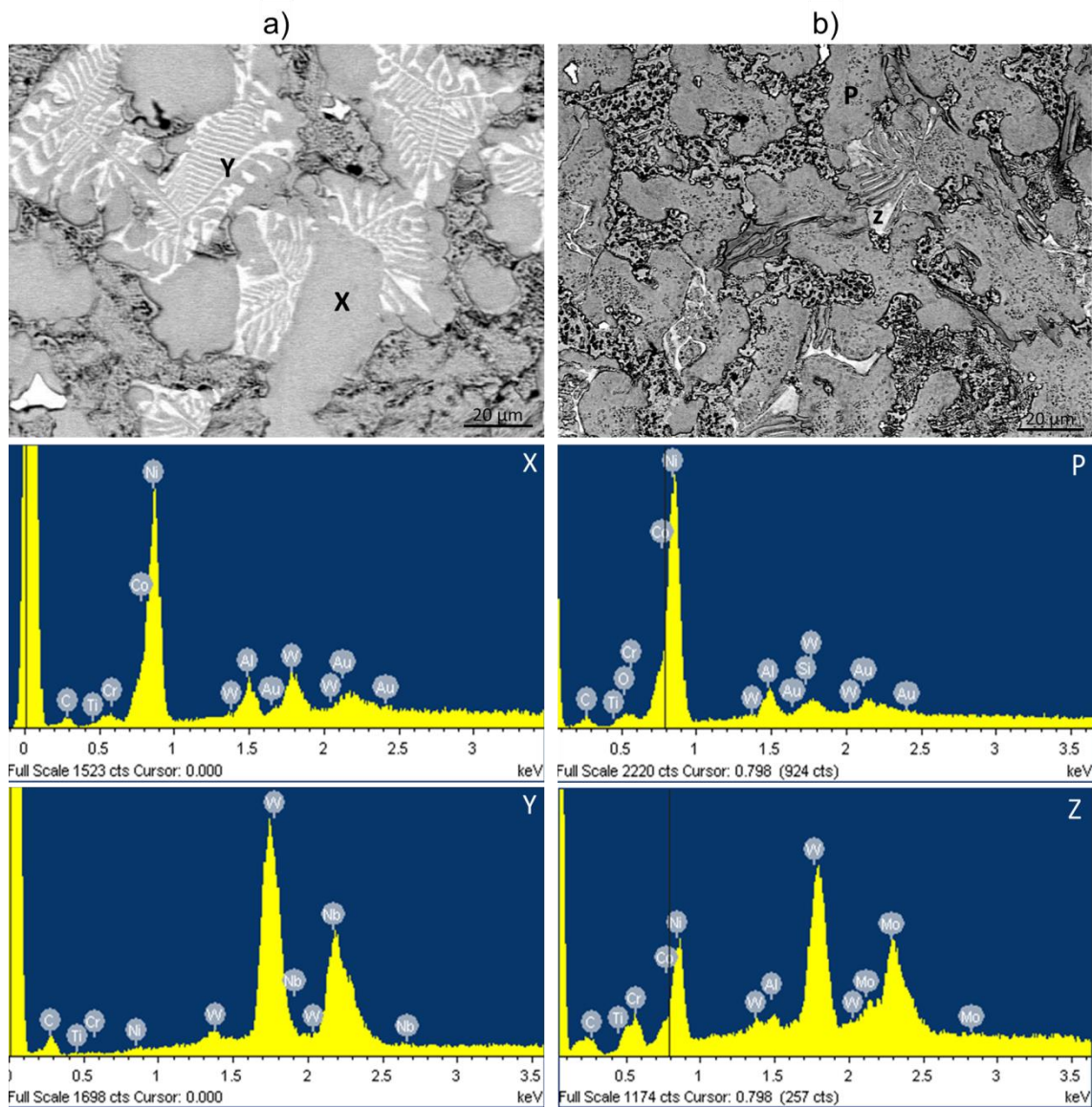


Figura 5.19 Imágenes de MEB por técnica de electrones retrodispersados que muestran eutécticos modificados después del envejecido a 850°C a diferentes tiempos: a) 2h y b) 14h

Realizando una evaluación en la ZAC y el metal base, se identificaron trazas de W en el límite de grano (Figura 5.20). Esto sugiere una alta capacidad de difusión del W a escala nanométrica. Este hecho es relevante, ya que en trabajos anteriores (16) realizados sobre aceros inoxidables 304 no se apreció



tal efecto, debido al alto contenido de cromo, el cual modifica el proceso difusivo del W.

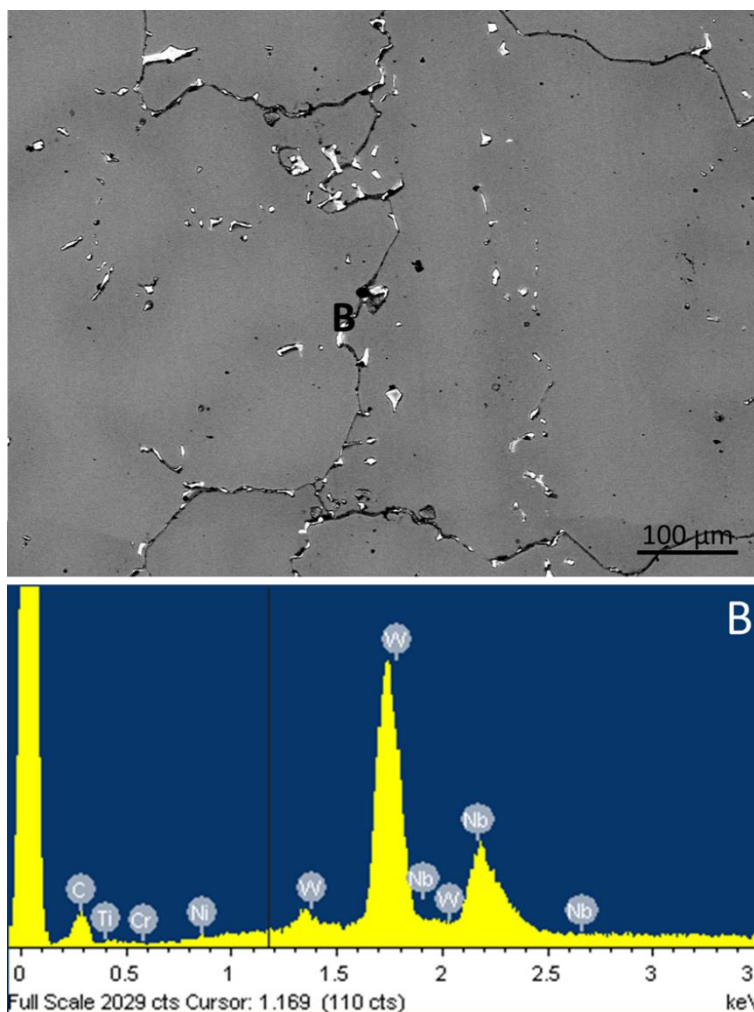


Figura 5.20 Imagen de MEB por electrones retrodispersados y AEDX de fases masivas ricas en W crecidas en el límite de grano del metal base después del envejecimiento a 850°C por 14h

#### 5.4.2.4 Caracterización por MEB con Emisión de Campo Oscuro de la muestra envejecida por 14h

Los álabes de turbina presentan su máximo tiempo de servicio en función del grado de solubilidad y crecimiento de la  $\gamma'$  en la matriz, así como la precipitación de carburos en forma de collar de tamaños suficientes para obstruir mecanismos de deformación del grano a elevadas temperaturas. Bajo este



contexto, se presenta la muestra con 14h de envejecimiento con el fin de corroborar el grado de solubilidad de la fase  $\gamma'$  en la matriz. En este sentido, se presentan imágenes tomadas a altas ampliaciones para caracterizar algunos carburos de diferentes morfologías, así como el grado de solubilidad. Cabe mencionar que esta muestra presentó mayor grado de refinación de estructura y reducción de tamaños de eutécticos e intermetálicos.

La Figura 5.21 muestra un carburo de morfología prismática tetraédrica y su respectivo AEDX. La naturaleza química por el análisis de área muestra diversos elementos de transición inherentes en este carburo. Sin embargo, corresponde a un tipo de carburo MC. Debido a que estos son ricos en Ti. No obstante, se aprecian picos en menor intensidad de W.

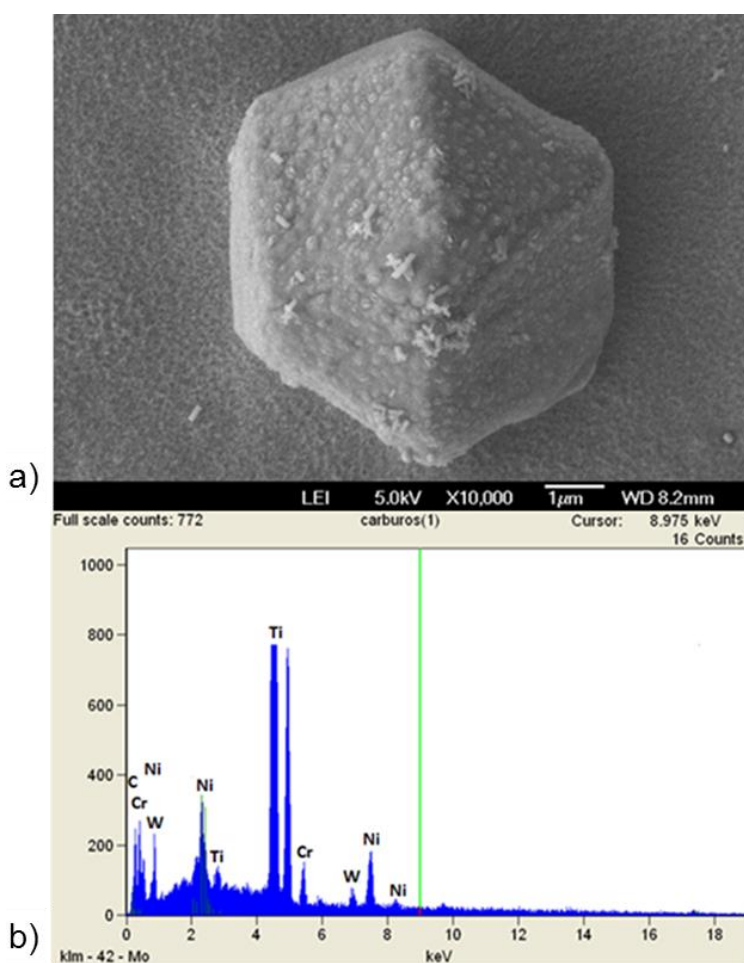


Figura 5.21 Imagen por microscopia de emisión de campo oscuro de: a) carburo MC y b) su respectivo AEDX

