UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

RECUBRIMIENTOS ELABORADOS POR TERMODIFUSIÓN EN LA ALEACIÓN INCONEL 625 FABRICADA POR MANUFACTURA CONVENCIONAL Y MANUFACTURA ADITIVA

Por:

MAURO JAVIER GAONA MARTÍNEZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN **Marzo 2021**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

RECUBRIMIENTOS ELABORADOS POR TERMODIFUSIÓN EN LA ALEACIÓN INCONEL 625 FABRICADA POR MANUFACTURA CONVENCIONAL Y MANUFACTURA ADITIVA

Por:

MAURO JAVIER GAONA MARTÍNEZ

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN **Marzo 2021**

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "RECUBRIMIENTOS ELABORADOS POR TERMODIFUSIÓN EN LA ALEACIÓN INCONEL 625 FABRICADA POR MANUFACTURA CONVENCIONAL Y MANUFACTURA ADITIVA", realizada por el alumno **Mauro Javier Gaona Martínez**, con número de matrícula **1518096**, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca
Director

Dr. Francisco Aurelio Pérez González
Revisor

Dr. Rafael Colás Ortíz
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 22 enero de 2021

Resumen

El proceso de boronizado se estudió para dos procesos de manufactura convencional por forja (MC) y manufactura aditiva (MA), la cual fue fabricada por el método de Sinterización Directa de Metal por Láser, por sus siglas en inglés DMLS. Previo al tratamiento superficial (TS) se realizaron dos tratamientos térmicos (TT), el de solubilizado por 8 horas a 1225º C y envejecido por 1 hora a 900º C, utilizando una atmosfera de argón, se siguió la misma ruta de tratamiento térmico en ambas aleaciones en un horno tubular. Posterior a los TT se realizó el TS utilizando una temperatura de 950ºC por 2, 4, 6 y 8 horas. Se preparó las muestras utilizando técnicas metalográficas convencionales tanto para su caracterización como para el proceso del TS, después se caracterizó las pruebas utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de rayos X (DRX).

Se compararon las cinéticas de ganancia en masa, las morfologías, cambios microestructurales, así como fases formadas durante el proceso. Los análisis finales dieron como veredicto que la difusión fue mayor en la aleación de MC además de presentar menores defectos macroscópicos.

Capítulo 1

Estado del arte

1.1.Inconel 625

1.1.1. Historia de las superaleaciones

El término superaleación es propio de aquellos materiales que presentan aceptables propiedades mecánicas y físicas ante la degradación que ocurre a alta temperatura mayormente aquellas en las cuales las reacciones del metal con el medio ambiente al cual está expuesto favorecen procesos de degradación severa como oxidación y/o corrosión [1]. Aunque Estos materiales han hecho posible el desarrollo de la ingeniería aeronáutica, aeroespacial y de generación de energía, no están del todo exentos de fenómenos de degradación.

A finales del siglo XIX, gracias al ciclo Brayton, principio que sostiene que temperaturas más altas (acompañadas de temperaturas de rechazo de calor más bajas) hacen de máquinas térmicas una operación más eficiente. Dicho concepto se aplicó a motores rotativos, en específico, turbinas de vapor relativamente avanzadas. En poco tiempo se percibió que a medida que los aviones fueran más sofisticados, se necesitarían también motores más avanzados, esto debido a la mezcla presurizada de aire-combustible a condiciones extremas de trabajo, esta idea surgió gracias al desarrollo del avión Turbosupercharger Bishop XP-23 en 1932 [1] (Figura 1.1).

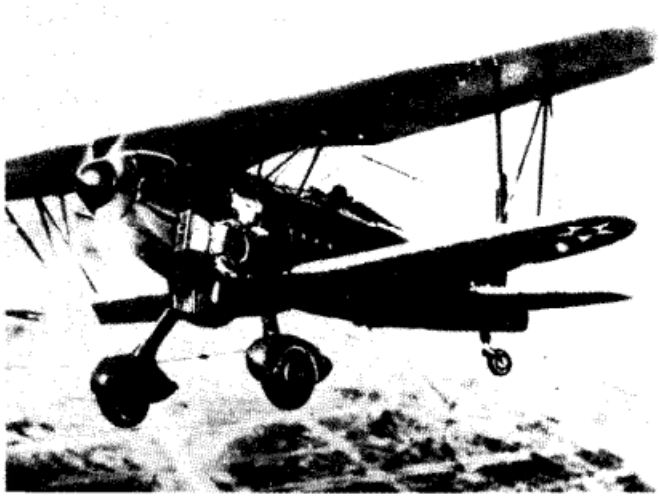


Figura 1.1.- Turbosupercharger en Curtis Obispo XP-23, 1932.

Durante la Segunda Guerra Mundial fue evidente la necesidad de utilizar aleaciones más fuertes y que ofrecieran una vida útil más prolongada en comparación con los materiales ya presentes, por lo que durante los años siguientes se investigaron y desarrollaron las aleaciones base níquel, obteniendo mejoras considerables en cuanto a sus propiedades mecánicas y obteniendo mejores métodos de trabajo en caliente y cuidado en la selección de las adiciones óptimas de otros elementos aleantes, tales como el titanio, niobio, aluminio, cobalto y molibdeno. Gracias a Herbert Eiselstein, que fue impulsor en desarrollar una basta serie de aleaciones forjadas, tales como la aleación Inconel 718, Inconel 625, Inconel 601, Inconel 706 e Inconel 617, aleaciones pilares y ampliamente utilizadas en la actualizad por la industria productora de aleaciones base níquel. [2]

1.1.2. Historia del Inconel 625©

La aleación Inconel 625© es considerada una superaleación base níquel, la cual está reforzada con carbono, cromo, molibdeno y niobio. Es ampliamente utilizada en la fabricación de piezas críticas de los vehículos aeroespaciales, industria marítima, química y petroquímica, gracias a que presenta una excelente estabilidad mecánica, resistencia y ductilidad a baja y alta temperatura, incluso a temperaturas superiores a 1000º C, además de soportar la degradación en entornos agresivos [4].

1.1.3. Fases

La matriz de esta aleación es rica en Ni, Cr y Mo, gracias a la adición de Mo y Nb se le atribuyen sus excelentes propiedades, gracias a los cambios de fase los cuales dependen de dos factores, tiempo y temperatura. La figura 1.2 muestra un diagrama aproximado de tiempo-temperatura-transformación para las fases que se forman a altas temperaturas en las aleaciones base níquel.

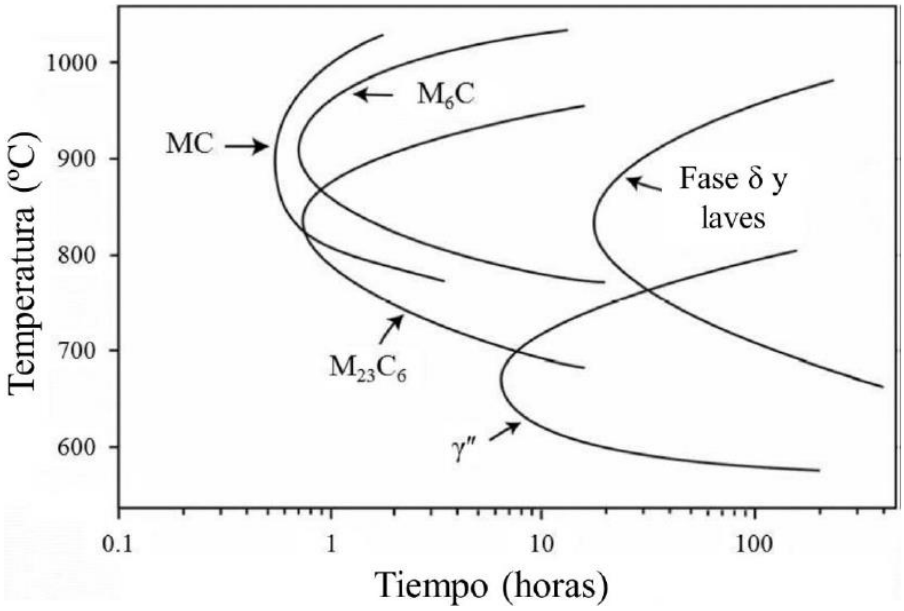


Figura 1.2.- Diagrama tiempo-temperatura-transformación para Inconel 625© [5].

1.1.3.1. Matriz Gamma γ

Esta fase posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), constituye la fase matriz para las aleaciones base Níquel, esta posee en solución sólida concentraciones significativas de elementos como el Mo, Cr y Nb.

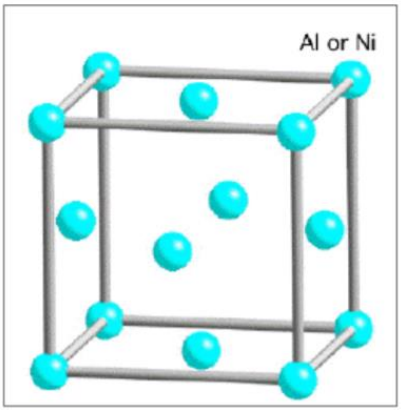


Figura 1.3.- Estructura cristalina γ.

1.1.3.2. Gamma primera γ'

La fase Gamma Primera (Ni_3 (Al, Ti)) le brinda fuerza a las superaleaciones, ya que presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), esta se forma como una

fase que precipita, el Aluminio y Titanio son los principales elementos de aleación. Esta aleación puede presentarse con una morfología esférica o cubica, pasando primero por la geometría esférica y conforme aumenta la fracción volumen de γ' cambia a cubos o placas [6].

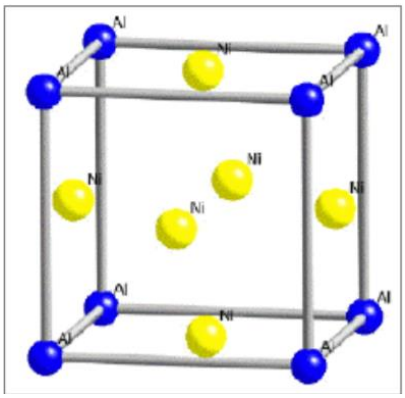


*Figura 1.4.- Estructura cristalina **γ'**.*

1.1.3.3. Gamma segunda γ''

Las aleaciones enriquecidas con Nb forman precipitados Ni_3Nb que están fortalecidos por la fase Orendada Tetragonal Centrada en el Cuerpo (BCT), esta muestra una morfología circular con espesores de 10 nm y un diámetro aproximado de 50 nm, estas partículas son coherentes con la matriz, sin embargo, dada esta fase puede transformase a la fase ortorrómbica δ [6].

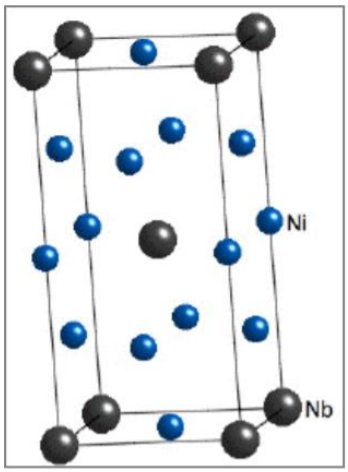


*Figura 1.5.- Estructura cristalina **γ''**.*

1.1.3.4. Delta δ

Dada que posee una estructura ortorrómbica es incoherente con γ, por lo que en cantidades significativas esta fase le resta resistencia, se forma en el rango de 650º a 980º C, por lo que su formación está ligada a la temperatura de trabajo a la que se utiliza, mientras que por debajo de 700º C la nucleación de δ se observa en los límites de grano de γ, el crecimiento se produce a expensas de γ", arriba de 700º y hasta 885º C, la fase γ" deja de ser estable. A temperaturas aproximadas de 840º C y 950º C las placas de δ se forman en menos de 24 horas. La formación de grandes concentraciones de la fase δ conduce a una degradación severa [6].

1.1.3.5. Carburos

Los carburos por lo regular se presentan en concentraciones menores al 0.2% en peso, estos se forman gracias a los elementos reactivos como el Ti, Cr y Nb principalmente, forman carburos MC. Durante su procesamiento o servicio, estos suelen descomponerse en carburos $M_{23}C_6$ y M_6C los cuales se alojan en los límites de los granos γ, que son ricos en Cromo y Molibdeno [6].

1.1.3.6. Fases TCP

Fases comúnmente conocidas como laves, σ, μ, entre otras, son fases frágiles que no son deseadas, sin embargo, estas se suelen formar durante el tratamiento térmico o el servicio. Los TCP`s por lo regular se forman en forma de placas, las cuales observándola en 2D se observan como agujas, este tipo de estructuras afecta de manera negativa la ductilidad y la resistencia a la ruptura. La fase σ es la más perjudicial, la cual se ha observado que presenta una retención de resistencia en algunas aleaciones, son puntos de concentración de esfuerzos. Los TCP hacen que las fases de refuerzo de γ y γ′ no sean bien utilizadas, así como suelen ser iniciadores de grietas [6].

1.2. Procesos de manufactura

Los procesos de manufactura son variados, a continuación, presentamos las 3 principales rutas de fabricación:

- Fundición seguida de procesamiento de forja
- Fundición y posterior refundición
- Fundición para formar polvo de aleación que se consolida y se somete a operaciones de procesamiento de forjado.

La fundición y forja son los métodos que son comúnmente utilizados para fabricar diferentes componentes, en la figura 1.6 observamos un diagrama del proceso.

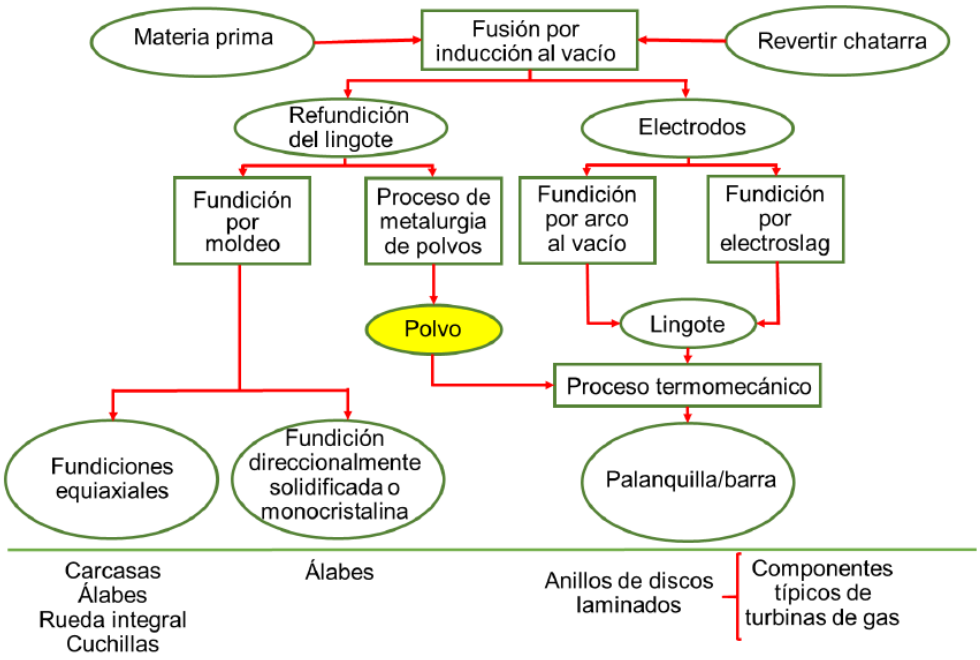


Figura 1.6.- Diagrama de flujo del proceso de fabricación de productos y componentes de superaleaciones [6].

1.2.1. Aleaciones fundidas

Una gran limitante de las superaleaciones que ya han sido trabajadas es que están restringidas por los requisitos de trabajabilidad en caliente, y esto ha desarrollado las aleaciones fundidas, las cuales presentan grandes ventajas entre las que destacan la buena adaptación a la resistencia a temperaturas de trabajo altas, además que poseen un tamaño de grano grueso, el cual le brinda mayor fortaleza a las forjas a alta temperatura.

1.2.2. Aleaciones trabajadas

Son fabricadas por medio de fundición en lingotes, los cuales forman lingotes secundarios para después deformarlos. Un problema de este proceso es que es necesario un proceso de fusión secundario para mejorar las propiedades estructurales a alta temperatura, ya que las superaleaciones base níquel son muy sensibles a las variaciones químicas, microestructurales y a las inclusiones no metálicas [6].