La factibilidad de la formación de carburos de W y Ti con la presencia de B y C están en función de los contenidos, coeficientes de difusión y potencial químico de los elementos en la superaleación. En este caso, la formación de carburos de tungsteno sería favorecida termodinámicamente al equilibrio con el incremento de la fracción mol de C de acuerdo al campo primario observado en la Figura 5.22. Lo anterior señala que sería importante como trabajo a futuro estimar el contenido de W aportado al sistema brazing, ya que reportes en la literatura (40) informan que el W evita la [formación de fases fragilizadoras tipo  $\sigma$  (sigma) y  $\chi$  (chi)].

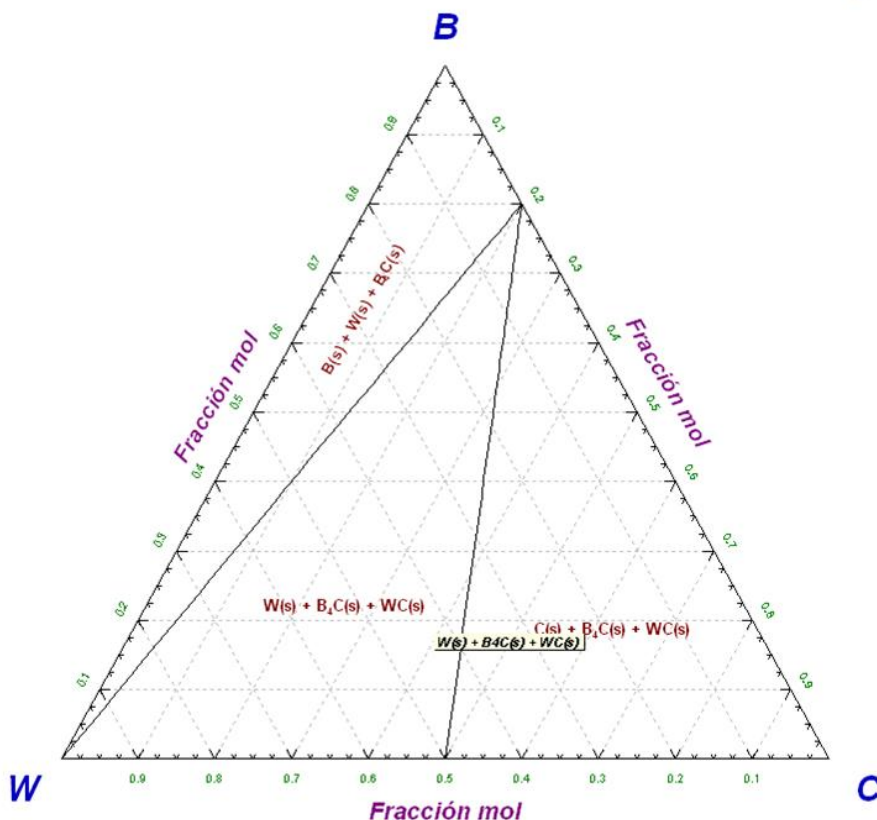


Figura 5.22 Diagrama ternario al equilibrio calculado en el paquete computacional FactSage versión 6.2

En otra zona de inspección se detectaron algunos tipos de carburos MC ricos en Mo de morfología prismática rectangular (Figura 5.23 a). Es importante

mencionar, que el contenido de Mo en esta superaleación es considerable de acuerdo al análisis puntual por AEDX (Figura 5.23 b). No obstante, reportes en la literatura (41) confirman que el incremento excediendo el límite de 2-4% e.p. de este elemento disminuye las propiedades mecánicas debido a la precipitación de fases fragilizadoras.

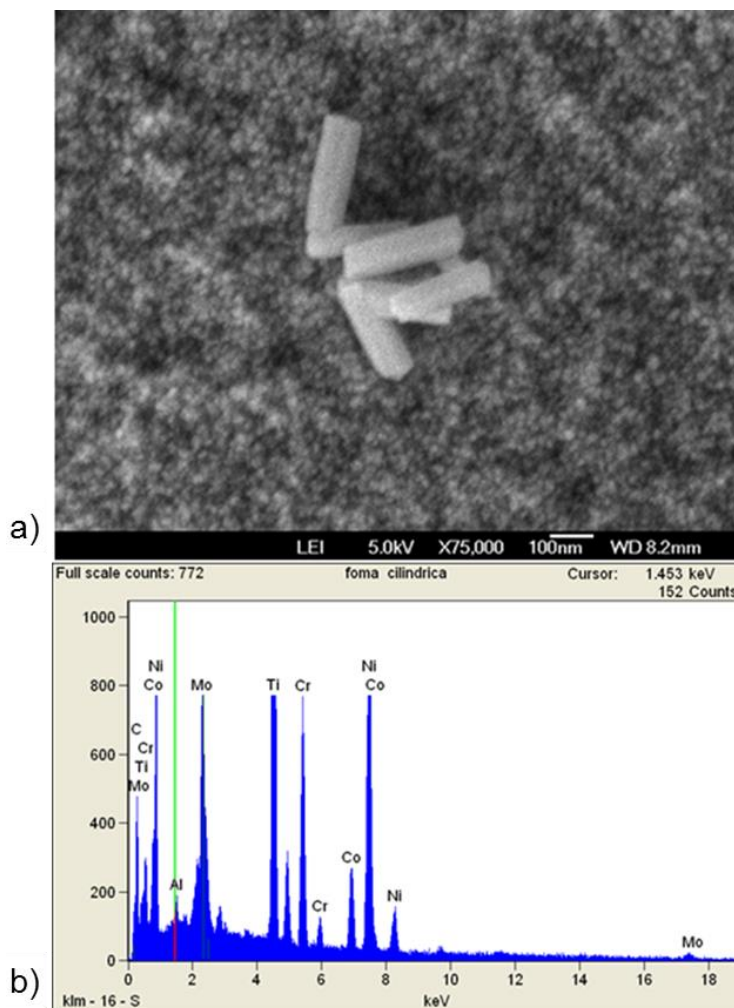


Figura 5.23 a) Imagen de emisión de campo de carburos MC ricos en Mo y b) Análisis químico puntual de los carburos

De acuerdo a la Figura 5.19 se analizaron zonas que mostraban picaduras. A altas ampliaciones por la técnica de emisión de campo, se observaron fases de morfologías esféricas correspondientes a la fase  $\gamma''$  de tamaños aproximados de 100 nm (Figura 5.24 a) y, embebidas en una matriz de  $\gamma'$ . Este hecho es confirmado por el análisis puntual por EDX. Se aprecian picos intensos de Ti, Cr y Ni, y en menor intensidad picos de Co, W y Mo (Figura 5.24 b). Lo anterior sugiere que el tiempo de 14 h de envejecimiento permite precipitar  $\gamma''$  que es una fase endurecedora.

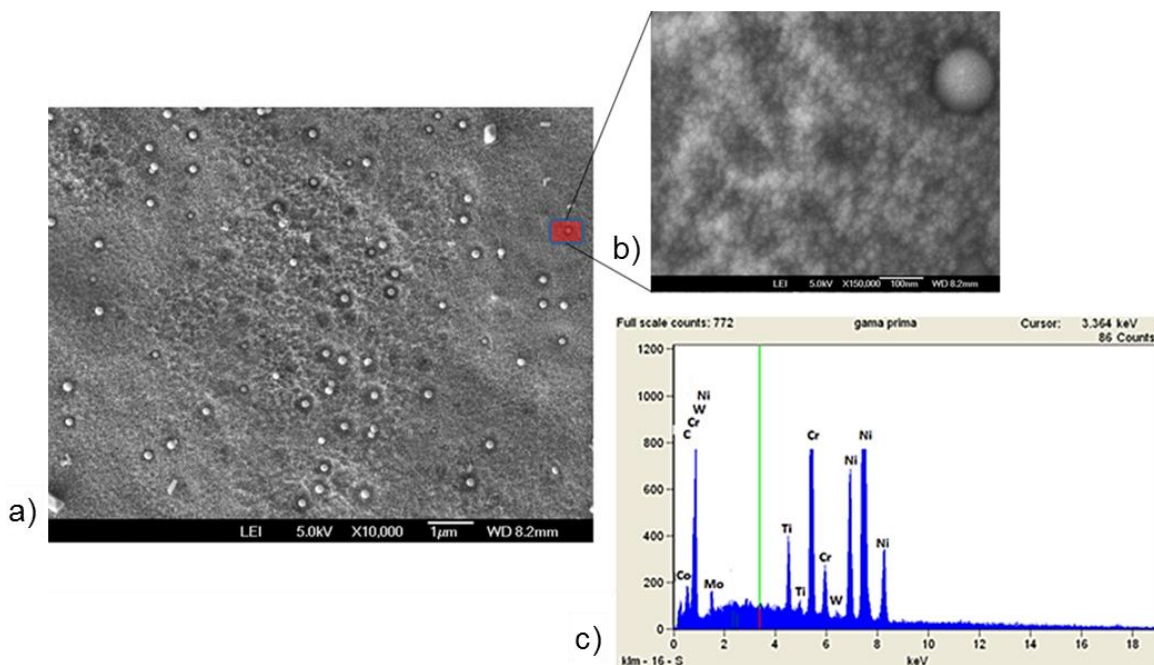


Figura 5.24 a) Imagen de emisión de campo de una fase  $\gamma''$  sin solubilizar, b) acercamiento a fases  $\gamma''$  esférica, y c) análisis puntual de  $\gamma''$

La Figura 5.25 muestra una imagen de campo oscuro de la matriz del espécimen envejecido por 14h. Se aprecian tamaños de  $\gamma'$  menores a 11 nm. Esta condición microestructural en la zona de la soldadura es ideal para incrementar sus propiedades mecánicas y así disminuir la susceptibilidad a presentar una falla mecánica a altas temperaturas.