1.2.3. Manufactura aditiva

Los procesos de fabricación por manufactura aditiva toman la información de un archivo de diseño asistido por computadora (CAD) que luego se convierte en un archivo de estereolitografico (STL) [7]. También conocido como Fabricación Aditiva, ofrece diversas ventajas en comparación con las técnicas de fabricación ya utilizadas, tales como [8]:

- Reducción de tiempo en la producción.
- Alta eficiencia del consumo del material.
- Fabricación de componentes complejos que requerían varios ensambles
- Disminución de piezas totales de una máquina.
- Alta flexibilidad

1.2.3.1. Técnicas de Manufactura Aditiva

Entre las técnicas más empleadas en la manufactura aditiva se encuentran las siguientes:

- Fusión selectiva por láser (SLM)
- Deposición directa de metal (DMD)
- Fusión por haz de electrones (EBM)
- Deposición de metal con láser (LMD)
- Conformación de red diseñada por láser (LENS)
- Sinterización directa de metal con láser (DMLS)

Debido a que en este proyecto se utilizó la técnica de DMLS, describiremos esta.

1.2.3.1.1. Sinterización directa de metal con láser

En el esquema se observa en la figura 1.7, es un proceso de sinterización en una cama de polvos sobre la cual se fabrican las piezas metálicas. El proceso utiliza polvo metálico fino que se extienden sobre una mesa de procedimiento, un laser o haz de electrones incide sobre los polvos haciendo que estos alcancen la temperatura suficiente para que se sintericen las partículas de polvos entre ellas, después agrega otra fina capa de polvo y repite este proceso, esto hasta obtener la pieza deseada. Es importante mencionar que esta técnica no funde el material, gracias a esta técnica es posible utilizar más aleaciones en comparación con otras técnicas de manufactura aditiva.

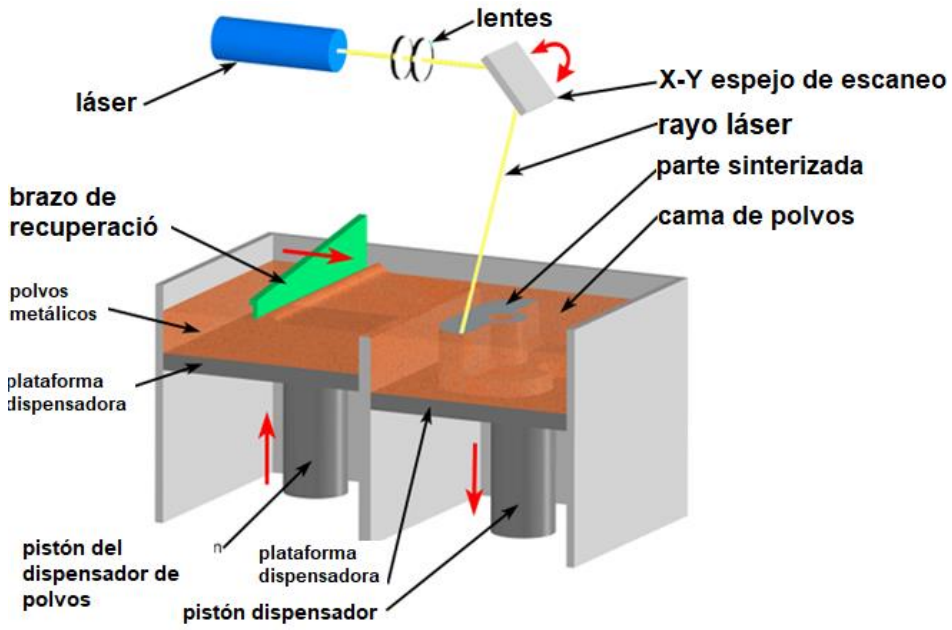


Figura 1.7.- Esquema del proceso de sinterización láser sobre metal directo. [9]

1.2.3.2. Polvos

Es recomendable una morfología esférica ya que estas poseen mayor área de contacto, la presencia de partículas finas afecta de manera negativa las piezas elaboradas por manufactura aditiva, provocando que exista porosidad en el producto final, las partículas con un diámetro menor a 10 μm tienen un efecto negativo en la usabilidad del polvo.

Un tema de importancia en cuanto a la investigación de los polvos utilizados en la MA es el reciclaje de estos, en la figura 1.8 se observa la diferencia de la morfología entre un polvo sin utilizar a uno sobrante de un proceso de fabricación.

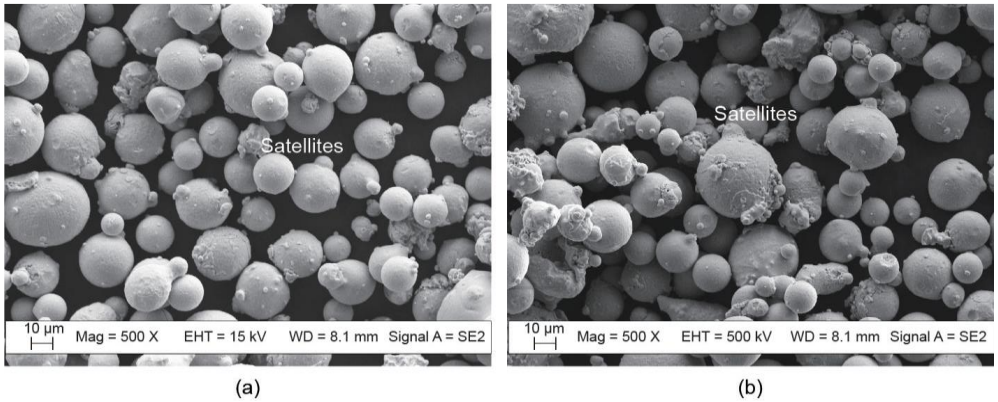


Figura 1.8.- Polvos de la aleación Inconel 718© a) polvos vírgenes, b) polvos reutilizados. [10]

1.2.3.3. Parámetros de la sinterización directa de metal con láser

Los parámetros que influyen en el proceso se pueden observa en la figura 1.9, los más importantes son los siguientes:

- *Espesor de la capa:* Esta medida esta dada en milímetros, básicamente es el grosor de la capa, esto determina la aproximación de la geometría a la pieza real y tiene un impacto importante en el tiempo final de la fabricación, así como en la calidad superficial de las piezas. Un espesor de capa baja facilita una resolución de geometría más alta, pero aumenta el tiempo de fabricación. Los espesores de capa típicos son entre 20 y 60 µm, dependiendo del tamaño del polvo utilizado.

- *Velocidad de escaneo:* La fusión del polvo está relacionada con la cantidad de energía específica del material depositada en la zona de fusión, esta es la energía por longitud E_L o densidad de energía, y está dictada por la siguiente ecuación:

$$E_L = \frac{P_L}{v_s} \qquad \text{(Ecuación 1.1)}$$

En donde P_L es la potencia del láser y v_s es la velocidad de exploración.

- *Potencia del láser:* Es necesario aplicar una potencia alta de rayo láser para obtener una densidad alta y por ende propiedades de fabricación óptimas, sin embargo, la potencia máxima aplicable específica del material está limitada por la evaporación del material, lo cual se traduce a salpicaduras de polvo, densidad reducida o aumento de la rugosidad debido a las partículas de polvos adheridas a la superficie.

- *Distancia entre líneas de escaneo del patrón:* En la figura 1.10 se muestra los patrones de escaneo utilizados, es importante el ajuste adecuado entre la distancia, una distancia demasiado grande, como una distancia demasiado pequeña conduce a una degradación de la parte final.

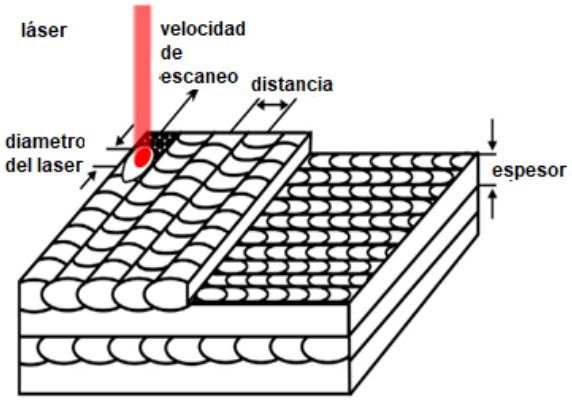


Figura 1.9.- Parámetros relevantes del proceso para la sinterización directa de metal con láser [11].

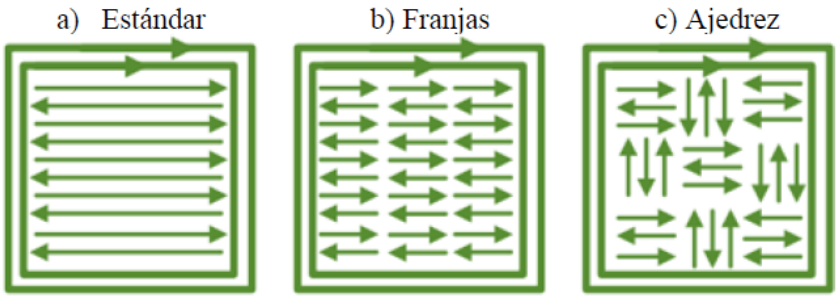


Figura 1.10 Patrones de escaneo.

1.2.3.4. Aplicaciones de la manufactura aditiva en la industria aeroespacial

Gracias a esta tecnología, se ha logrado fabricar gran número de prototipos, así como reducir el peso de la aeronave al reducir el número de piezas de ensamble en los componentes que utilizan superaleaciones. Otros beneficios es reducir el costo de piezas de trabajo complejas, aumento en el ciclo de vida de un componente y un mejor ajuste al existir mayor control en cuanto a las tolerancias de fabricación.

Una idea de reciente creación es la reparación de componentes, utilizando la manufactura aditiva en vez del proceso de soldadura convencional [12]

Bibliografía

[1] Chester T. Sims “A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists”, General Electric Company, (1984), pp.400-402.

[2] S. J. Patel, A Century of Discoveries, Inventors, and New Nickel Alloys, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2006.

[3] S. Guo, D. Li, Q. Guo, Z. Wu, H. Peng, J. Hu, Investigation on hot workability characteristics of Inconel 625 superalloy using processing maps, Journal Materials and Science, Vol. 47, 2012. 35

[4] O.G. Rivera, P.G. Allison, J.B. Jordon, O.L. Rodriguez, L.N. Brewer, Z. McClelland, W.R. Whittington, D. Francis, J. Su, R.L. Martens, N. Hardwick, Microstructures and mechanical behaviour of Inconel 625 fabricated by solid-state additive manufacturing, El Servier, Materials Science & Engineering, Vol. A 694, 2017.

[5] S. Floreen, G. E. Fuchs, W. J. Yang, The Metallurgy of Alloy 625, The Minerals. Metals & Materials Society, EE.UU., 1994.

[6] N. Eswara Prasad, R.J.H. Wanhill, Aerospace Materials and Material Technologies, Springer, Vol.1, India, 2017.

[7] K.V.Wong,A. Hernandez, A Review of Additive Manufacturing, ISRN Mechanical Engineering, Vol. 2012, pp. 1-10, 2012.

[8] I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing, Springer, USA, 2010.

[9] V. Anoop et al., «Energy Efficient Modeling and Optimization of Additive Manufacturing Processes,» 24th International SFF Symposium - An Additive Manufacturing Conference, 2013.

[10] Q. Nguyen, M. Nai , Z. Zhu, C. Sun, J. Wei y W. Zhou “Characteristics of Inconel Powders for Powder-Bed Additive Manufacturing” Engineering, Vol. 3, Num. 5, pp. 695-700, 2017.

[11] E. Abele et al., «Selective laser melting for manufacturing of thin-walled porous elements,» Journal of Materials Processing Technology, vol. 215, pp. 114-122, 2015.

[12] M. U. Islam, L. Xue; G. McGregor, US 6,269,540 B1, Process for Manufacturing or Repairing Turbine Engine or Compressor Components, USA, 2001.

Capítulo 2

Ingeniería de superficies

2.1. Ingeniería de superficies

Para la mayoría de las aplicaciones de ingeniería, las aleaciones están diseñadas para soportar condiciones de trabajo específicas, sin embargo, la mayoría de las condiciones de trabajo en las que se encuentran provocan una degradación severa en estas. Durante la década de los 50´s surgió la idea de emplear recubrimientos protectores.

Un recubrimiento puede ser definido como una capa superficial de un material que puede ser orgánico, metálico, cerámico o combinaciones de ellos. Por lo regular, hablando exclusivamente en las superaleaciones, estas forman capas de óxido como medio de protección las cuales suelen ser adherentes y densas, por lo cual inhiben, en su mayoría, la difusión del oxígeno y nitrógeno, gases dañinos para estos materiales, más sin embargo estos presentan una gran desventaja, estas capas suelen presentar desprendimientos durante los ciclos térmicos a las cuales se encuentran sometidos, dado esto, el material base puede presentar oxidación preferencial, tal y como se muestra en la figura 2.1, en donde se presenta este caso en una aleación Haynes 282©. [1,2]

Debido a lo anterior, surge la idea de someter las superaleaciones a un proceso de ingeniería de superficies, el cual consiste en modificar superficialmente estas para darles una resistencia mayor, además de aumentar su dureza superficial, de esta manera se verán beneficiadas ante fenómenos de desgaste que se lléguense a presentar.

A lo largo de este capítulo se dará una breve explicación de procesos termoquímicos existentes para modificar aleaciones.

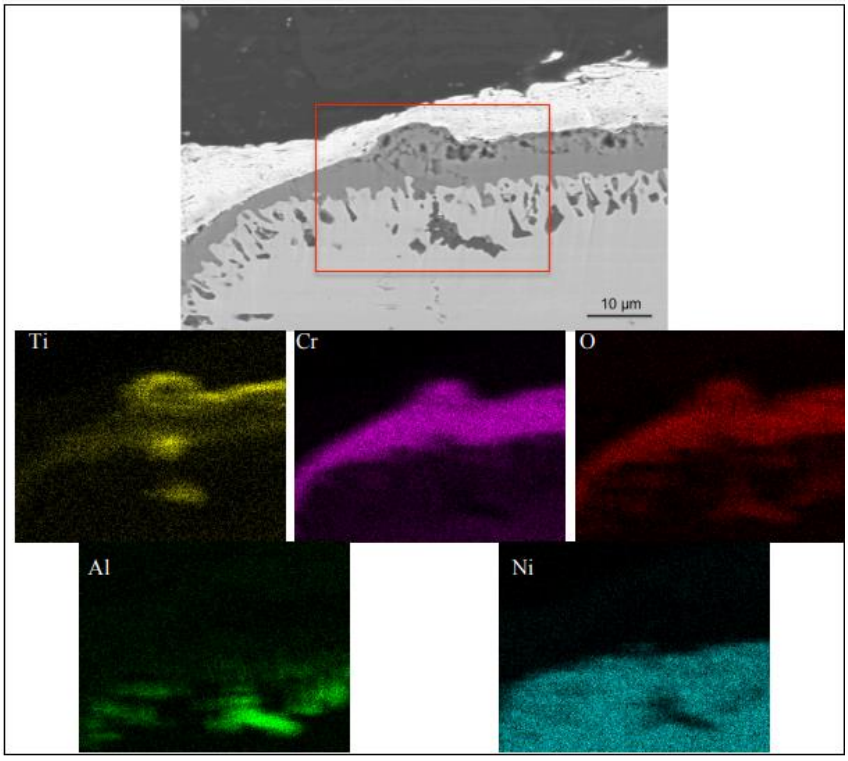


Figura 2.1.- Mapeo de composición química de la sección transversal de una muestra oxidada de Haynes 282© a 1000ºC por 48 horas, en donde se presentan indicios de oxidación interna. [1,2]

2.2. Tratamientos superficiales

Se puede decir que los tratamientos superficiales (TS) (también conocidos como tratamientos termoquímicos) forman parte de los tratamientos térmicos (TT), ya que en estos actúan dos variables también presentes en los TT, temperatura y tiempo. Mediante un tratamiento térmico adecuado es posible producir una estructura que sea dura en la superficie que brinde buenas propiedades al desgaste, a la fatiga y a la oxidación.

Para llevar a cabo la modificación superficial es necesario modificar la composición química de la superficie de la pieza por medio de elementos afines a la aleación y por medio de difusión. Durante este proceso de difusión se forma una capa protectora bastante dura, esto dependiendo de la naturaleza de los elementos que se hayan utilizado como agentes recubridores.

El espesor de la capa formada obedece a la ecuación 3.1:

$$Profundidad\ de\ capa = K\sqrt{tiempo} \qquad \textit{(Ecuación.2.1)}$$

En donde *K* es la constante de difusividad, que se rige por la temperatura, composición química y del gradiente de concentración del elemento o elementos endurecedores, dando por entendido, que la constante de difusividad se incrementa exponencialmente con la temperatura absoluta.

Existen diferentes métodos de modificación superficial por medio de TS, a continuación, se explican estos de manera breve.

2.2.1. Deposición de vapor químico CVD

Conocido por sus siglas en inglés ¨*Chemical Vapour Deposition CVD*¨ El método consiste en introducir directamente especies gaseosas a alta temperatura utilizando HCL para promover la difusión en las especies, los vapores se descomponen sobre la superficie del elemento a recubrir a temperaturas mayores a los 700º C, este método es utilizado en los álabes de turbina.

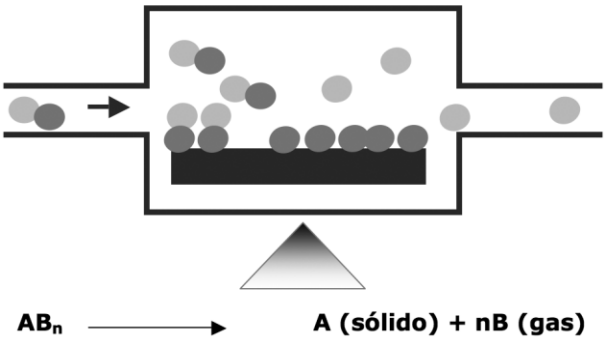


Figura 2.2.- Esquema del proceso de CVD.[2]

2.2.2. Proyección por plasma

El método de proyección por plasma consiste en calentar con un plasma partículas del material a depositar hasta que alcanzan su punto de fusión o semifundirlas, esto ocasiona que

se proyecten a alta velocidades mediante un gas transportador hacia la superficie a recubrir, al chocar las partículas se compactan y se solidifican sobre la superficie. En la figura 2.3 vemos un diagrama sobre este método.

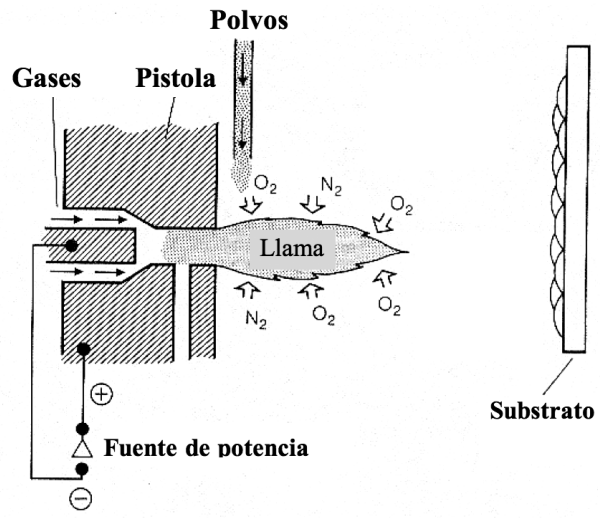


Figura 2.3.- Diagrama esquemático de una antorcha de proyección por plasma. [2]

2.2.3. Deposición física en fase vapor ebPVD

Por medio de la evaporación del material a depositar, utilizando un cañón de electrones para ello, el vapor que se produce del material fundido es transportado hasta la superficie a recubrir, en la cual se condensa. Este proceso es realizado en alto vacío con lo cual se busca minimizar la oxidación y a la vez facilitar el transporte del gas hacia el material a recubrir. El realizar recubrimientos por este método es costoso dado el equipo que se necesita para realizar el proceso.

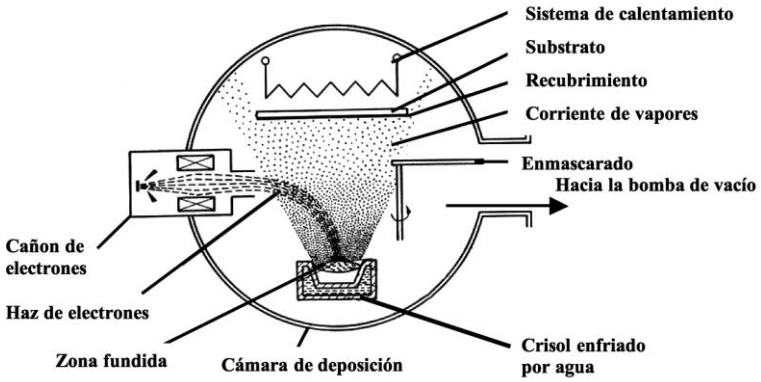


Figura 2.4.- Diagrama esquemático de un sistema de deposición por ebPVD. [2]

2.2.4. Proyección por alta velocidad HVOF

Gracias a esta tecnología es posible obtener recubrimientos parecidos a los depositados por medio de ebPVD pero sin necesidad de utilizar vacío, en este proceso se calientan las partículas a depositar por medio de combustión de gases utilizando una antorcha que se diseña de tal manera que las velocidades de proyección son hipersónicas.

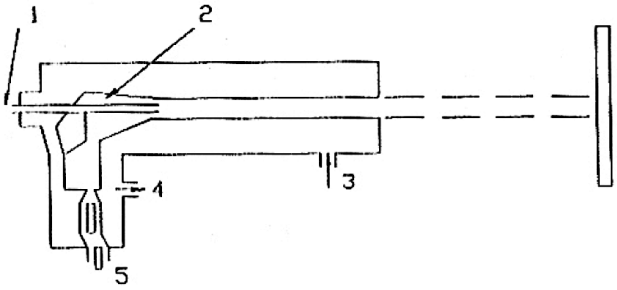


Figura 2.5.- Diagrama esquemático de una pistola de HVOF. 1.inyector de polvos, 2. cámara de combustión, 3. agua para enfriamiento, 4. entrada de oxígeno, 5. entrada de combustible.

2.2.5. Barreras térmicas

La función principal de este tipo de recubrimientos, a diferencia de los anteriores descritos, es actuar como aislante térmico, dado que se utiliza en componentes refrigerados, para que las superficies de los componentes refrigerados experimenten temperaturas menores que a las de trabajo. Los materiales con los cuales se fabrican las barreras térmicas están compuestos por materiales de baja conductividad térmica y alta resistencia a los golpes térmicos. Suelen ser materiales con baja densidad dado que presentan porosidad.

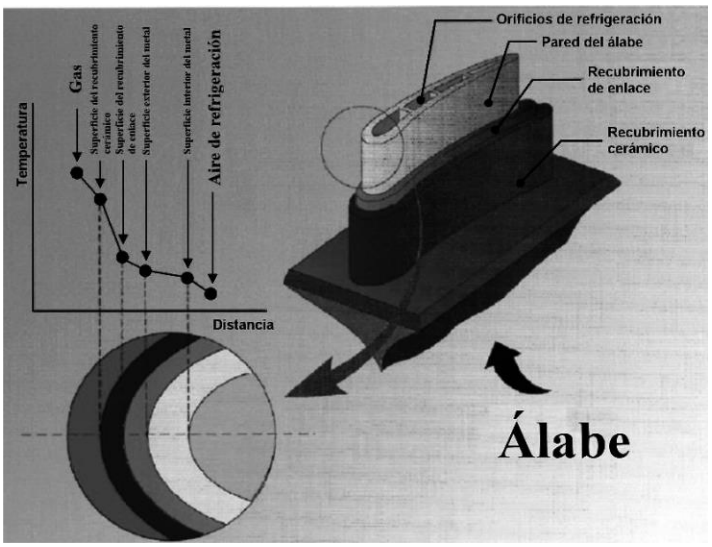


Figura 2.6.- Recubrimientos tipo barrera térmica.

2.2.6. Cementación

En el proceso de cementación se introduce los componentes a recubrir en una mezcla de polvos compuesta ya sea de carbono, aluminio en polvo, boro, carburo de silicio, incluso cromo, se sella la caja donde se colocan los componentes y se introduce a temperaturas de en 700º a 1000ºC grados. Es un proceso ampliamente utilizado en herramentales de acero. De este proceso de derivan varios tipos de recubrimientos, tales como los nitrurados, carburizados, carbonitruración, nitrocarburación, aluminizados y boronizados, solo por mencionar algunos. Hablaremos exclusivamente del proceso de boronizado.

2.2.6.1. Boronizado

Tal y como se menciona en el diagrama de la figura 2.7, en el boronizado se utilizan polvos de Boro “B” o de Carburo de Boro “B_4C” utilizando un segundo polvo que funge diluyente, estos suelen ser el Carburo de Silicio SiC o Alumina Al_2O_3 así como un activador de superficie que suele ser tetrafluoroborato de potasio BF_4K o Boráx $Na_2B_4O_7$

Bibliografía

[1] A. Agüero. “Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental” Revista de Metalurgia, Vol. 43, (2006) pp. 65-66.

[2] F.A. Pérez “Oxidación a Alta Temperatura y Bajo Diferentes Ambientes de una Superaleación Base Níquel” U.A.N.L. (2014), pp. 58,119

[3] J.E. Bernal “Endurecimiento Superficial del Acero por Difusión del Carbono en Hierro Gama”, U.A.N.L. (1994), pp. 23.

[4] L. Ferrero “Procesos Termoquímicos de Endurecimiento Superficial” “Universidad Nacional de Lujan” (2012), pp. 4-11, 14, 23-28.

[5] Rolled Alloys, Inc. “Nitriding” 17-febrero-2018, de Rolled Alloys, Inc Sitio web: https://www.rolledalloys.com/technical-resources/environments/nitriding/(2017).

[6] C. F. Barona “Boronizado por Empaquetamiento y Lecho Fluidizado” U.S.F.Q., (2018), pp. 11-17.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3.1. Introducción

En esta sección se presenta la ruta experimental que fue diseñada para lograr los objetivos del proyecto de una manera simple y concreta.

3.2. Ruta experimental

En la figura 4.1 se observan las etapas más importantes de la experimentación de este proyecto y sus características correspondientes. Básicamente el proyecto incluyó la fabricación y obtención de las muestras, el diseño del tratamiento térmico de las mismas. La fabricación de los recubrimientos y el análisis de las propiedades de los mismos por técnicas de caracterización.

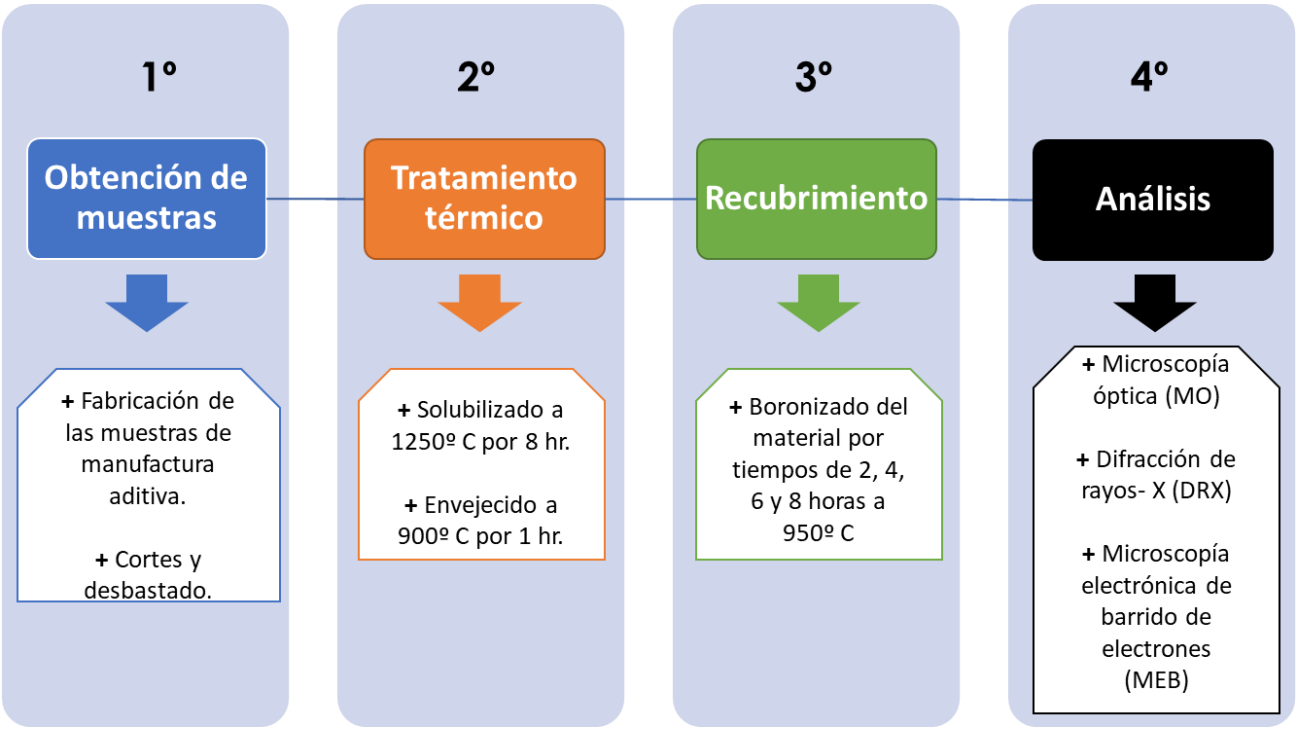


Figura 3.1.- Diagrama del trabajo realizado durante este proyecto.

3.3. Material de estudio

Como se mencionó con anterioridad en este documento, se utilizó la aleación Inconel 625© la cual fue fabricada por manufactura aditiva (MA) y por métodos convencionales de colado y forja (MC). La composición química de dicha aleación se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Composición química nominal de la aleación Inconel 625 [1].

Composición química porcentual (%)												
Ni	**Cr**	**Fe**	**Mo**	**Nb**	**C**	**Mg**	**Si**	**Al**	**Ti**	**Co**	**P**	**S**
58 max	20-23	5 max	8-10	3.15-4.15	0.1 max	0.5 max	0.5 max	0.4 max	0.4 max	1 max	0.015 max	0.015 max

El material de manufactura aditiva (MA) fue elaborado en el Centro Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) en el estado de Querétaro, bajo parámetros que son secreto de industrial por los convenios que dicho centro tiene con colaboradores para los cuales la aleación fue fabricada, por lo cual no es posible revelarlos. Por su parte, la pieza de la aleación Inconel 625© elaborada por métodos convencionales (MC) y fue adquirida en una empresa del ramo aeronáutico. Los detalles referentes a las condiciones de la microestructura con el cual fue recibidas, tanto las piezas elaboradas por MA y MC se describen a detalle en el siguiente capítulo. Los materiales recibidos en condiciones de MA y MC se muestran en la figura 3.2.

Para poder trabajar con el material fue necesario obtener muestras de 1cm x 1 cm x 0.3 cm de la aleación en ambos métodos de fabricación, tal y como lo indica la figura 3.3. Esto se llevó a cabo utilizando un disco de corte de diamante en una cortadora automática marca Struers modelo Secotom-15. Después del corte, las muestras se prepararon por métodos de metalografía convencional, la cual constaron de desbastar las piezas con lijas de carburo de silicio SiC, de diferentes grados (desde grado 80, hasta grado 2400), para después pulir con suspensiones de diamante de 6µm y 1µm hasta obtener el acabado superficial tipo espejo. El equipo que se utilizó para las preparaciones metalográficas se observa en la figura 4.3. Una vez realizado este procedimiento, las muestras se limpiaron en un baño de ultrasonido utilizando alcohol etílico y acetona, esto, para liberarlas de impurezas que pudieran afectar los proceso de experimentación.