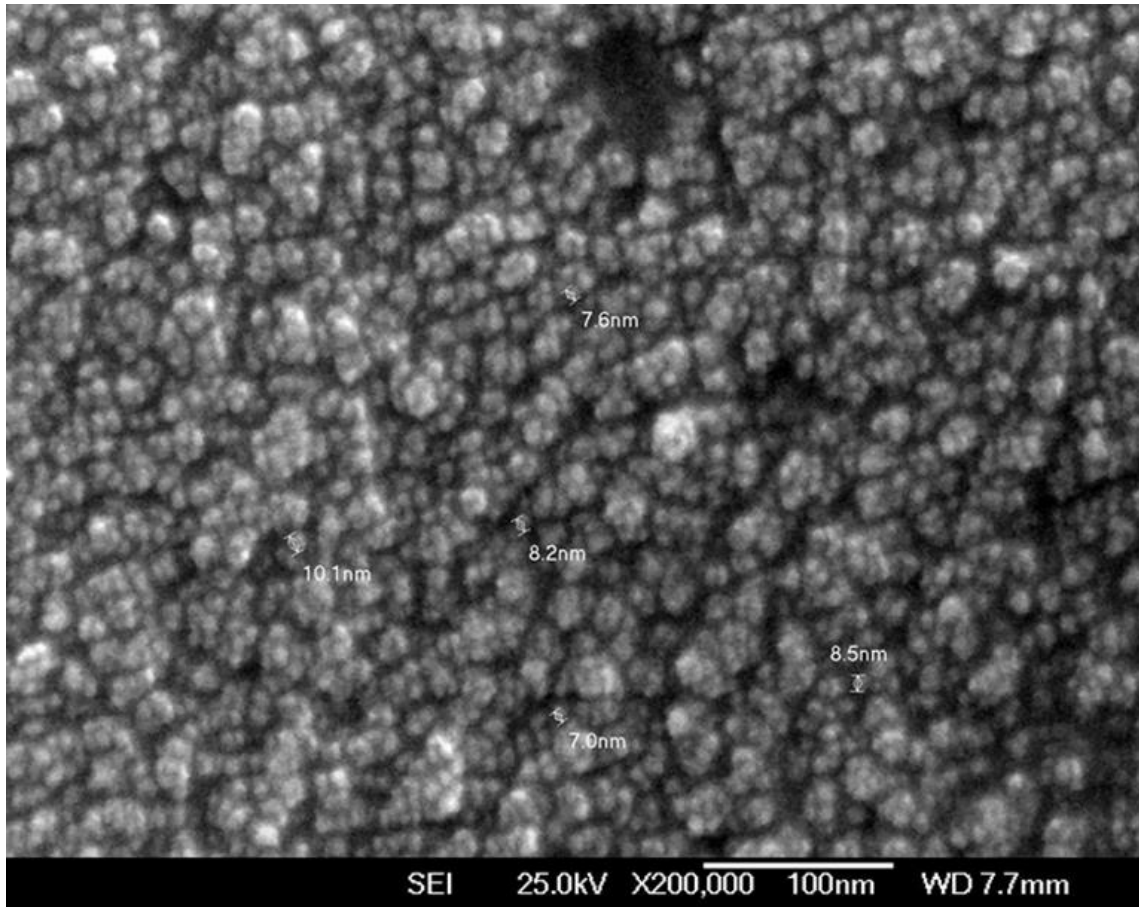


Figura 5.25 Imagen de emisión de campo oscuro del cordón de soldadura del álabe soldado por brazing por 14 h y usando nanopartículas de W

## 5.5 Simulación en el programa computacional DICTRA: coeficientes de difusión y movilidad atómica

### 5.5.1 Fundamentos de la solidificación

Para analizar la precipitación de fases en una superaleación, se deben tomar en cuenta aspectos termodinámicos y cinéticos. A continuación se muestran los aspectos termodinámicos y los aspectos cinéticos de relevancia para este estudio. Con los presentes fundamentos se justifica el uso del paquete

computacional DICTRA, en el cual se simuló la solidificación de la composición química de la pasta BNi-9, sin y con nanopartículas de W en 1, 2, 3 y 4 % e.p.

### 5.5.1.1 Regla de la palanca

En principio, todos los procesos de solidificación de metales a velocidades de solidificación encontradas en la práctica de la fundición se realizan con el equilibrio termodinámico en la interfase sólido-líquido. Este equilibrio en la interfase se traduce por un coeficiente de partición ( $k$ ), que se puede definir como la relación entre la concentración de soluto en el sólido y la concentración de soluto en el líquido al estado de equilibrio. El coeficiente de partición está en función de la temperatura y de la composición del metal.

El modelo más sencillo para describir la solidificación de una aleación es el de la regla de la palanca, en donde se considera que la solidificación ocurre en condiciones completas de equilibrio, es decir, no solo se cumple el equilibrio en la interfase entre el sólido y el líquido sino que también todas las fases tiene una composición química homogénea. En este modelo se asume que la difusión en el estado sólido y líquido es extremadamente rápida por lo que no se presenta la microsegregación. La regla de la palanca se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{C_1}{C_o} = \frac{1}{[f_s(k-1)+1]} \dots\dots\dots(1)$$

$C_1$  es la concentración de soluto en el líquido remanente

$C_o$  es la concentración de soluto en el sólido

$f_s$  es la fracción de sólido formado.

$k$  es el coeficiente de partición

El modelo anterior se utiliza en pocas situaciones, porque en muchas de las aleaciones industriales se implica la difusión de elementos sustitucionales cuya difusión es relativamente limitada en el sólido. Un caso donde la regla de la palanca puede ser usada es cuando se trata de difusión de elementos intersticiales como en el caso de la solidificación de Fe-C, debido a la relativa alta movilidad del carbono en el hierro.

#### 5.5.1.2 Modelo de Scheil o difusión nula en el sólido

Otro modelo también útil, es el de Gulliver-Scheil el cual asume que, durante la solidificación, no hay difusión en el sólido y que hay una completa difusión en el líquido. La ecuación de Scheil (42) puede escribirse de la siguiente forma para un sistema binario:

$$C_s = kC_o(1 - f_s)^{k-1} \dots\dots\dots(2)$$

Con este modelo se puede simular con buena aproximación la microsegregación de solutos intersticiales en aleaciones metálicas (BNi-9: C y B). El modelo de Gulliver-Scheil se aproxima al experimento cuando la difusión en el sólido es casi nula.

El modelo de Gulliver-Scheil ha sido implantado en programas de cálculo como Thermocalc y FACT. Sin embargo, para obtener mejores resultados de la simulación se deben considerar los aspectos cinéticos concernientes al transporte de los solutos en el sólido y en el líquido.

### 5.5.1.3 Microsegregación considerando difusión en el sólido

Brody y Flemings (42) consideran la difusión en el sólido (retrodifusión) en una morfología dendrítica y modifican la ecuación (2) por la siguiente ecuación:

$$C_s = kC_o \left( \frac{1-f_s}{1-\alpha k} \right)^{k-1} \dots\dots\dots(3)$$

En donde:

$$\alpha = \frac{D_s t_f}{\lambda_f^2}$$

$D_s$  es la difusión del soluto en el sólido

$t_f$  es el tiempo total de solidificación

$\lambda_f$  es el espaciamiento dendrítico secundario final

La ecuación anterior se reduce al modelo de Gulliver- Scheil cuando  $\alpha=0$ , sin embargo cuando  $\alpha$  tiende a ser infinito no se reduce a la regla de la palanca, es decir, la ecuación anterior es inválida cuando la difusión en el sólido es relativamente importante.

Clyne and Kurz (43) investigan las discrepancias de la ecuación (3) y la modifican para difusión rápida en estado sólido, el término  $\alpha$  se substituye por el término  $\gamma$  el cual tiene la forma:

$$\gamma = \alpha \left[ 1 - \exp\left(\frac{-1}{\alpha}\right) - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-1}{2}\alpha\right) \right] \dots\dots\dots(4)$$

La modificación matemática anterior obliga ahora a la aproximación al modelo de Gulliver-Scheil cuando  $\alpha=0$  y a la regla de la palanca cuando  $\alpha$  tiende a ser infinito, sin embargo, la modificación anterior no se basa en consideraciones físicas.



Otros modelos de microsegregación considerando difusión son el de Matsumiya y colaboradores (44) que considera microsegregación interdendrítica usando una dimensión con el método de diferencias finitas tomando en cuenta la difusión de solutos en ambos, líquido y fases sólidas. Battle and Pehlke (45) desarrollan un modelo similar para dendritas incluyendo engrosamiento.

Estas son aproximaciones que de alguna manera traducen el efecto de la difusión del soluto en el sólido. Existen programas numéricos como DICTRA que permite tomar en cuenta estos efectos difusionales en la evolución de la microsegregación.