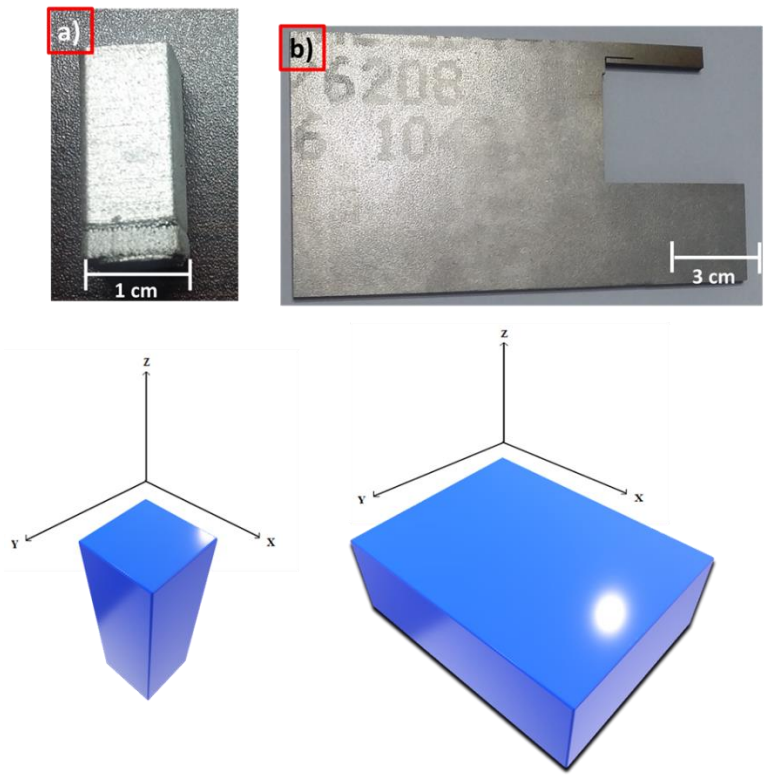


Figura 3.2.- Material recibido de a) MA y b) MC de la aleación Inconel 625©.

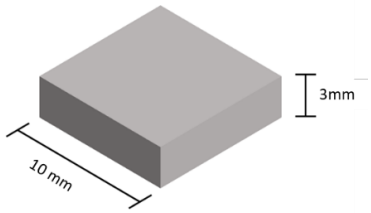


Figura 3.3.- Dimensiones finales de las piezas de MA y MC de la aleación Inconel 625©.

Figura 3.4.- Equipo de pulido marca STRUERS.

3.4.Tratamientos térmicos

Dado que las condiciones microestructurales con el cual fueron recibidas las muestras de aleación Inconel 625© procesadas MA y MC no eran las adecuadas para realizar la experimentación (esto se discute a detalle en el siguiente capítulo), fue necesario realizar un tratamiento térmico (TT). Este consistió en el solubilizado de las muestras a una temperatura de 1225º C por 8 horas bajo una atmósfera de Argón como gas protector para después ser enfriadas en agua. Después de esto, se realizó un TT de envejecido a 900º C por 1 hora, de igual manera, utilizando argón como atmosfera inerte y enfriamiento en agua. Es importante menciona que, esta misma ruta de TT se le realizó al material fabricado por MC. Para realizar los TT's se utilizó un horno tubular de calentamiento por radiación, el cual se presenta en la figura 3.5.

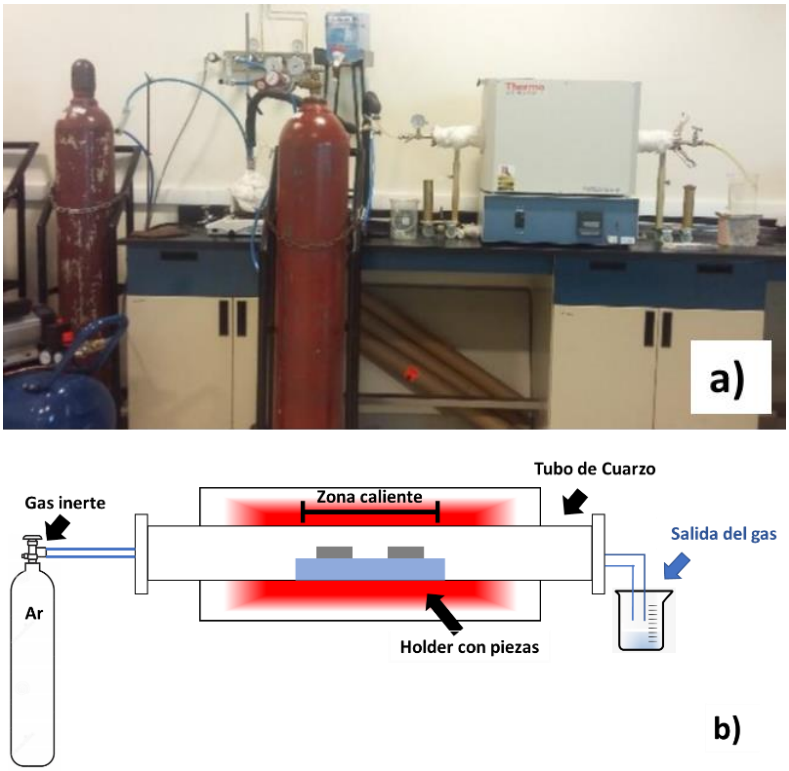


Figura 3.5.- Horno tipo tubular utilizado durante los tratamientos térmicos conectado a un tanque de Argón (a) y esquema de este (b).

3.5. Procesos de boronizado

Para realizar el tratamiento superficial de boronizado (TSB) se utilizó la técnica de empaquetamiento en cama de polvos. Para esto se utilizó una mezcla de 25% de carburo de boro (B_4C), 65% carburo de silicio (SiC) y 10% de tetrafluoroborato de potasio (KBF_4), los cuales antes del boronizado, se colocaron en un mortero de ágata para molerlos y que de esta manera se obtuviera un polvo con una distribución más homogénea de los reactivos. La medición de masa tanto de las piezas como de los polvos se realizó en una balanza electrónica HR-AZ, con una variación de ± 0.3 mg la cual se observa en la figura 3.6.

Figura 3.6.- Balanza electrónica modelo HR-AZ

El proceso de boronizado consistió en cubrir totalmente las muestras con el polvo reactivo, dentro de una retorta de acero inoxidable, con dimensiones de 2.5 cm x 2.5 cm x 2.5 cm. Después de esto los polvos se compactaron con una prensa mecánica, esto para evitar huecos provocados durante el vaciado del polvo en las retortas. Finalmente, la retorta se selló con una placa de acero

inoxidable. En la figura 3.7 se observan tanto el diagrama esquemático de este proceso así como la fotografía de las retortas selladas.

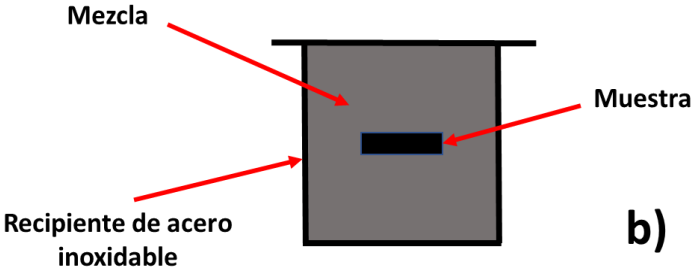


Figura 3.7.- a) Muestras dentro de las retortas de acero inoxidable durante el tratamiento superficial de boronizado b),Diagrama esquemático de las muestras dentro de las retortas de acero inoxidable (b).

Una vez preparadas las muestras, estas se colocaron en un horno tipo mufla con una atmosfera argón, esto para evitar la oxidación durante el proceso. Los tiempos utilizados para el TSB fueron de 2, 4, 6 y 8 horas a una temperatura de 950º C, utilizando un tiempo de precalentamiento de la pieza de 28 minutos, el cual se midió previamente en una muestra tipo "dummy". Después de haber realizado el TSB las retortas se retiraron del horno y se enfriaron a temperatura ambiente (25º C) bajo un régimen de convección natural. Después, las muestras metálicas se retiraron de la cama de polvos y se limpiaron con alcohol etílico al 95% en un baño de ultrasonido por 20 minutos con la finalidad de retirarle los polvos que no alcanzaron a difundir

en el sustrato de la Inconel 625©. Es importante aclarar que este proceso fue el mismo para ambas aleaciones.

3.6. Caracterización de las aleaciones con y sin boronizado

El análisis de las pruebas realizadas (TT y TSB) se realizó por medio de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido de electrones (MEB), y por difracción de rayos-X (DRX).

3.7. Microscopía óptica

Para estos análisis, se utilizó un microscopio óptico marca OLYMPUS modelo BX51RF equipado con un analizador de imágenes y con magnificación de 50, 200, 500 y 1000, el equipo se muestra en la figura 3.8, y se utilizó para observar la microestructura del material antes y después de los TT's,. De igual manera, se utilizó como equipo de apoyo para observar el avance del pulido durante la preparación de las muestras para su análisis por medio de MEB.

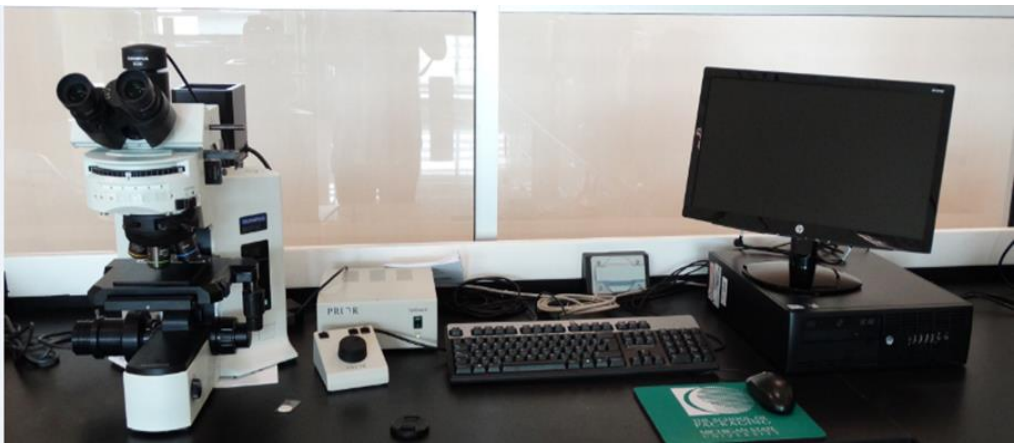


Figura 3.8.- Microscopio óptico enlazado al computador con el software.

3.8. Difracción de rayos-X

Por medio de DRX se realizó un análisis cuantitativo de los compuestos formados en la superficie de la aleación Inconel 625© después del TSB. Para esto, utilizó un equipo marca BRUCKER modelo D8 ADVANCE (figura 3.9) el cual cuenta con una lámpara de Co $K\alpha$ (1.78897 Å) en la cual radiación fue producida utilizando una potencia de 50 kV y 40 mA. La difracción se

llevó a cabo dentro de los ángulos 2θ de 20° a 120° con una velocidad de rotación de 10 rev/min, el análisis del espectro de difracción obtenido fue a través del programa comercial Match de la empresa Crystal Impact GbR, utilizando la base de datos PDF2 de la JCPDS (por sus siglas en inglés Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Figura 3.9.- Difractómetro de rayo-X BRUCKER D8 ADVANCE.

3.9. Microscopía electrónica de barrido de electrones

Por medio del MEB es posible obtener información topográfica, morfológica y semicuantitativa de la química del material que se analiza, este equipo permite obtener imágenes de alta resolución (en comparación con la microscopía óptica), la técnica consiste en hacer incidir en el material un haz de electrones generados por un filamento incandescente, generando en la muestra una gran variedad de procesos, tales como la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X y la generación de radiación electromagnética en el campo infrarrojo, visible y ultra violeta. Todo esto es recabado por los detectores de electrones retrodispersados (BSE), secundarios (SE), espectroscopía de rayos -X y difracción de electrones retrodispersados (EDX).

En este proyecto se obtuvo información primordialmente utilizando el detector de electrones retrodisperados BSE, con el cual fue posible obtener imágenes de alta resolución con información química del material. Adicionalmente se utilizó el detector de electrones secundarios SE para obtener información de la morfología de la superficie del recubrimiento y el detector de espectroscopía de rayos-X de energía dispersa EDX para un análisis sem-cuantitativo de la composición química de los objetos de estudio (recubrimientos, microestructura etc.).

El equipo utilizado para estos fines fue un microscopio marca TESCAN modelo VEGA 3SBH (figura 3.11), equipado con los detectores de SE, BSE, EDX y EBSD. Las muestras se analizaron con un voltaje de aceleración de entre 15 kV a 20 kV y con distancias de trabajo que variaron entre los 3 y 15 mm esto, según la técnica utilizada. Con dicho equipo se observó la superficie de la muestra, la cual fue recubierta por una fina capa de oro para aumentar la conductividad de electrones y con esto mejorar la resolución de la imagen y el análisis. Una vez observada la morfología, por secciones metalográficas trasversales para lo cual las muestras se recubrieron con pintura de plata, se encapsularon en resina epóxica para proteger el recubrimiento para después cortarlas con un disco de diamante (equipo descrito en la sección "Material de estudio") para ser después preparadas por los procesos de preparación metalográfica convencional descritos anteriormente

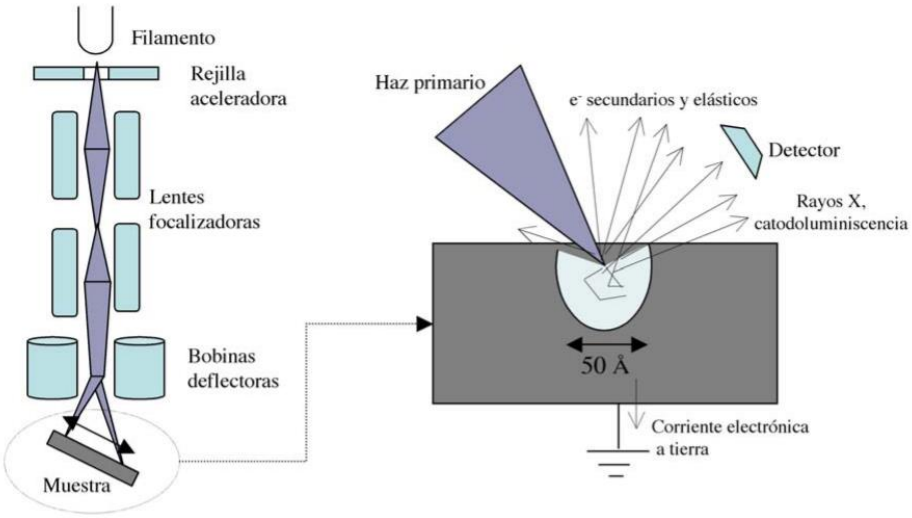


Figura 3.10. – Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

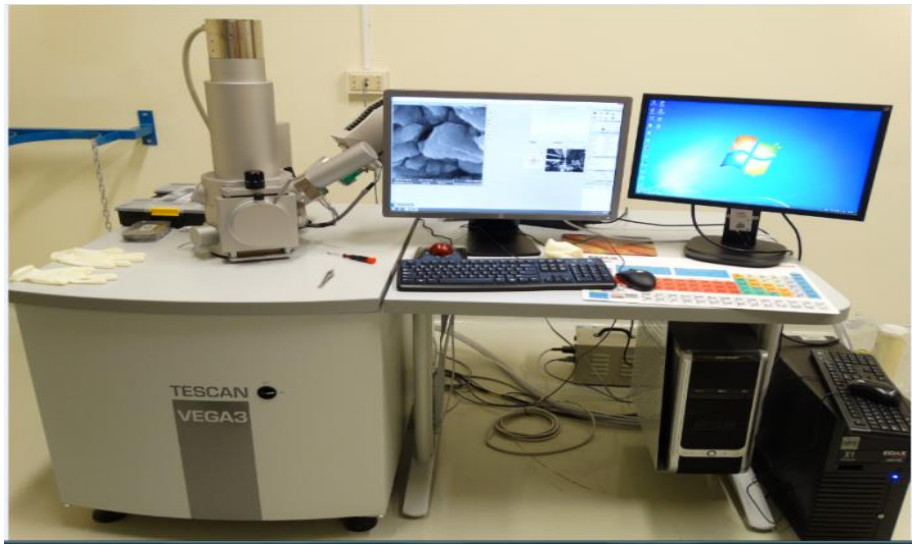


Figura 3.11. - Microscopio de barrido de electrones TESCAN VEGA 3SBH.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Análisis del material recibido.

4.1.1. Polvos para fabricación por manufactura aditiva MA

Por medio del MEB se analizaron la morfología y la composición química y de los polvos con los cuales fueron fabricadas las piezas de la aleación Inconel 625 por manufactura aditiva, en donde se obtuvieron los siguientes resultados. Con respecto a la morfología, en la figura 4.1 se observa que los polvos de mayor diámetro son completamente esféricos, mientras que los que tienen un diámetro menor tienden a ser ovalados. Algunas investigaciones han propuesto que, mientras más esféricos sean los polvos, mejor será la calidad de las piezas elaboradas por manufactura aditiva [1], esto debido a que la sinterización será mejor y se obtendrá menores defectos macroscópicos que puedan afectar la funcionabilidad del material. Otro punto importante es el tamaño de la partícula, se ha comprobado que mientras exista una aglomeración mayor de partículas menores a las 10 μm se pueden obtener piezas con mayores imperfecciones debido a que las condiciones de procesamiento y manufactura son más difíciles [1]. Se encontró que los tamaños de partícula utilizados para elaborar las piezas a partir de los polvos base estuvieron entre los 6.32 y 49.39 μm, presentándose en mayor cantidad polvos con un diámetro de entre 37 y 41 μm.

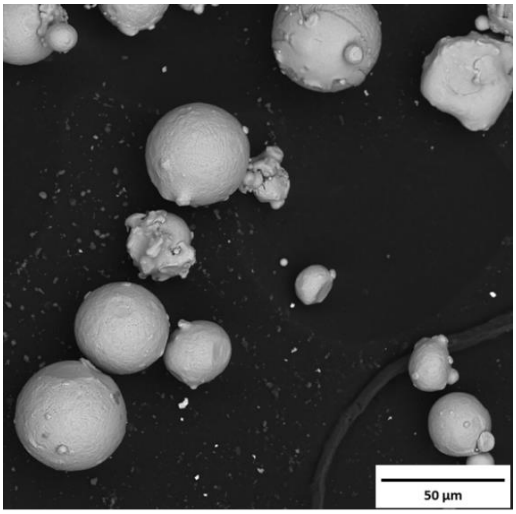


Figura 4.1. – Polvos utilizados para la elaboración de las piezas de Inconel 625© de este proyecto de investigación.

Utilizando el detector EDX instalado en el MEB se obtuvo un análisis semicuantitativo de la composición química de los polvos, analizando un total de 5 partículas se obtuvo un promedio del porcentaje en peso (%wt) tal y como se observa en la figura 4.2, y en la Tabla 4.1 observamos dichos resultados.

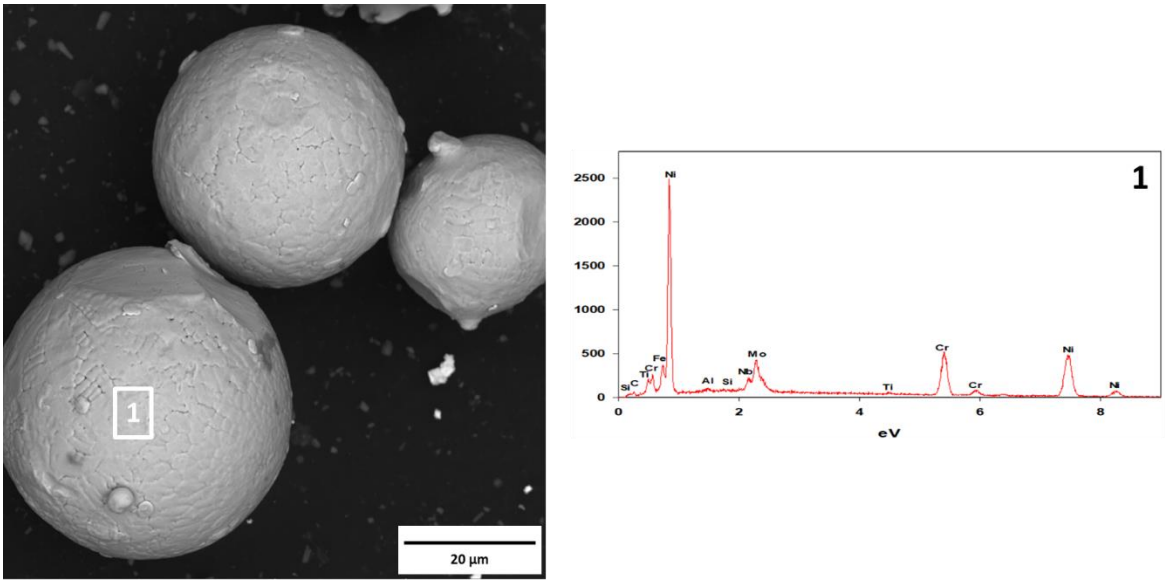


Figura 4.2.- Partículas del polvo de la aleación Inconel Inconel 625© analizada por EDX.

Tabla 4.1.- Composición química promedio evaluada por medio de EDX de los polvos de la aleación Inconel 625©.

Porcentaje en peso %									
Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	C	Si	Al	Ti	Co
41.45	26.78	11.18	4.56	0.825	0.74	0.023	0.043	2.85	0.77

Tabla 4.2.- Composición química nominal de la aleación Inconel 625©. (16

Porcentaje en peso %									
Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	C	Si	Al	Ti	Co
58	20-23	8-10	3.15-4.15	5	0.10	0.5	0.40	0.40	1

De manera indirecta, se realizó una medición del tamaño de partícula, el cual ronda entre las 6.32μm y los 49.39 μm.

4.1.2. Microestructura y difracción de rayos-X antes y después del tratamiento térmico

Se observó la microestructura del material recibido, tanto de MA como de MC, por medio de MEB poniendo especial atención en las piezas elaboradas por MA, esto debido a los defectos macroscópicos, en específico poros, que pudiera presentar el material. De igual manera se realizó un análisis por DRX del material. En ambos análisis, se observó el comportamiento del material durante los tratamientos térmicos aplicados (esto se describe a detalle en el capítulo anterior). A continuación, se presentan los resultados.

4.1.2.1. Inconel 625© elaborado por manufactura convencional MC.

Los resultados de análisis por DRX se observan en la figura 4.3, en donde se encuentran picos relativos a las fases características de la aleación Inconel 625©, sin embargo, es posible observar

el aumento y disminución de la intensidad de algunas de las fases después del tratamiento térmico de solubilizado y envejecido en el material. Así mismo, se observa también un ligero desfase de los picos dado que las celdas unitarias sufren una deformación dado el tratamiento térmico.

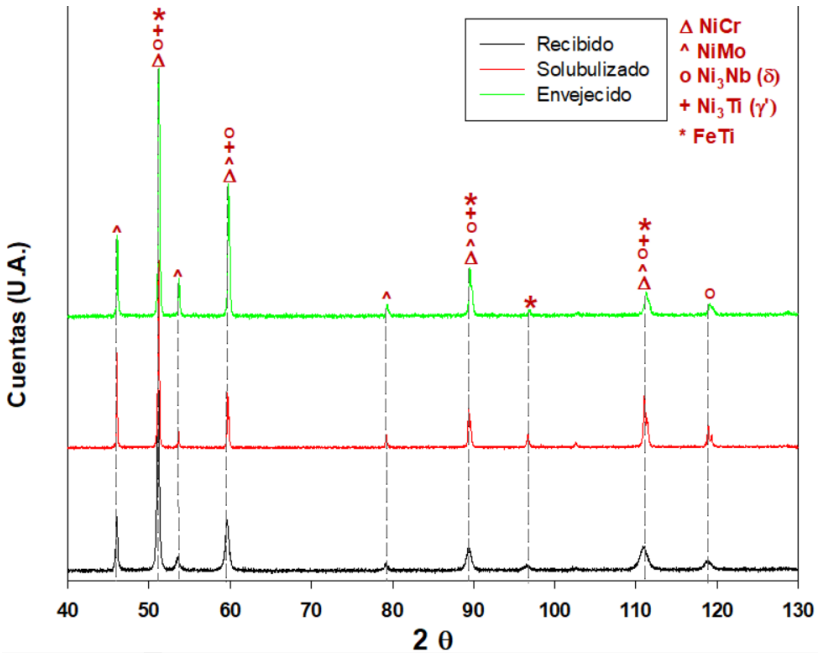


Figura 4.3.– Análisis por DRX de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura convencional a los diferentes tratamientos térmicos realizados en el material.

Por su parte, en el análisis realizado por medio de MEB se observa como el tamaño de grano de la aleación se reduce (después del mismo??), es importante mencionar que la condición con la cual fue adquirido este material es de envejecido y laminado, y aunque le metalografía corresponde a una sección de la placa el plano ZX no es posible apreciar la deformación plástica inducida por dicho proceso.

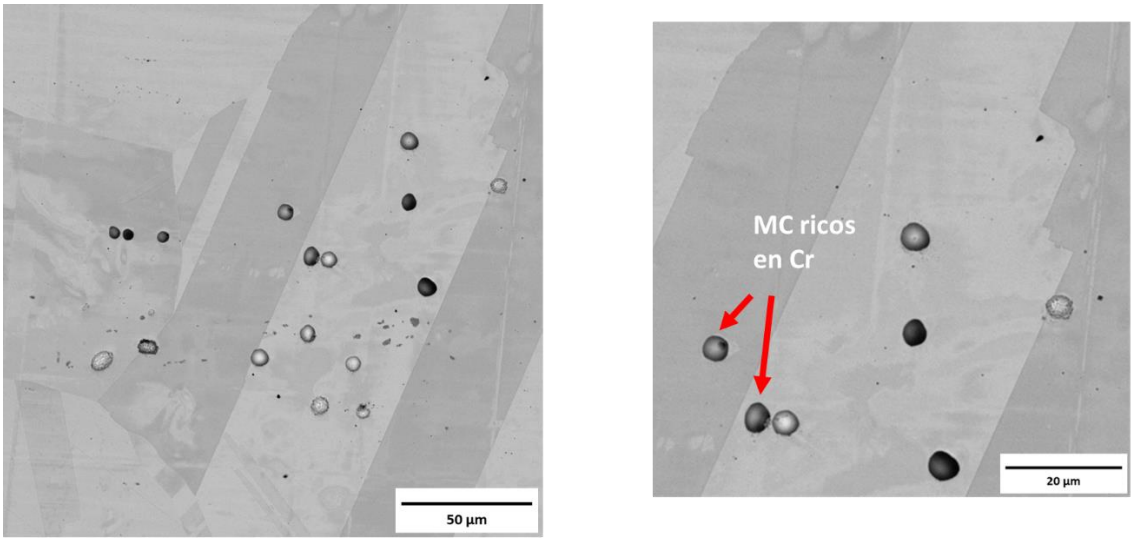


Figura 4.4. – Imágenes de electrones retro dispersados tomada en el MEB de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura convencional en condición de material recibido.

Contrariamente, en la figura 4.5 observamos como el tratamiento térmico de solubilizado ayuda a que desaparezcan los precipitados ricos en Cr que presentaba el material recibido formados durante el tratamiento térmico.

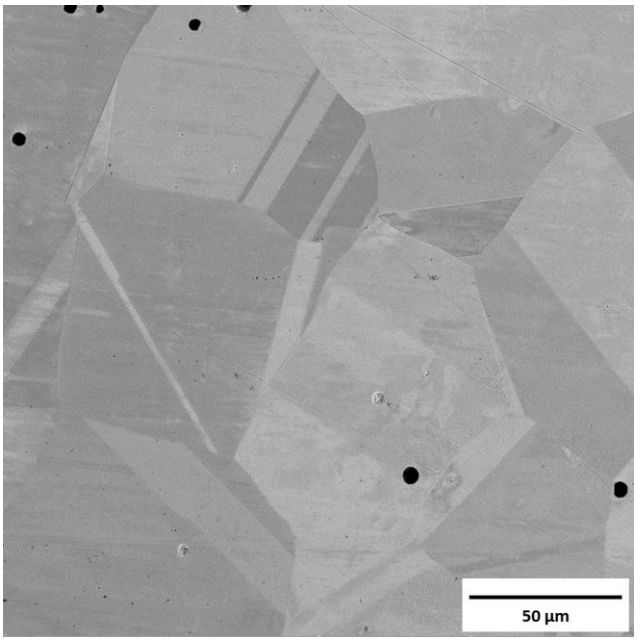


Figura 4.5. – Microestructura analizada por EBS en el MEB de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura convencional solubilizada a 1225º C por 8 horas.

El tratamiento térmico de envejecido favorece la formación de algunos carburos en la aleación, así como el refinamiento del grano, el cual disminuye bajo esta condición.

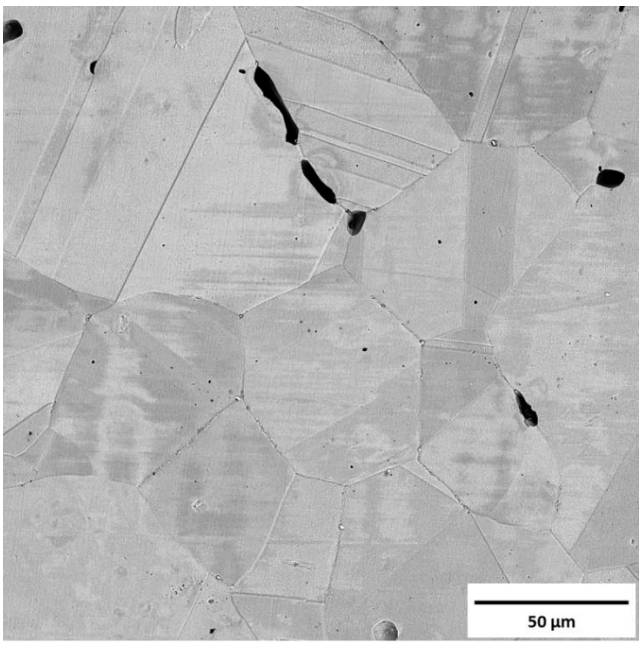
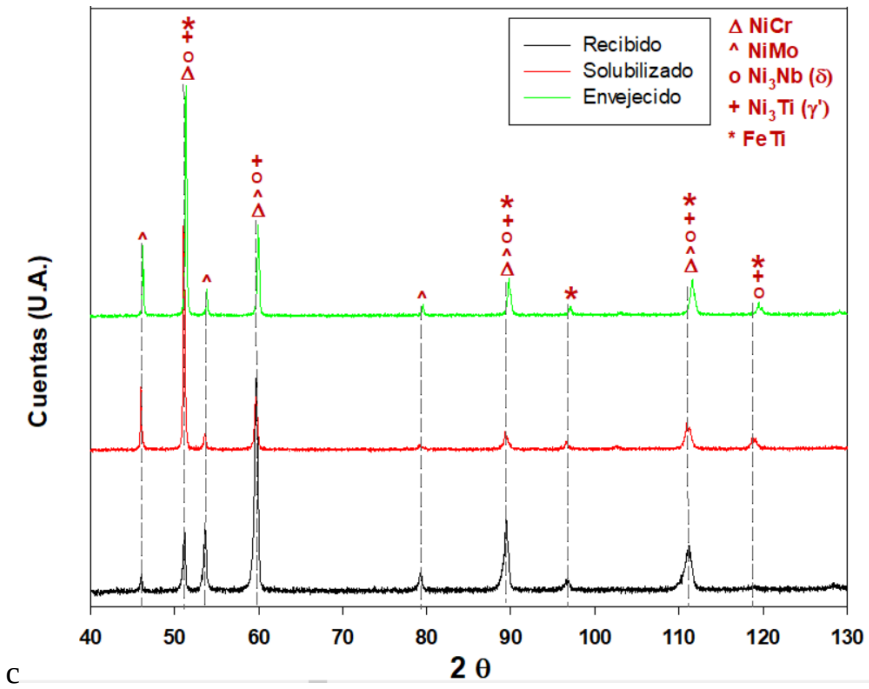


Figura 4.6. – Microestructura analizada por EBS en el MEB de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura convencional envejecida a 900º C por 1 horas.