#### 5.5.1.4 DICTRA y movilidad atómica

DICTRA se utiliza para simulación de transformaciones controladas por difusión (Diffusion Controlled Transformations) en sistemas policonstituidos. Este programa computacional se basa en el modelo Andersson y Agren (46) de movilidad atómica el cual debe ser utilizado en sus bases de datos. De la teoría de rapidez de reacción absoluta, ellos escriben la movilidad,  $M_B$ , como:

$$M_B = M_B^0 \exp\left(\frac{-Q_B}{RT}\right) \frac{1}{RT} \Gamma^{mg} \dots\dots\dots(5)$$

Donde  $Q_B$  es la energía de activación,  $M_B^0$  es el factor de frecuencia,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura y  $\Gamma^{mg}$  es un factor que toma en cuenta la transición ferromagnética.

La ecuación (5) puede a su vez tener la siguiente forma:

$$M_B = \exp\left(\frac{RT \ln M_B^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{Q_B}{RT}\right) \frac{1}{RT} \Gamma^{mg} \dots\dots\dots(6)$$

Ambos  $RT \ln M_B^0$  y  $-Q_B$  dependen de la composición, temperatura y presión. La dependencia de la composición de estos dos factores es representada por la expansión de Redlich-Kister, de la siguiente manera:

$$\Phi = \sum_i x_i \Phi_B^i \sum_i \sum_{i \rightarrow j} x_i x_j \left[ \sum_{r=0}^m \Phi_B^{i,j,r} (x_i - x_j)^r \right] \dots \dots \dots (7)$$

Donde  $\Phi_B^i$  es el valor de  $\Phi_B$  para componentes puros  $i$ , entonces representa uno de los valores finales de composición.  $\Phi_B^{i,j,r}$  son parámetros de interacción binarios.  $x_i$  y  $x_j$  son fracciones molares de elementos  $i$  y  $j$ , respectivamente. Cada parámetro individual  $\Phi_B$  es grabado en las bases de datos de DICTRA y puede ser expresado como un polinomio de temperatura y presión si es necesario.  $\Phi_B^i$  y  $\Phi_B^{i,j,r}$  son referidos para las bases de datos como parámetros  $M_F$  y  $M_Q$ . Con los parámetros anteriores la ecuación (11) toma la forma:

$$RT \ln(RTM_B) = RT \ln M_B^0 - Q_B + RT \ln \Gamma^{mg} = \Sigma M_B + \Sigma M_Q + RT \ln \Gamma^{mg} \dots \dots \dots (8)$$

Para la construcción de las bases de datos se obtiene valores de  $M_F$  cuando existe efecto magnético, de otro modo solo se considera el parámetro  $M_Q$ . En muchos casos los datos son encontrados en la literatura. El coeficiente de difusión indicativo es directamente relacionado con la movilidad,  $M_B$ , por medio de la relación de Einstein:

$$D^* = RT M_k \dots \dots \dots (9)$$

Entonces cuando no existe efecto magnético con las ecuaciones (6) y (9) se obtiene:

$$M_Q = RT \ln M_B^0 - Q_B = RT \ln D^* \dots \dots \dots (10)$$

### 5.5.1.5 Relaciones entre coeficientes de difusión y movilidades atómicas

Para fases cristalinas el mecanismo de difusión de intercambio entre vacancias es predominante. Esto es, la difusión ocurre por átomos brincando entre sitios vacantes en redes vecinas. De la teoría de rapidez de reacción absoluta, y asumiendo que la concentración de vacancias es gobernada por equilibrio termodinámico, el flujo difusional de un componente  $k$  en el marco fijo de red de referencia puede ser expresado como:

$$\mathcal{J} = -c_k y_{va} \Omega_{kva} \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \dots\dots\dots(11)$$

$c_k$  es la cantidad de  $k$  por unidad de volumen, y  $va$  es la fracción de sitios de red vacantes sobre la subred donde  $k$  es disuelta,  $\Omega_{kva}$  es un parámetro cinético que está dado por la rapidez de intercambio si está una vacancia adyacente al átomo  $k$ , y  $\mu_k$  es el potencial químico del componente  $k$ . La movilidad  $M_k$  es definida como:

$$M_k = y_{va} \Omega_{kva}, \text{ cuando } k \text{ es sustitucional} \dots\dots\dots(11a)$$

$$M_k = \Omega_{kva}, \text{ cuando } k \text{ es intersticial} \dots\dots\dots(11b)$$

De las dos ecuaciones anteriores es posible identificar los parámetros fenomenológicos que se relacionan con el flujo de  $k$  para todas las fuerzas motrices, como lo son  $L_{kk} = c_k M_k$  cuando  $k$  es sustitucional,  $L_{kk} = c_k y_{va} M_k$  cuando  $k$  es intersticial, y  $L_{ki} = 0$  cuando  $k \neq i$ . Los flujos en el marco fijo de red de referencia pueden ser expresados ahora como:

$$\mathcal{J}_k = -\sum_{i=1}^n L_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = -L_{kk} \frac{\partial \mu_k}{\partial z} \dots\dots\dots(12)$$

La transformación para el volumen en el marco fijo de red de referencia, o el número en el marco fijo de red de referencia con respecto a los elementos sustitucionales, pueden ser considerados como semejantes, los volúmenes parciales molares son independientes de la concentración, y los volúmenes

parciales molares de los intersticiales son anulados, deduciéndose la siguiente ecuación:

$$\mathcal{J}_k = -\sum_{i=1}^n \dot{L}_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \dots \dots \dots (13)$$

Donde  $\frac{\partial \mu_i}{\partial z}$  es un término termodinámico y  $L_{ik}$  corresponde a una constante cinética.

No obstante, es conveniente expresar los flujos como funciones de gradientes de concentración, tanto como gradientes en potencial químico. Esto se obtiene por la reestructuración de la ecuación (13) usando la regla de cambio de derivación, como sigue:

$$\mathcal{J}_k = -\sum_{i=1}^n \dot{L}_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \frac{\partial c_j}{\partial z} \dots \dots \dots (14)$$

Considerando la equivalencia a un proceso difusivo:

$$\tilde{\mathcal{J}}_k = -\sum_{i=1}^n D_{kj} \frac{\partial c_j}{\partial z} \dots \dots \dots (15)$$

En este caso,  $D_{kj}$  es:

$$D_{kj} = -\sum_{i=1}^n \dot{L}_{ik} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \dots \dots \dots (16)$$

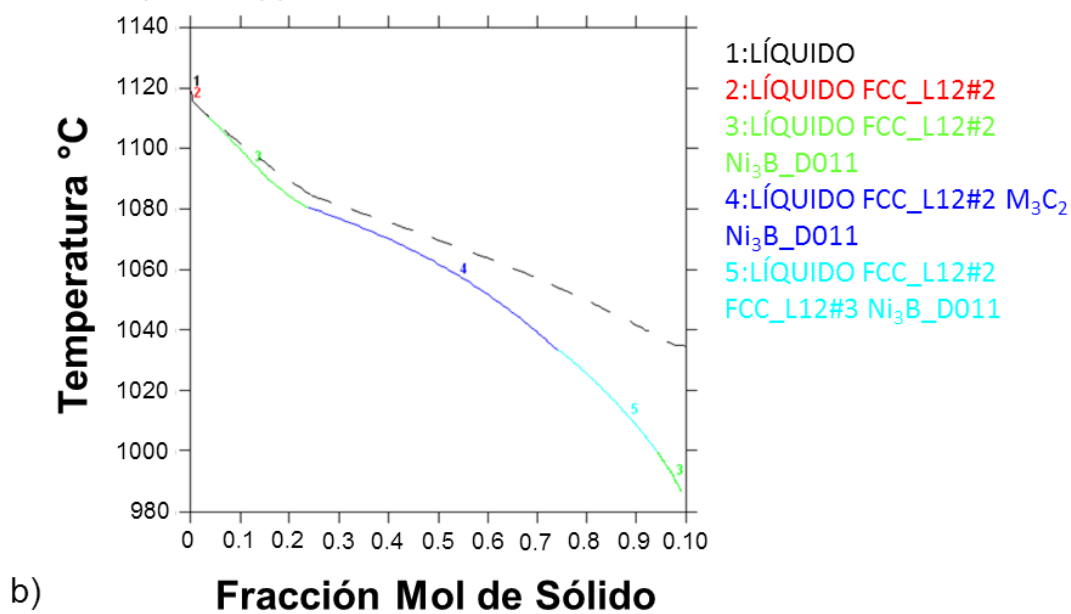
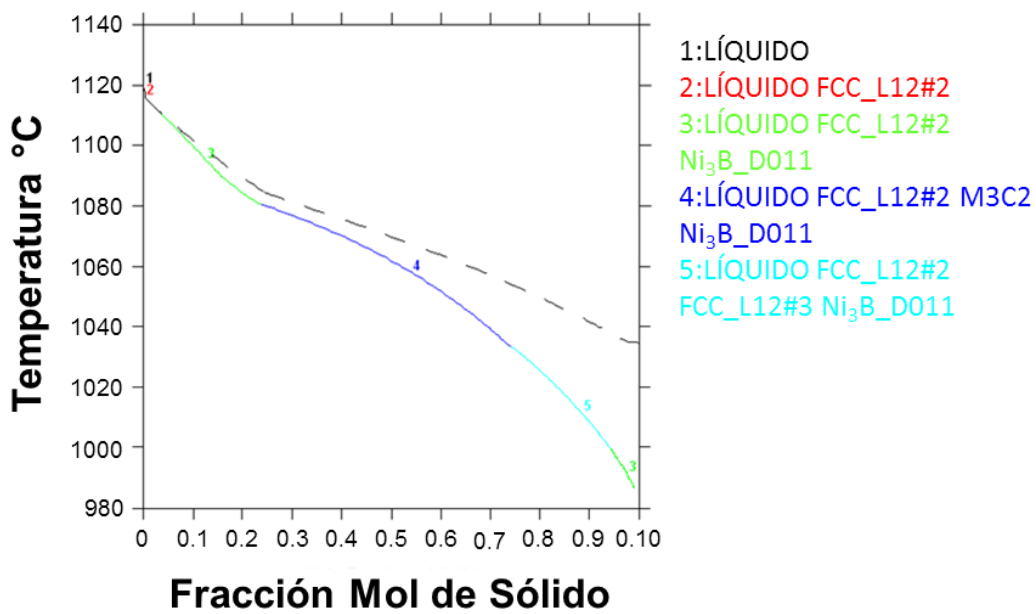
El término  $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}$  corresponde al aspecto termodinámico y  $\frac{\partial c_j}{\partial z}$  es puramente cinético.

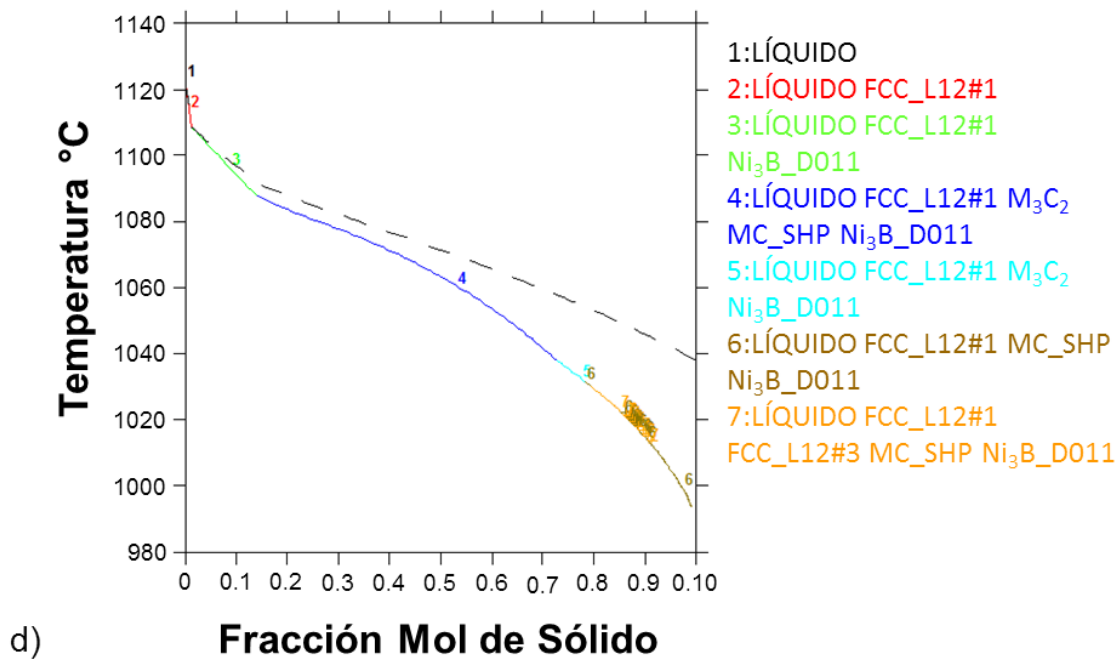
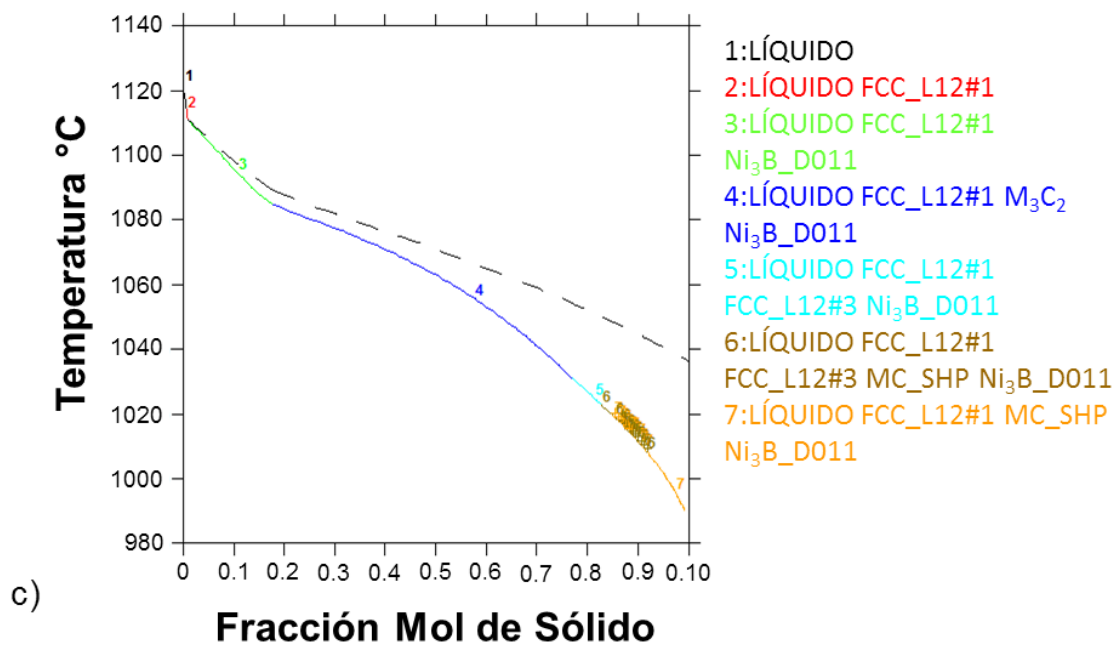
En base a la ecuación (14) se tiene que:

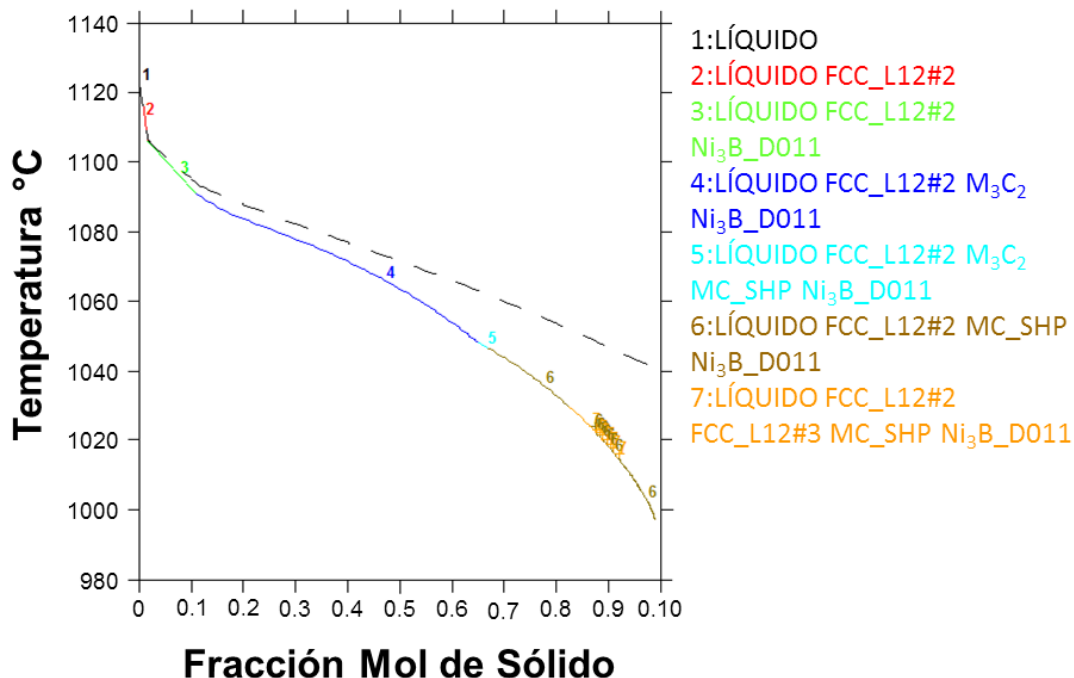
$$L'_{ki} = -\sum_{j=1}^n (\delta_{jk} - c_k V_j) L_{ji} \dots\dots\dots(17)$$

Donde  $\delta_{jk}$  es la delta de Kronecker, que es igual a 1 cuando  $j=k$  y 0 en cualquier otro lado.  $V_j$  es el volumen parcial molar del elemento  $j$ .

En base a lo anterior para el análisis de la soldadura (composición química de la pasta) de la superaleación variando el contenido del W. Es fundamental mencionar que las propiedades mecánicas en el cordón de soldadura dependen de la composición química debido a la diferencia de potencial químico que ocurre durante las condiciones de solidificación. Por lo tanto, el efecto de la velocidad de enfriamiento y las variaciones de composición sobre la microestructura de las superaleaciones puede ser entendido con la ayuda de cálculos de termodinámicos realizados para aleaciones policonstituidas. En la Figura 5.26 se muestra la evolución de la fracción de sólido con respecto a la temperatura simulada para las superaleaciones soldadas con la pasta BNi-9 sin y con 1, 2, 3 y 4 % e.p. de W según la regla de la palanca y considerando el modelo de Gulliver-Scheil. Estas simulaciones implican segregación máxima. En la Figura 5.26 se observa que las fases  $Ni_3B$ ,  $M_3C_2$ , MC y FCC solo aparecen en el caso donde la segregación es considerada. No obstante, con el incremento del contenido de W la precipitación de fracción sólida de  $Ni_3B$  se reduce, así mismo para la fase  $M_3C_2$ , esta se amplía a mayores fracciones de sólido.







e)

Figura 5.26 Fracción solidificada con la temperatura de la pasta BNi-9 a) sin, b) 1, c) 2, d) 3 y e) 4 % e.p. de nanopartículas W para cálculos al equilibrio y del modelo de Gulliver-Scheil

## 5.6 Análisis de los resultados de microdureza

Las pruebas de microdureza realizadas se discuten en este punto del trabajo de investigación. Cabe mencionar que estas microdurezas muestran el efecto de los tratamientos térmicos de envejecimiento en función del tiempo a una temperatura de 850°C. Por otro lado, el objetivo es de implementar un método alternativo para reparar componentes de turbinas mediante la nanotecnología y sinérgicamente con envejecimientos para mejorar la microdureza mediante la formación de  $\gamma'$  y posterior precipitación de  $\gamma''$ . Debido a que estas fases son clave para mejorar las propiedades mecánicas durante el servicio de los componentes en las turbinas de vapor y gas.