4.1.2.2. Inconel 625© elaborado por manufactura aditiva.

El análisis por DRX lo observamos en la figura 4.7, en donde encontramos las fases características de la aleación Inconel 625©, sin embargo, observamos el aumento y disminución de la intensidad algunas fases después del tratamiento térmico de solubilizado y envejecido en el material.



c

Figura 4.7. – Análisis por DRX de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura aditiva a los diferentes tratamientos térmicos realizados en el material.

Observamos la microestructura de la aleación fabricada por MA desde el plano ZX, donde es posible notar una microestructura dendrítica de granos columnares, microestructura característica en las aleaciones fabricadas por este tipo de método (2,3), esto debido al crecimiento de cristales en diferentes orientaciones (5) .

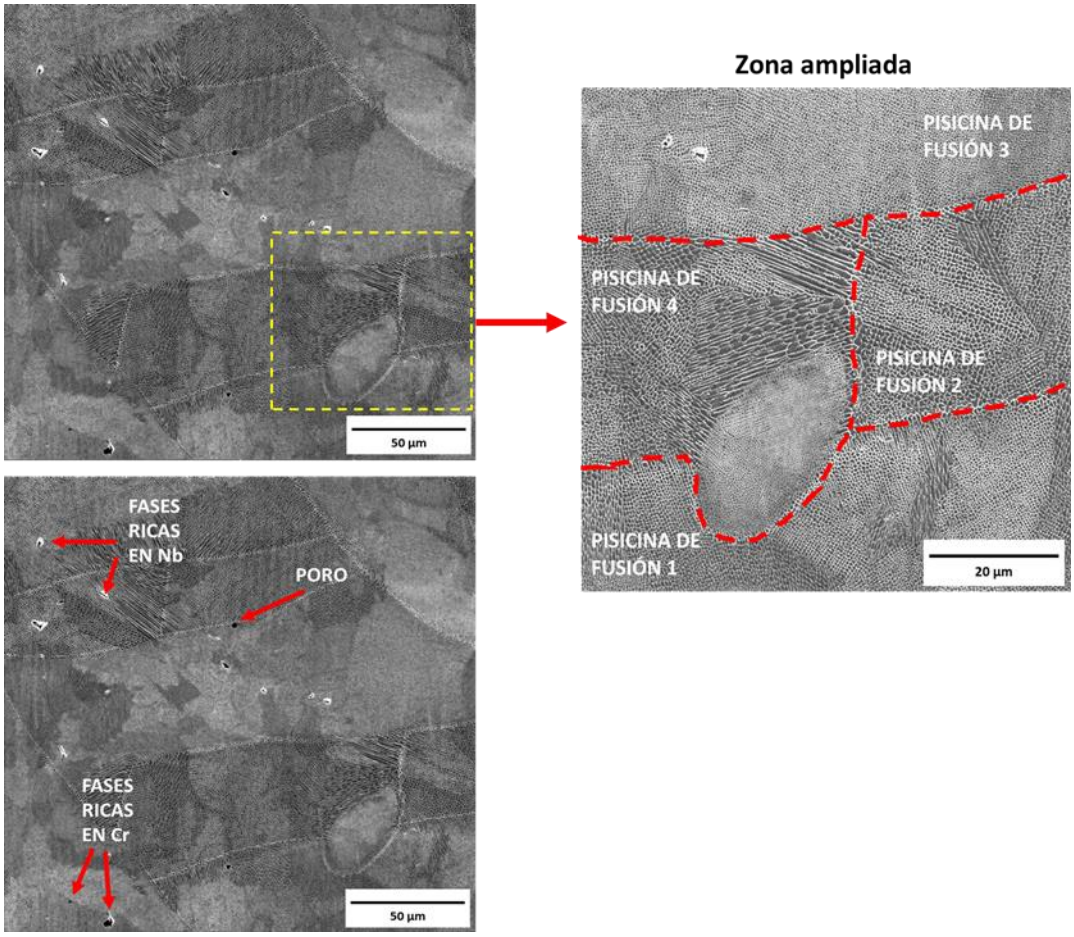


Figura 4.8. – Microestructura analizada por EBS en el MEB de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura aditiva en condición de "as cast"

Con el tratamiento térmico de solubilizado de 1225º C es posible romper la estructura dendrítica del material logrando recristalizar el material, sin embargo, durante este proceso notamos que hay segregación del material, los cuales están compuestos de Cr y Nb.

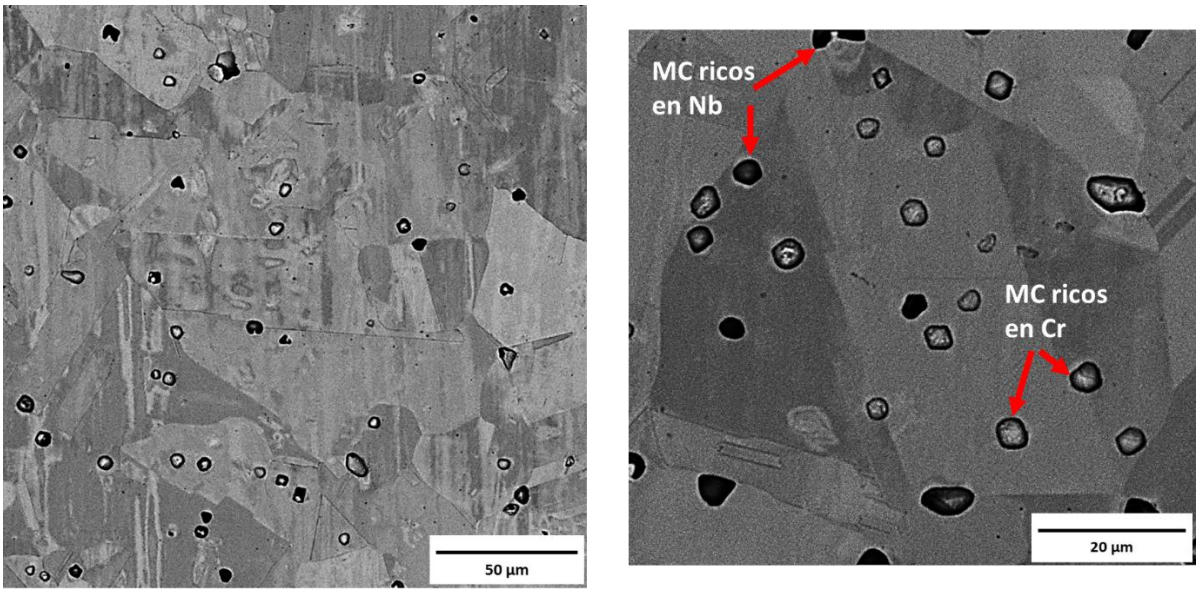


Figura 4.9. – Microestructura analizada por EBS en el MEB de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura aditiva solubilizada a 1225º C por 8 horas.

En el envejecido del material se presenta la misma segregación observada en el material.

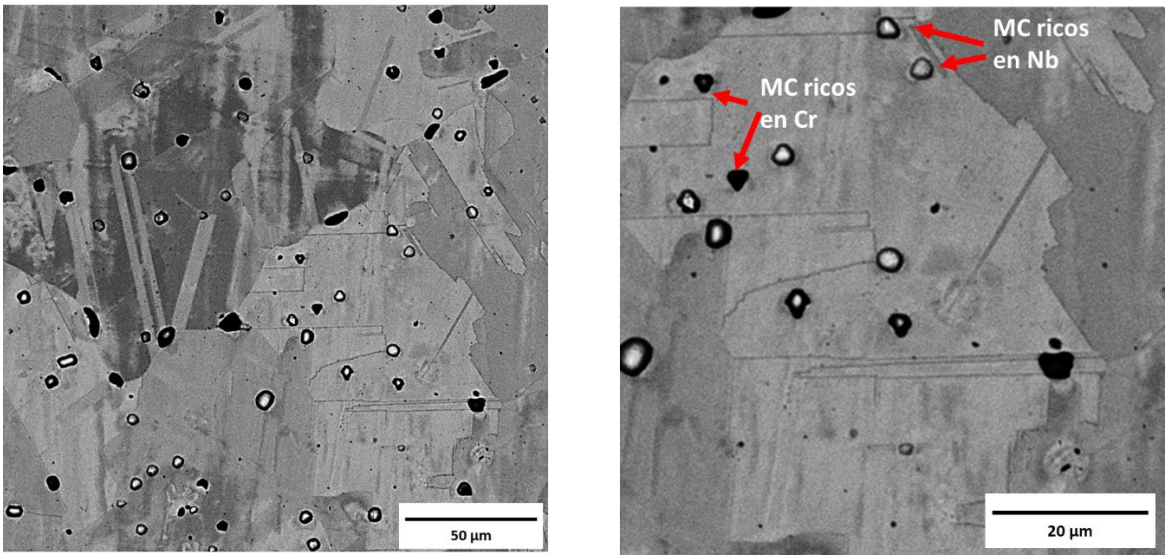


Figura 4.10. – Microestructura analizada por EBS en el MEB de la aleación Inconel 625© elaborada por manufactura aditiva envejecida a 900º C por 1 hora.

4.2. Boronizado

4.2.1. Cintéticas de masa y espesor

Se realizó la medición de masa en las piezas boronizadas de los 4 tiempos utilizados, 2, 4, 6 y 8 horas en MA y MC, esto con el fin de obtener la cinética de difusión en función al área, la cual tiene un comportamiento parabólico tanto para MA y MC, eso se observa en la figura 4.11. donde se encuentra que hay una diferencia en la ganancia en masa en ambos materiales, mientras que en MC tiene un aumento de hasta 8.92 mg/cm$_2$ a las 8 horas del TS en MA la ganancia es de 7.64 mg/cm$_2$. Esta diferencia es debido a los defectos cristalinos presentes en la aleación tales como las dislocaciones y el tamaño de grano de uno a otro material, tal y como lo dicta la segunda ley de Fick (7), dado su tipo de fabricación.

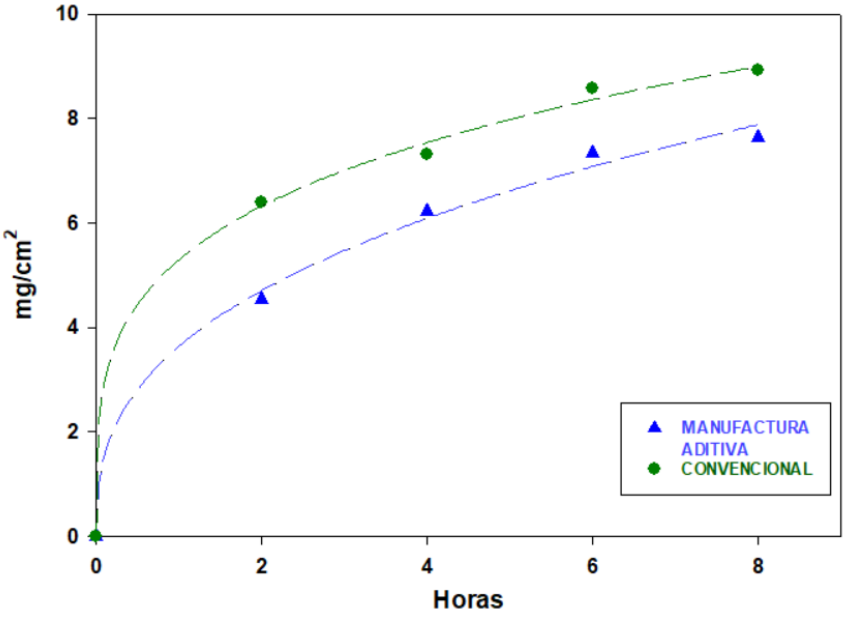


Figura 4.11. – Cinéticas de ganancia en masa

Directamente relacionado con la ganancia en masa, midiendo el espesor de la capa del recubrimiento de boronizado la aleación de MA y MC, se encuentra el mismo comportamiento,

para MC el espesor en su tiempo mayor, de 8 horas, es de 36 μm, por su parte en MA es de 22.114 μm.

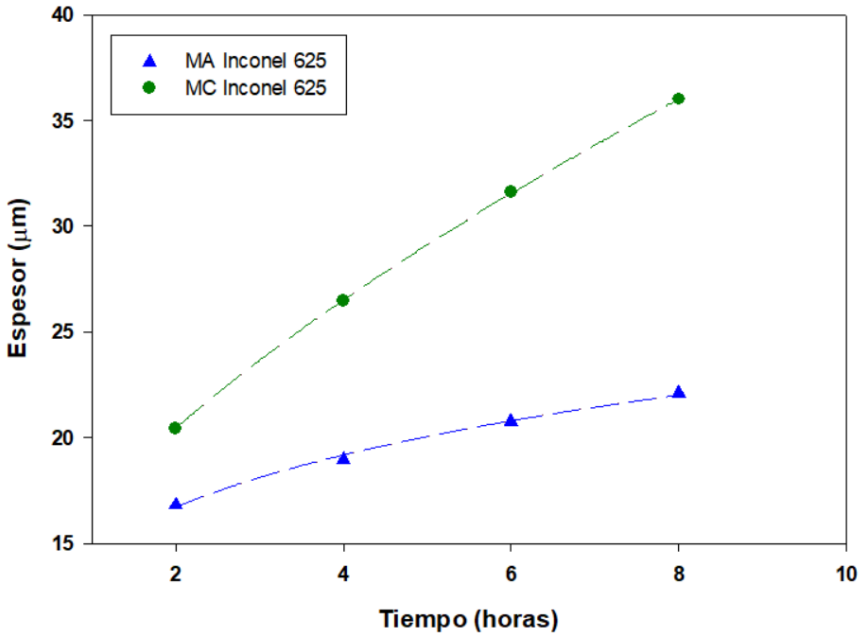


Figura 4.12. – Espesor del recubrimiento formado en la aleación de Inconel 625© elaborada por manufactura convencional y aditiva.

4.2.2. Analisis de superficial y DRX

Por medio del MEB, utilizando el detector de SE, se evaluó la calidad superficial del recubrimiento y utilizando el detector de EDX se analizó quimicamente los cristales y agujas formados en este, a continuación los resultados, siguiendo el orden de presentar primero los recubrimientos formados en el material de MC y después el de MA

4.2.2.1. Manufactura convencional

En el analisis de rayos X se encuentra que las fases formadas en la aleación son exactamente las mismas ya sea a la condición de 2 horas como a la de 8 horas, lo que varía es la intensidad de la señal, lo cual es un indicativo de que varía el porcentaje de estas fases conforme transcure el tiempo de exposición.