La Figura 5.27 muestra microdurezas promedio del cordón de soldadura con brazing a 1200°C por 2 h y, por zonas de las muestras envejecidas a 850°C por 2, 6 10 y 14 h. Se aprecia un valor promedio de microdureza de muestras soldadas por brazing de 420 HV. En este caso el margen de error de las 15 mediciones es mínimo. Es importante resaltar que la microdureza obtenida en el brazing es aproximadamente igual al del Metal Base con envejecimiento de 2 h a 850°C.

Por otro lado, la medición de la microdureza en función del tiempo de envejecimiento no afecta marcadamente los valores obtenidos en el metal base. Este resultado es positivo desde el punto de vista técnico debido a que no es afectada la microestructura del metal base y, en consecuencia la respuesta mecánica es más homogénea. No obstante, en la zona isotérmica, se observa que la magnitud de la microdureza disminuye aproximadamente de 473 a 400HV en tiempos de envejecimiento de 2 a 10 h, respectivamente. Sin embargo, la microdureza incrementa ligeramente a 420 HV a 14 h de envejecimiento. Es importante resaltar que el error de medición a 2 h, tanto en la zona isotérmica como en la zona de fusión, es grande con respecto a los tiempos de envejecimientos de 6, 10 y 14 h a 850°C. Debido a la heterogeneidad en tamaños y distribución de los intermetálicos (ver Figura 5.18).

Reportes en la literatura (19; 22) sugieren que  $\gamma''$  es una fase que crece en los procesos de precipitación en función del tiempo de envejecimiento y, bajo ciertas velocidades de enfriamiento. Esta fase provee una mejora en las propiedades mecánicas a los álabes de turbina base níquel. En la Figura 5.27 se aprecia que los valores de microdureza en la zona de fusión a 2 y 6h disminuyen aproximadamente de 485 a 390 HV. Debido a lo anterior, se postula que en la zona de fusión ocurren mecanismos difusivos a altas velocidades (B, principalmente) que permite disolver elementos e interaccionar fisicoquímicamente hasta alcanzar un cierto potencial químico. Después a 10 y

14 h comienza la precipitación de  $\gamma''$  embebida en una matriz de  $\gamma'$ . Es decir, a estos tiempos de envejecimiento se alcanzan los equilibrios en los potenciales químicos que permiten dar inicio a la precipitación de estas fases de morfología esférica que se aprecian en el recuadro de la Figura 5.27.

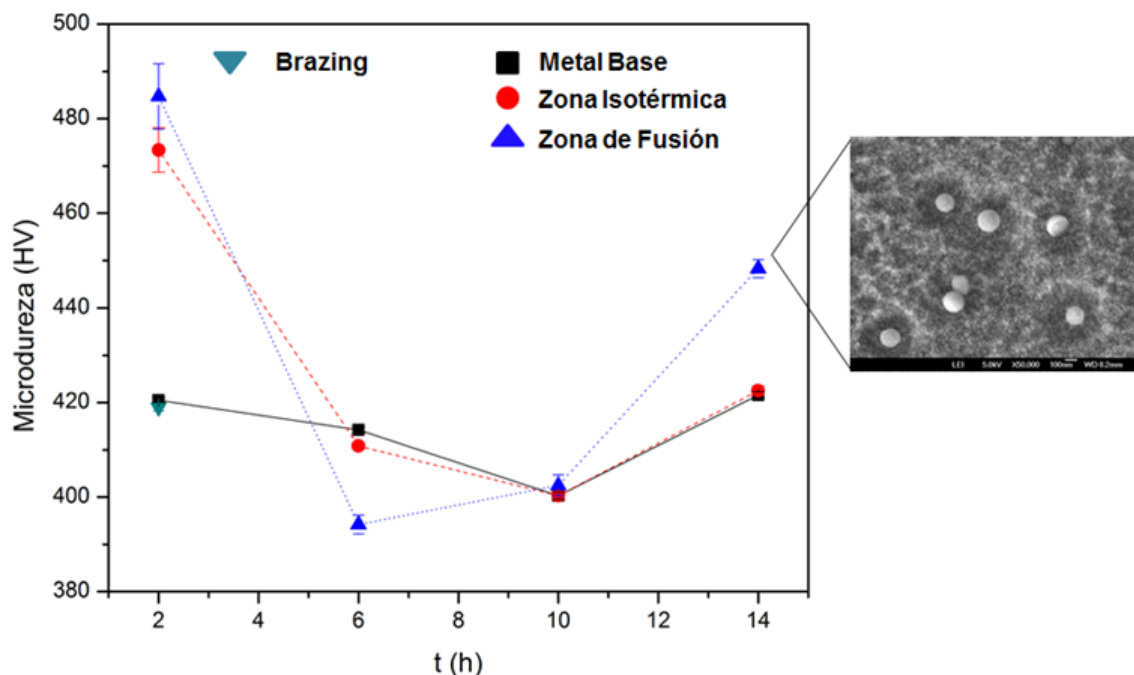


Figura 5.27 Gráfica de microdurezas Vickers en muestras con brazing y tratamiento de envejecido a 850°C medidas en el metal base, zona isotérmica y de fusión

Reportes en la literatura (47) postulan que la barrera difusiva rica en W evita el crecimiento excesivo de los intermetálicos que se enriquecen de Cr y Ni. Este mismo hecho es consistente en la zona de transición entre la zona isotérmica y la zona de fusión. Debido a que el tungsteno evita el crecimiento de los intermetálicos y, forma parte del proceso difusivo en la precipitación de  $\gamma''$ . Esto de acuerdo a la naturaleza química del precipitado analizado por EDX (Figura 5.24).

Comparativamente, se aprecia que la diferencia de las mediciones de la microdureza entre las zonas evaluadas son menores a 20 ordenes de magnitud a 850°C por 14 h. En contraste, la microdureza con 10 h de envejecimiento son iguales y con un margen de error de medición no apreciable.

# CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

- Es factible aplicar nanopartículas de W en la reparación de álabes de turbina base Ni por medio del proceso de unión brazing, ya que disminuyen el tamaño y modifican la morfología de los eutécticos e intermetálicos.
- Las nanopartículas de tungsteno permiten una mejor penetración de la pasta de aporte en las microgrietas que antes no se lograban soldar por completo.
- La presencia de B en la pasta para brazing es significativa para evitar la formación de silisuros y fases fragilizadoras.
- Se evita el crecimiento excesivo de los intermetálicos debido a que las nanopartículas de W actúan como una barrera difusiva del Cr, principalmente.
- Las nanopartículas de W debido a que tienen tamaños menores a los 100 nm tienen alta capacidad de difusión y se disuelven ayudando a refinar el tamaño de grano del cordón de soldadura.

- La extensión de refinamiento del grano hasta el metal base se debe a la aplicación del tratamiento térmico de envejecimiento a 850 °C y al fenómeno de solubilidad en estado sólido del W.
- El tratamiento térmico de envejecido a 850 °C ayuda en la impregnación de las nanopartículas de W y evita la formación de una zona de crecimiento isotérmico heterogéneo en el cordón de soldadura.
- El cambio en morfología y disminución de tamaño de los eutécticos por la influencia del W es más notorio durante los tratamientos de envejecido a 850°C en tiempos de 10 y 14 horas.
- El incremento de la microdureza de la zona de fusión durante el tratamiento térmico de envejecimiento a 850°C por 14 h es debido a la precipitación de la fase  $\gamma''$ .
- Se postula que a temperaturas mayores de 2 h en la zona de fusión cuando se lleva a cabo el envejecimiento se activan mecanismos altamente difusivos que permiten la disolución de especies químicas. Así, a temperaturas mayores a 6 h ocurre la precipitación y crecimiento de la fase  $\gamma''$  con tamaños aproximadamente de 100 nm.
- Se requiere una evaluación del módulo elástico en la zona soldada por brazing para confirmar si la microdureza obtenida a 850°C por 14 h en el envejecimiento es consistente con las mediciones realizadas en las zonas del cordón de soldadura.
- El tiempo de permanencia de las muestras en el tratamiento de envejecimiento incrementa la microdureza del cordón de soldadura. No obstante, los valores están dentro del rango establecido en álabes de INCONEL 725 con envejecimiento (442 HV).
- Se recomienda para futuras investigaciones hacer una evaluación de la nanodureza así como la medición del módulo de elasticidad, y realizar la

evaluación de las propiedades mecánicas para corroborar los resultados obtenidos acerca de la microestructura obtenida con la aplicación de las nanopartículas de W.

- De igual forma se podría realizar otra investigación derivada donde se involucre la parte de la resistencia a la corrosión, ya que los álabes de turbinas utilizadas en la generación de energía eléctrica están sometidos a esfuerzos elevados en temperaturas altas dentro de ambientes corrosivos debido a los combustibles empleados.

## BIBLIOGRAFÍA

1. **Marek, Steve.** Brazing. [aut. libro] Hwaiyu Geng. *Manufacturing Engineering Handbook*. Palo Alto : McGraw-Hill Companies, 2004, 25, págs. 25.1 - 25.12.
2. **Macías López, Fernando.** Alternativas de materiales de aporte libres de cadmio en procesos de soldadura brazing. *Monografía*. Saltillo, Coahuila, México : s.n., 2006.
3. **Company, Lucas Milhaupt/A Handy and Harman.** *The brazing book*. Cudahy, WI. : s.n., 2000.
4. **Industriales, Soldaduras.** SISA Soldaduras Industriales S.A. Empresa especializada en materiales para soldadura brazing. *SISA Soldaduras Industriales S.A.* [En línea] [Citado el: 7 de Enero de 2012.] [http://www.sisa-brazing.com/pdf/files/consejos\\_soldadura.pdf](http://www.sisa-brazing.com/pdf/files/consejos_soldadura.pdf).
5. **Society, American Welding.** *AWS A5.8 Specification for Filler Metals for Brazing and Braze Welding*. Miami, Florida, EUA : s.n., 2004. 0-87171-722-0.
6. **Soldering, American Welding Society (AWS) C3 Committee on Brazing and.** *Brazing Handbook*. Miami, Florida, EUA : s.n., 1991. 978-0-87171-046-8.
7. *Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding.* **Cook III, Grant O. y Sorensen, Carl D.** 46, s.l. : Springer Science+Business Media, 2011, Journal Material Science, págs. 5305–5323.
8. *Transient liquid phase bonding of INCONEL 718 and INCONEL 625 with BNi-2: Modeling and experimental investigations.* **Arafin, M.A., y otros, y otros.** 447, s.l. : Elsevier, 2007, Materials Science and Engineering, Vol. A, págs. 125–133.

9. *Evaluation of transient liquid phase bonding between nickel-based superalloys.* **Xiaowei, Wu, Chandel, R.S. y Hang, Li.** 36, s.l. : Kluwer Academic Publishers, 2001, Journal of Materials Science, págs. 1539 – 1546.
10. *Effect of bonding temperature on microstructure development during TLP bonding of a nickel base superalloy.* **Pouranvari, M., Ekrami, A. y Kokabi, A.H.** s.l. : Elsevier, 2009, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 469, págs. 270–275.
11. **Blanco Álvarez , Francisco.** Universidad de Oviedo. *Sitio web de la Universidad de Oviedo.* [En línea] <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema6.MaterialesCERAMICOS.SinterizacionFaseLiquida.pdf>.
12. *Mechanisms of Microstructure Evolution in an Austenitic Stainless Steel Bond Generated Using a Quaternary Braze Alloy.* **Philips, N.R, Levi, C.G. y Evans , A.G.** 1, s.l. : The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International , 2008, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, Vol. 39, págs. 142-149.
13. *Effect of filler alloy composition on post-weld heat treatment cracking in GTA welded cast INCONEL 738LC superalloy.* **Sidhu, R. K., Richards, N. L. y Chaturvedi, M. C.** 5, s.l. : Maney on behalf of the Institute, 2008, Materials Science and Technology, Vol. 24, págs. 529-539.
14. *Microstructural response to heat affected zone cracking of prewelding heat-treated INCONEL 939 superalloy.* **González , M.A., y otros, y otros.** 12, s.l. : Elsevier, 2011, Materials Characterization, Vol. 62, págs. 1116–1123.
15. *Effects of Si and Ni nanoparticles in Brazing process on fracture surfaces of 304 stainless steels.* **Hdz-García, H.M., y otros, y otros.** Cancun : 20th International Materials Research Congress, IMRC 2011, 2011, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1381, págs. 37-42. 978-162748204-2/02729172.



16. **Santiago Bautista, L.** Formación de fase líquida transitoria usando nanopartículas de Si y W en el proceso brazing sobre fracturas de acero inoxidable 304. *Tesis*.
17. **Askeland, Donald R.** . *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 3rd. s.l. : International Thompson Editors, 1998. 968-7529-36-9.
18. **Handbook, ASM.** *Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*. s.l. : ASM International, 1993.
19. **Bhadeshia , H.K.D.H.** Department of Materials Science & Metallurgy. *University of Cambridge*. [En línea] <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html>.
20. *Cinética de crecimiento de fases metaestables ( $\gamma'$ ) en superaleaciones base níquel*. **Ges, Alejandro, Palacio, Hugo y Sikora, Jorge**. 1, Mayo de 2006, Asociación Argentina de Materiales, Vol. 3, págs. 15-24. ISSN 1668-4788.
21. *Procesamiento de superaleaciones base níquel por metalurgia de polvos*. **Rocha Rangel, Enrique**. 1, Politecnología, Vol. 1, págs. 27-36.
22. **DuPont, John N., Lippold, John C. y Kiser, Samuel D.** *Welding metallurgy and weldability of nickel-base alloys*. Hoboken, New Jersey : A JOHN WILEY & SONS, INC., 2009. ISBN 978-0-470-08714-5.
23. *Soldadura de metales no ferrosos*. **Arizmendi Morquecho, Ana**. Saltillo, Coahuila : s.n., 2007. 3er Encuentro y congreso internacional en tecnología de la soldadura industrial.
24. **Corporation, Special Metals.** *INCONEL Alloy 725*. 2005.
25. *Predicción del riesgo de agrietamiento de las uniones soldadas de las aleaciones base níquel*. **Plaza, L. M., y otros, y otros**. 2007, Anales de la Mecánica de Fractura, Vol. 1, págs. 51-56.

26. **International, ASM.** *ASM Handbook: Welding, brazing and soldering.* 1993. Vol. 6. ISBN 0-87170-377-7(V.1).
27. **Meherwan, P.** *Gas turbine engineering handbook.* 4. s.l. : elsevier, 2012. ISBN: 978-0-12-383842-1.
28. **S.L., Renove Tecnología.** Turbinas de gas.com. [En línea] 2012. <http://www.turbinasdegas.com/index.php/principios-de-funcionamiento>.
29. **Peña Montoya, Pedro Gerardo y Drouet Candel, Rafael.** cib.espol.edu.ec. [En línea] [http://www.cib.espol.edu.ec/Digipath/REVISTA\\_CICYT/Articulo/163.pdf](http://www.cib.espol.edu.ec/Digipath/REVISTA_CICYT/Articulo/163.pdf).
30. *Failure analysis of gas turbine blades.* **Naeem, Mehdi Tofighi, Jazayeri, Seyed Ali y Rezamahdi, Nesa.** 2008, Proceedings of The 2008 IAJC-IJME International Conference. ISBN 978-1-60643-379-9.
31. *Estudio de las causas de la rotura prematura de un álabe de turbina de aviación.* **Silveira, E., y otros, y otros.** 2007, Anales de la Mecánica de Fractura, Vol. 2, págs. 551-556.
32. **Gandy, D.** *Review of the state of the art of high-temperature brazing for combustion turbine components.* EPRI. 2003. Reporte técnico. 1005029.
33. **Misnisterio de Educación: Instituto Nacional de Educación Tecnológica.** inet.edu.ar. [En línea] 2011. <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/nanomateriales.pdf>.
34. **Ashby, Michael F., Ferreira, Paulo J. y Schodek, Daniel L.** *Nanomaterials, nanotechnologies and design.* s.l. : Elsevier, 2009. ISBN: 978-0-7506-8149-0.
35. *Microscopio de fuerza atómica.* **Reséndiz González , Mary Cruz y Castellón-Uribe, Jesús.** Zacatecas : s.n., 2005. Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica . págs. 8-13.

36. **Pérez , Guillermo.** Espectrometria.com. [En línea] [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_raman](http://www.espectrometria.com/espectrometra_raman).
37. **Nicasio Collazo, Luz Adriana.** *Métodos de difracción de Rayos X.* Instituto de física de la Universidad de Guanajuato. Guanajuato : s.n., 2008. Reporte.
38. *Effect of tungsten addition on the nucleation of borides in wide gap brazed joint.* **McGuire, Daniel, y otros, y otros.** Orlando, Florida : ASME, 2009, Proceedings of ASME Turbo Expo 2009: Power for Land, Sea and Air, págs. 1-9.
39. *Thermodynamic study of phase equilibria in the Ni-Si-B system.* **Tokunaga, T., Nishio, K. y Hasebe, M.** 3, s.l. : Springer, 2001, Journal of Phase Equilibria, Vol. 22, págs. 291-299.
40. *Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel.* **Michalska, Joanna y Sozańska, Maria.** 2006, Materials Characterization, Vol. 56, págs. 355-362.
41. *Effect of Mo substitution by W on high temperature embrittlement characteristics in duplex stainless steels.* **Sang-Beom Kim, Kyung-Wook Paik, Young-Gil Kim.** s.l. : Elsevier, 1998, Materials Science and Engineering, Vol. A247, págs. 67-74.
42. **Flemings, Merton C.** *Materials science and engineering series: Solidification processing.* s.l. : Mc-Graw-Hill, 1974. ISBN 0-07-021283-X.
43. *Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion.* **Clyne , T.W. y Kurz, W.** 6, s.l. : ASM&MSA, 1981, Metallurgical Transactions A, Vol. 12, págs. 965-971. ISSN 0360-2133/81/0611-0965500.75/0 .
44. *Analysis of solute distribution in dendrites of carbon steel with sigma/gamma transformation during solidification.* **Ueshima , Yoshiyuki, y otros, y otros.** 4, 1986, Metallurgical Transactions B, Vol. 17, págs. 845-859.

45. *Mathematical modeling of microsegregation in binary metallic alloys.* **Battle , Thomas P. y Pehlke, Robert D.** 2, 1990, Metallurgical Transactions B, Vol. 21, págs. 357-375.