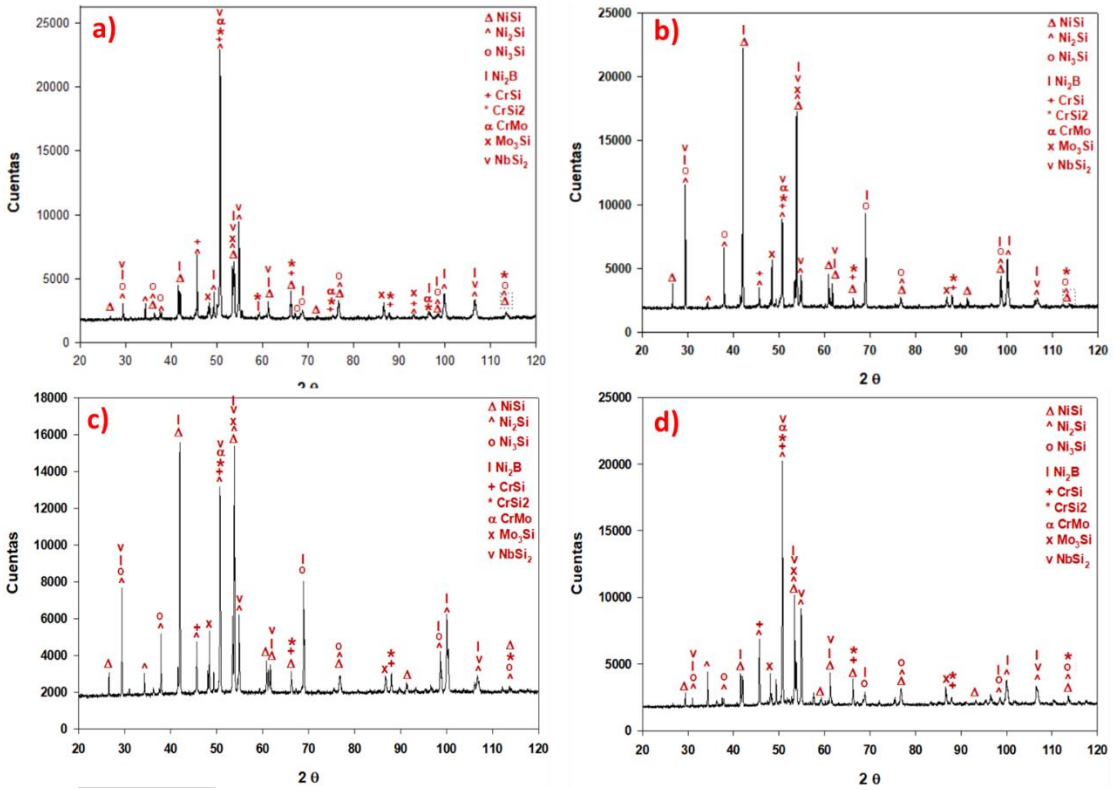


Figura 4.13.- Expectros de difracción de rayos-X a) 2 horas, b) 4 horas, c) 6 horas y d) 8 horas.

En la figura 4.14 se encuentran las imágenes obtenidas en el MEB con el detector de SE, se observó el recubrimiento para verificar si no presentaba en la superifice agrietamiento provocado por el enfriamiento o los esfuerzos internos de tensión y compresion que se generan durante el proceso de difusión en su superifcie. Comprobamos que no existe desprendimiento de este y vemos como la geometría de los cristales cambia conforme pasa el tiempo, se aglomeran y en estos cristales comienza a crecer cristales en forma de filamentos.

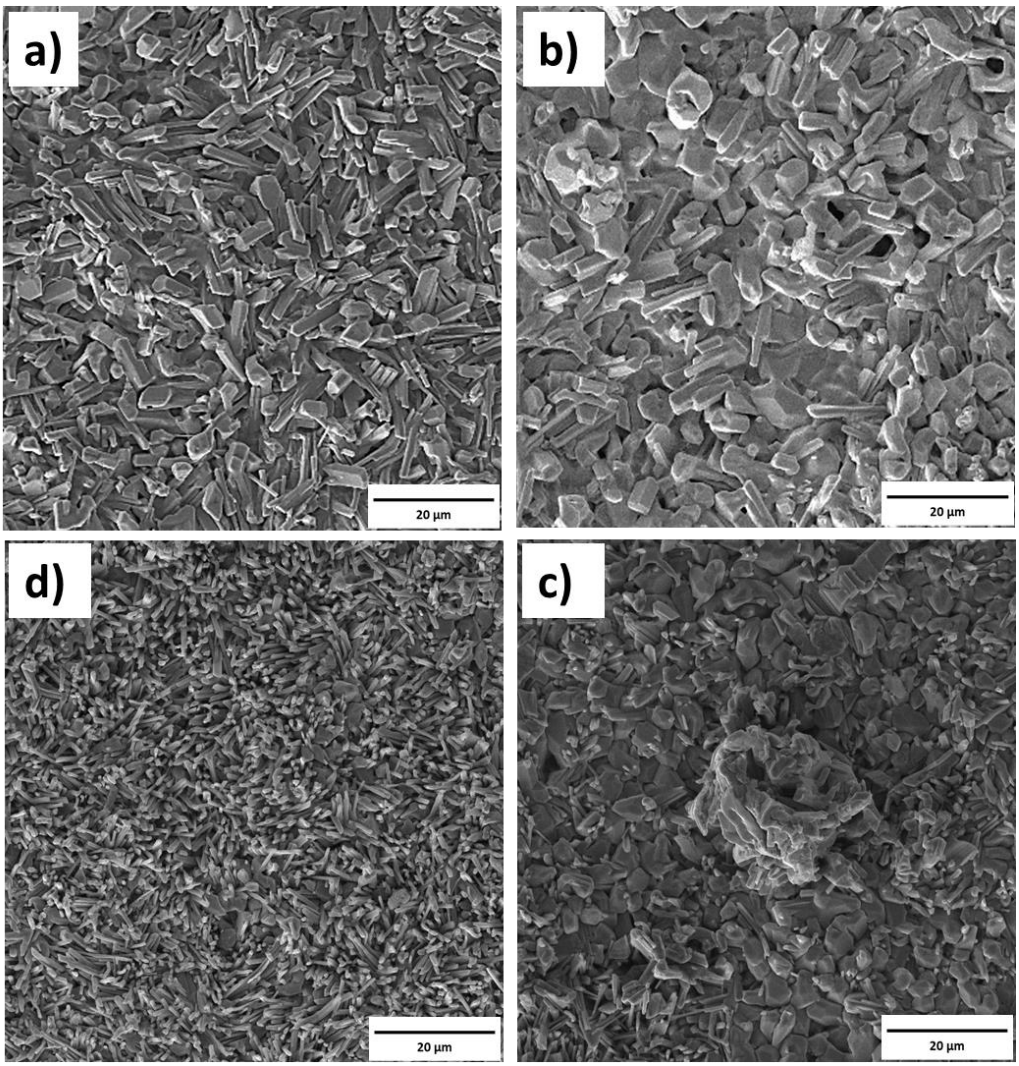


Figura 4.14. – Análisis de MEB por medio del detector SE en las muestras de a) 2 horas, b) 4 horas, c) 6 horas y d) 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional.

En el análisis de EDX de la figura 4.15 se comprueba que la composición química semicuantitativa del recubrimiento a sus diferentes tiempos de formación.

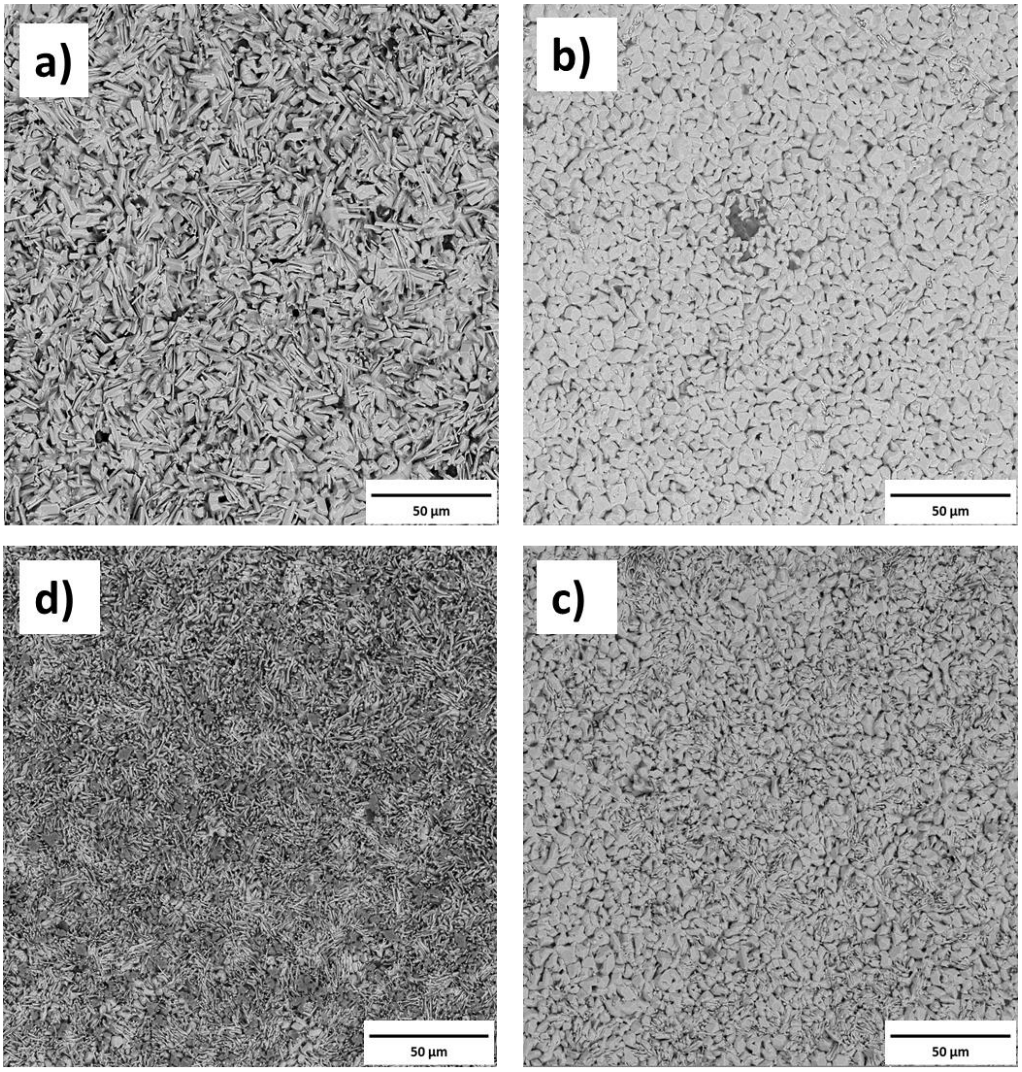


Figura 4.15. – Análisis de MEB por medio del detector EDX en las muestras de a) 2 horas, b) 4 horas, c) 6 horas y d) 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional.

En la muestra de 2 horas vemos como la química de la capa de manera superficial se encuentra compuesta principalmente por Ni y Si, tanto los cristales como los filamentos que crecen alrededor de estos, en ciertas zonas se encuentran residuos de la mezcla boronizadora, dado que estos no tuvieron el tiempo necesario o energía suficiente para alcanzar a difundir en el sustrato y se quedaron anclados.

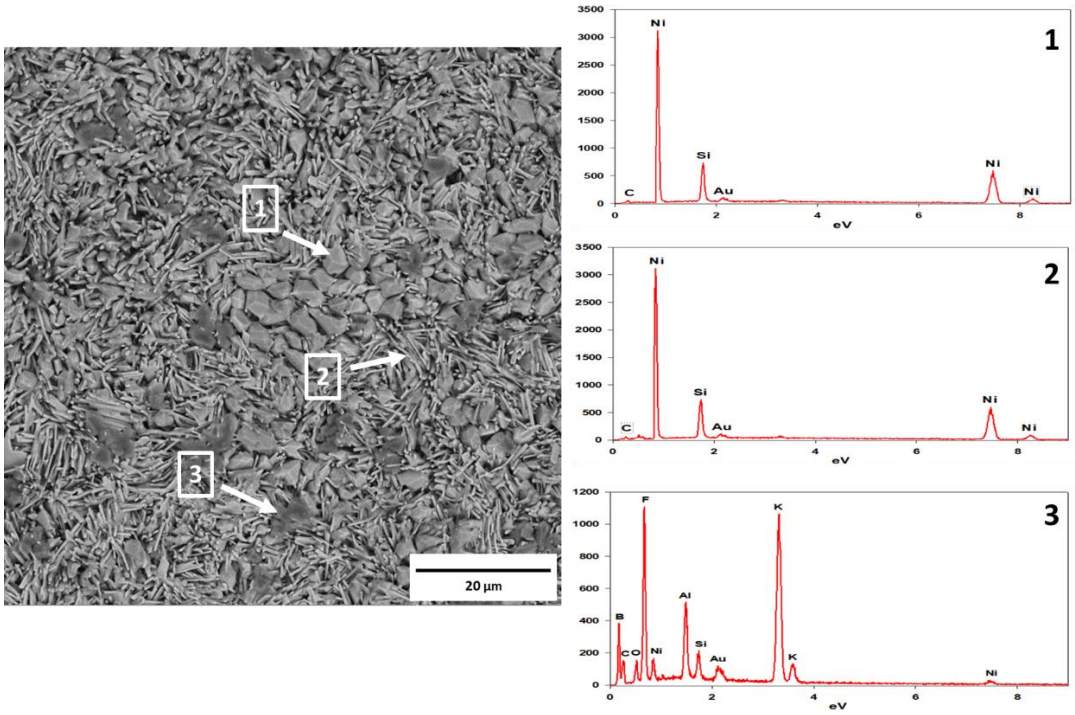


Figura 4.16. – Recubrimiento formado a 2 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX.

A 4 horas de boronizado se detectan señales de Fe y Cr adicionales a las de Ni y Si, lo cual nos indica que existe una mayor interacción de los elementos del sustrato con la mezcla utilizada para boronizar, los filamentos que crecieron a las 2 horas no se encuentran a esta condición, en donde hay aglomeración de cristales incluso algunos de mayor tamaño.

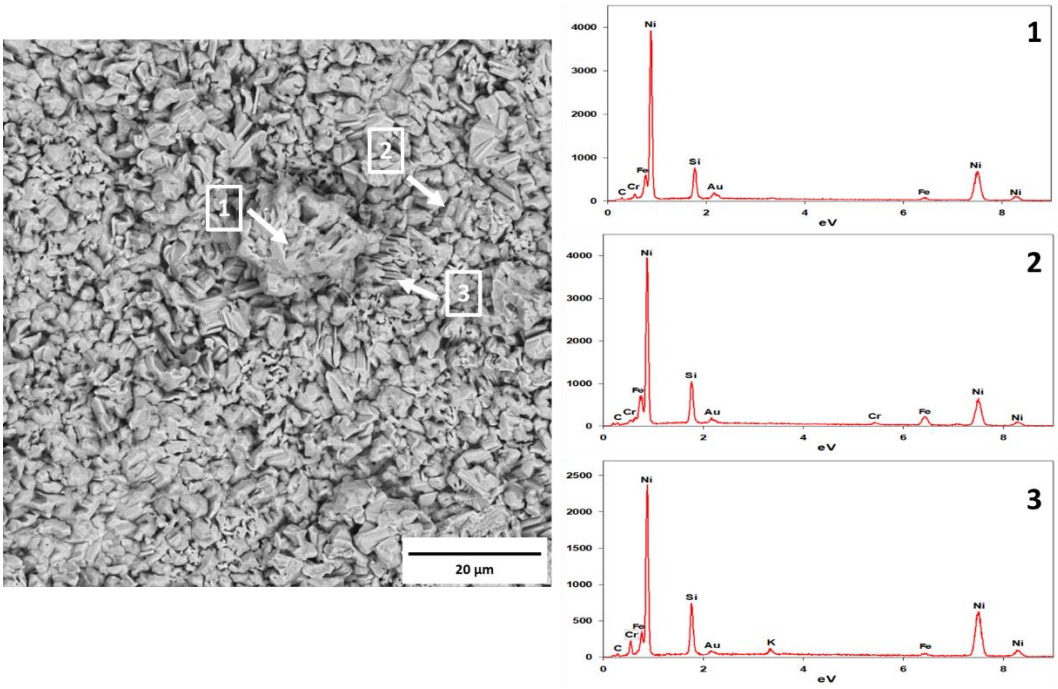


Figura 4.17. – Recubrimiento formado a 4 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX.

En la muestra de 6 horas presenta el mismo comportamiento en cuanto a la difusión de los elementos Fe y Cr en la superficie, es notorio la formación de cristales con una geometría de aguja, estas agujas están formados por Ni y Si, sin embargo, es posible detectar señales de los elementos Cr y Fe, de acuerdo con el análisis de EDX, los cuales no influyen en el crecimiento ya que estos elementos indican que se encuentra por debajo de la capa Ni-Si.