46. **Thermo-Calc Software.** thermocalc.com. [En línea] [sajtkonsulterna.com](http://www.thermocalc.com).  
[www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com).

47. *304 stainless steel brazing incorporating tungsten nanoparticles.* **Hdz-García, H.M., y otros, y otros.** s.l. : Elsevier, 2015, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 215, págs. 1-5.

## LISTADO DE TABLAS

### **CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE**

Tabla 2.1 Composición química para metales de aporte de Ni y Co. (5) .....	15
Tabla 2.2 Rangos de temperaturas de solidus, liquidus y brazing. (5).....	16
Tabla 2.3 Aplicación de atmósferas para brazing. (6) .....	17
Tabla 2.4 Clasificación del proceso de unión brazing. (6).....	18
Tabla 2.5 Papel que desempeñan los elementos en las superaleaciones base níquel. (18).....	27
Tabla 2.6 Composición química de la aleación INCONEL 725. (24).....	35

### **CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Tabla 4.1 Temperaturas y tiempos del proceso brazing y envejecimiento para las muestras de INCONEL 725.....	68
---	----

### **CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Tabla 5.1 Composición química en % e.p. de la muestra de un álabe base níquel.....	71
--	----

## LISTADOS DE FIGURAS

### **CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE**

Figura 2.1 Tipos de diseño de unión básicos en soldadura: a tope y traslape (1)	12
Figura 2.2 Esquema representativo de la humectabilidad entre un sólido y una fase líquida: a) Buena humectabilidad, b) Baja humectabilidad y c) Completamente humectado (11)	21
Figura 2.3 Esquema de secuencia de solidificación: a) Indica que a una temperatura $T_0$ se da una transformación isotérmica, b) se aprecia que a una $T_1$ comienza la solidificación primaria y nucleación de siliciuros y c) a $T_2$ se observa el comienzo de la solidificación de la fase eutéctica (12)	22
Figura 2.4 Imágenes de electrones secundarios: a) Microgrietas en la zona afectada por el calor (HAZ, heat affected zone) localizada entre el metal base (B M, base metal) y la zona de fusión (FZ, fusión zone) y, b) Engrosamiento y precipitación en la grieta. Imagen tomada de la literatura (13)	23
Figura 2.5 Imagen de electrones secundarios de una micro-grieta intergranular. Imagen tomada de la literatura (14)	23
Figura 2.6 Imagen de microscopía electrónica de transmisión, muestra dominios de átomos de Si sobre un substrato metálico. A: Límite de ángulo bajo, B: Huecos estructurales y C: Límite entre nanofases de diferente orientación. Técnica de deposición por espray pirólisis (15)	24
Figura 2. 7 Imágenes por microscopía óptica del cordón de soldadura de muestras de acero inoxidable unidas por brazing a 1200 °C por 60 min: a) Sin nanopartículas y b) Con nanopartículas de W (16)	25
Figura 2.8 Segmentos de diagramas ternarios Ni-Al-Ti (19)	29
Figura 2.9 Difusión de fases $\gamma'$ con los tratamientos térmicos (19)	30
Figura 2.10 Microestructuras de una superaleación base níquel que ha sido tratada térmicamente (19)	31

Figura 2.11 Etapas de licuación de la ZAC (transformación típica microestructural y de composición) de una aleación base Ni 718; a) Etapa 1: Licuación del precipitado. b) Etapa 2: Eliminación del gradiente de composición. c) Etapa 3: Solidificación (26) .....	38
Figura 2.12 Sistema abierto de una turbina a gas, aplicada en una central a gas para la generación de energía eléctrica (29) .....	42
Figura 2.13 Resumen esquemático del proceso de reparación con brazing (32) .....	45
Figura 2.14 Imagen de electrones secundarios de una muestra tratada térmicamente con nanopartículas de W a 1200°C por 60 min: a) Sinterización de partículas y b) Microgrieta cubierta en el interior por partículas de W (16) .....	55
Figura 2.15 Imágenes por microscopía óptica del cordón de soldadura en aceros inoxidables 304 unidos por brazing a 1200°C con diferentes tiempos, sin y con adición de nanopartículas de W: a) 10 min y b) 60 min (16) .....	56

### **CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA**

Figura 3.1 Representación esquemática de la metodología empleada en la etapa 1.....	58
Figura 3.2 Diagrama representativo de la metodología empleada en la etapa 2 .....	59

### **CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Figura 4.1 Álabe fracturado de material base Ni: Componente de una turbina de gas industrial.....	61
Figura 4.2 Pasta Nicrobraz 150-S (AWS A5.8-04 BNi-9) usado para soldar álabes de turbina base níquel por el proceso brazing .....	62
Figura 4.3 Acondicionamiento del horno de resistencias para aplicación del proceso brazing .....	64
Figura 4.4 Álabe con pasta para brazing colocada sobre barro refractario plástico antes de iniciar el proceso .....	65

## **CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Figura 5.1 ATD y TG de la pasta AWS A5.8-04 BNi-9.....	72
Figura 5.2 Patrón de difracción de rayos X de la pasta AWS A5.8 BNi-9 .....	73
Figura 5.3 Imagen de la pasta para brazing AWS A5.8 BNi-9 obtenida por MEB con técnica de electrones secundarios.....	74
Figura 5.4 Análisis químico puntual por AEDX en el MEB sobre la superficie de la pasta para brazing AWS A5.8 BNi-9.....	75
Figura 5.5 Imagen por MET de nanopartículas de W sin dispersar .....	76
Figura 5.6 Análisis químico por energía dispersiva de rayos-X de nanopartículas de W .....	76
Figura 5.7 Imagen de transmisión electrónica de las nanopartículas de W dispersadas en etanol.....	77
Figura 5.8 Imagen obtenida por estereoscopio a una amplificación de 0.63X del tamaño de una muestra de álabe fracturado base INCONEL 725.....	78
Figura 5.9 Imágenes por estereoscopio de la superficie de fractura de álabe de INCONEL 725. a) Propagación de grietas a amplificaciones de 2.5X, y b) Grietas en las orillas del álabe a amplificaciones de 2.5X.....	78
Figura 5.10 Imágenes por MEB de la superficie de fractura sin y con nanopartículas de W: a) MEB por electrones retrodispersados sin impregnación y b) MEB por electrones secundarios con impregnación; ambas muestras aporte .....	79
Figura 5.11 a) Curva de ATD de las nanopartículas de W y, b) Imagen de MEB por electrones secundarios de nanopartículas sinterizadas a 1200°C por 60 min.....	80
Figura 5.12 Imagen de muestra de álabe de INCONEL 725 unido por el proceso brazing a 1200 °C por 2 h.....	81
Figura 5.13 Micrografía en condición de pulido sobre álabe de INCONEL 725 sin nanopartículas de W sobre la superficie de fractura, reparada por brazing a 1200 °C durante 2 h.....	82



- Figura 5.14 Micrografía en condición de pulido de una muestra de álabe reparada por brazing a 1200 °C durante 2 h usando nanopartículas de W sobre la superficie de fractura..... 83
- Figura 5.15 Micrografías en condición de pulido de zona de fusión de una muestra de INCONEL 725 impregnadas su superficie con W, soldada por brazing a 1200 °C durante 2h y con tratamiento térmico posterior de envejecimiento a 850 °C a diferentes tiempos: a) 2h, b) 6h, c) 10h y, d) 14h ..... 84
- Figura 5.16 Micrografías en condición de pulido con la presencia de líneas de reacción del W después del tratamiento térmico de envejecimiento a 850 °C a diferentes tiempos: a) 2h, b) 6h, c) 10h y, d) 14h. (brazing a 1200 °C durante 2h) ..... 85
- Figura 5.17 Micrografías en condición de pulido de las zonas de unión de muestras con W, mostrando la extensión del refinamiento de la microestructura. brazing a 1200 °C por 2h; y envejecimiento a 850 °C a tiempos de: a) 6h y b) 14h ..... 86
- Figura 5.18 Micrografías de muestras atacadas electroquímicamente de álabes unidos por brazing a 1200°C por 2h, con aplicación de nanopartículas de W y envejecidas a 850°C en diferentes tiempos: a) 2h, b) 6h, c) 10h y d) 14h ..... 87
- Figura 5.19 Imágenes de MEB por técnica de electrones retrodispersados que muestran eutécticos modificados después del envejecido a 850°C a diferentes tiempos: a) 2h y b) 14h ..... 88
- Figura 5.20 Imagen de MEB por electrones retrodispersados y AEDX de fases masivas ricas en W crecidas en el límite de grano del metal base después del envejecimiento a 850°C por 14h ..... 89
- Figura 5.21 Imagen por microscopia de emisión de campo oscuro de: a) carburo MC y b) su respectivo AEDX ..... 90
- Figura 5.22 Diagrama ternario al equilibrio calculado en el paquete computacional FactSage versión 6.2..... 91

Figura 5.23 a) Imagen de emisión de campo de carburos MC ricos en Mo y b) Análisis químico puntual de los carburos.....	92
Figura 5.24 a) Imagen de emisión de campo de una fase $\gamma''$ sin solubilizar, b) acercamiento a fases $\gamma''$ esférica, y c) análisis puntual de $\gamma''$ .....	93
Figura 5.25 Imagen de emisión de campo obscuro del cordón de soldadura del álabe soldado por brazing por 14 h y usando nanopartículas de W .....	94
Figura 5.26 Fracción solidificada con la temperatura de la pasta BNi-9 a) sin, b) 1, c) 2, d) 3 y e) 4 % e.p. de nanopartículas W para cálculos al equilibrio y del modelo de Gulliver-Scheil .....	105
Figura 5.27 Gráfica de microdurezas Vickers en muestras con brazing y tratamiento de envejecido a 850°C medidas en el metal base, zona isotérmica y de fusión .....	107