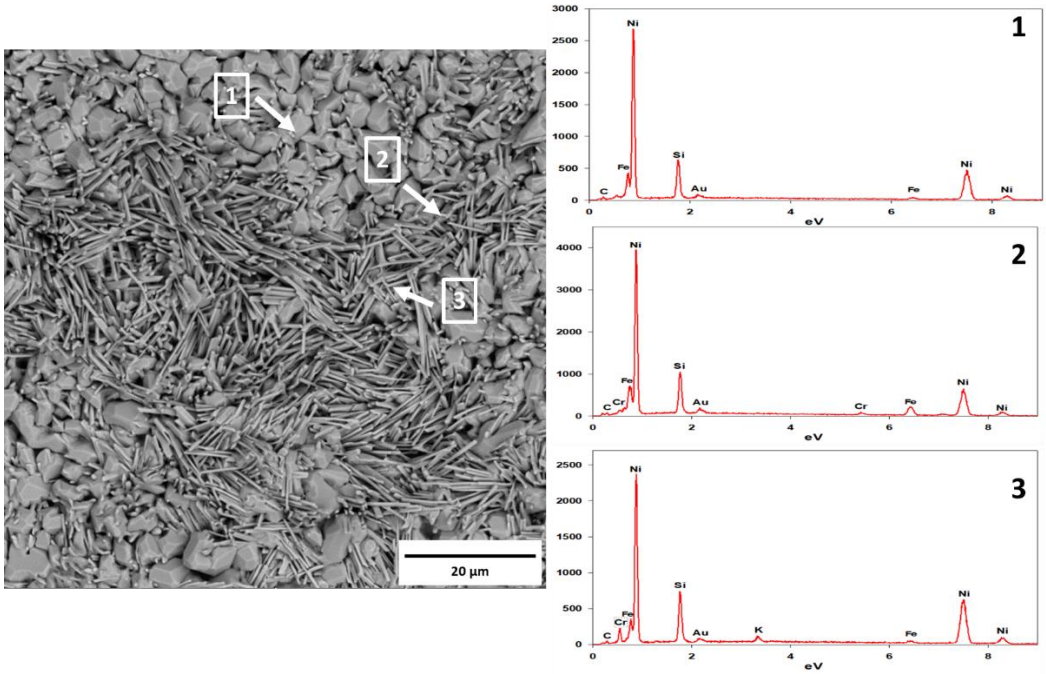


Figura 4.18. – Recubrimiento formado a 6 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX.

A un tiempo de 8 horas hay mayor presencia de los cristales en forma de aguja, algo que nos indica mayor presencia de la fase Ni3Si, de acuerdo con K. N. Tu. et. al. [8], dado que es una morfología característica de esta fase.

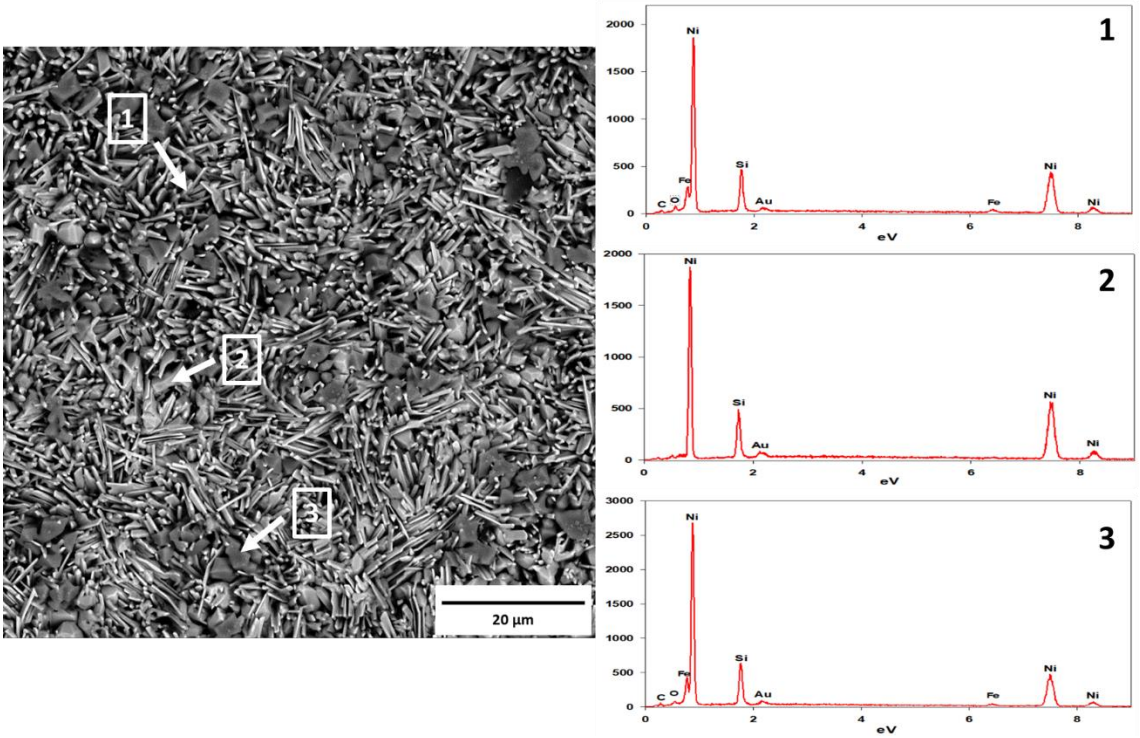


Figura 4.19. – Recubrimiento formado a 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX.

4.2.2.2. Manufactura aditiva

En los resultados de difracción de rayos X presentan las mismas fases en la aleación elaborada por MC que la de MA, lo cual era de esperase dada que la composición química de ambos materiales es similar, la diferencia entre estos posiblemente radica en la distribución de las fases formadas. Los espectros del TS de boronizado las observamos en la figura 4.20.

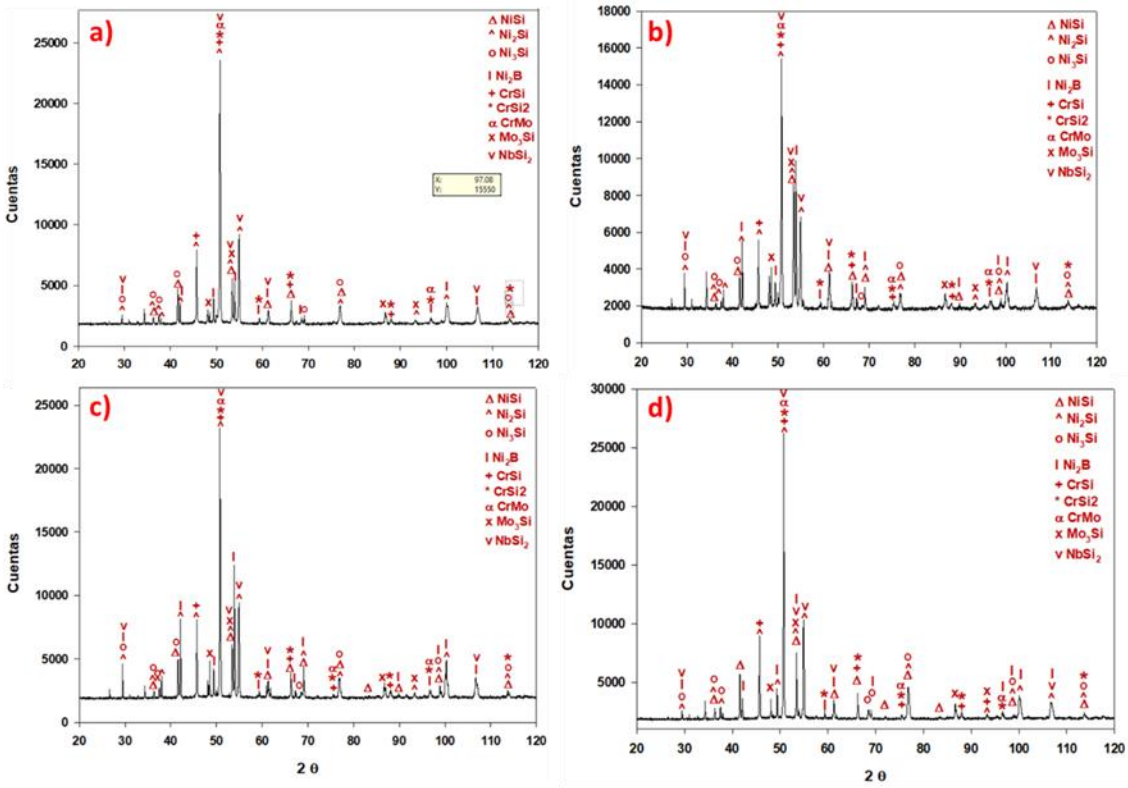


Figura 4.20.- Expectros de difracción de rayos-X a) 2 horas, b) 4 horas, c) 6 horas y d) 8 horas.

En la figura 4.21 están los resultados de SE obtenidos en el MEB en los recubrimientos formados en la aleación Inconel 625© fabricada por MA, la cual dado el metodo de frabricación, el tamaño de grano y defectos cristalinos del material era de espearse un comportamiento diferente al material fabricado por MC, al menos en el crecimiento de los cristales. El recubrimiento no presenta agrietamiento pero si diferente creciento conforme transcure el tiempo de exposición.

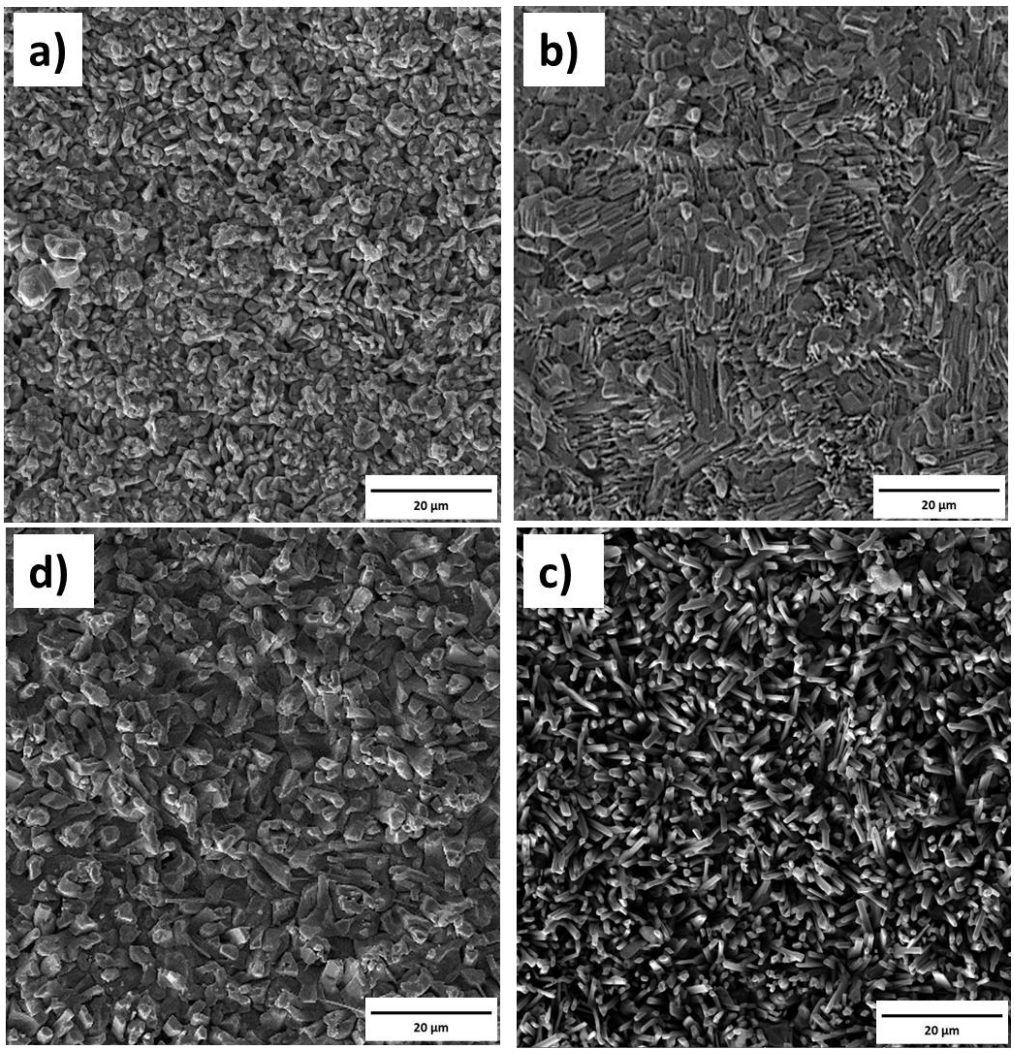


Figura 4.21. – Análisis de MEB por medio del detector SE en las muestras de a) 2 horas, b) 4 horas, c) 6 horas y d) 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva.

En la figura 4.22 están los resultados del análisis por medio de EDX en el MEB, la cuales se discuten a detalle para cada tiempo de exposición.

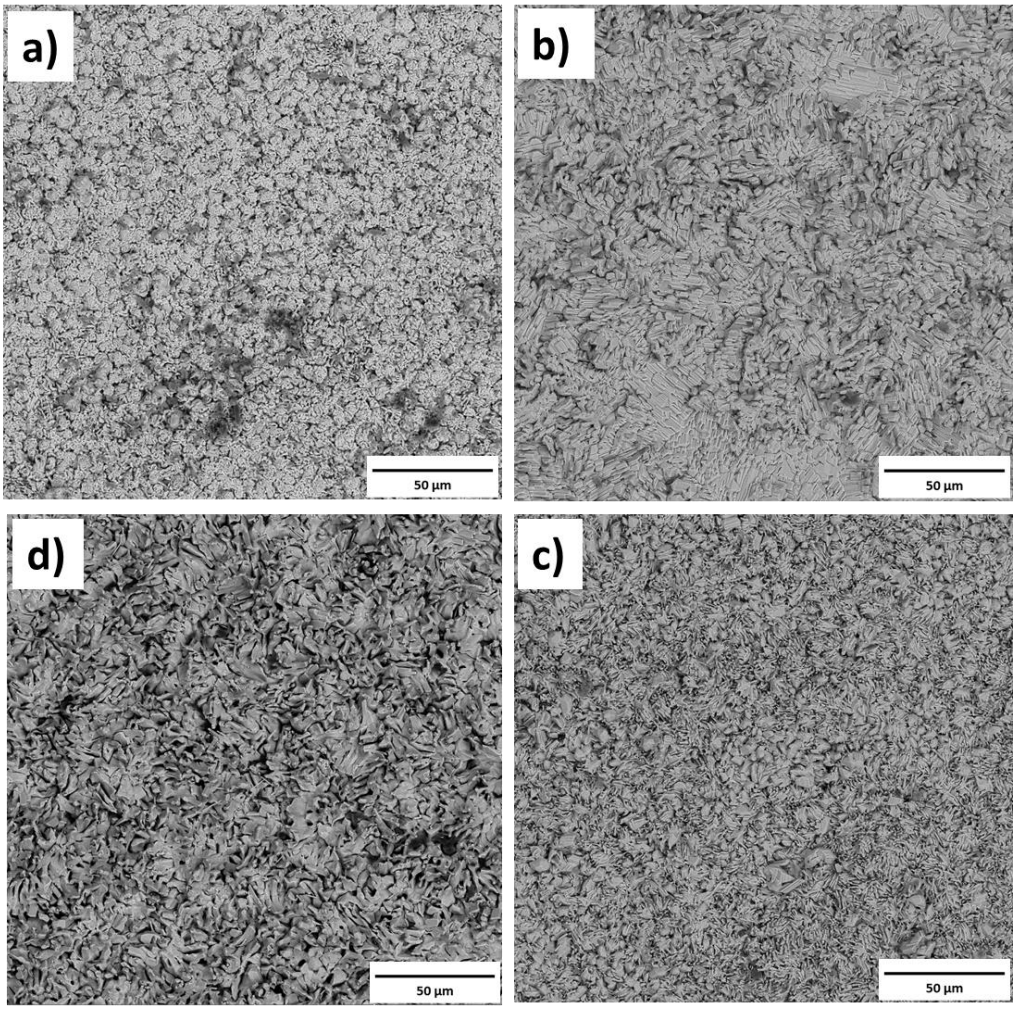


Figura 4.22. – Análisis de MEB por medio del detector EDX en las muestras de a) 2 horas, b) 4 horas, c) 6 horas y d) 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva.

En la muestra de 2 horas la capa de está compuesta principalmente por Ni y Si, tanto los cristales como los filamentos que crecen alrededor de estos, en ciertas zonas hay residuos de la mezcla utilizada para boronizar, los cuales no alcanzaron a reaccionar con elementos del sustrato.

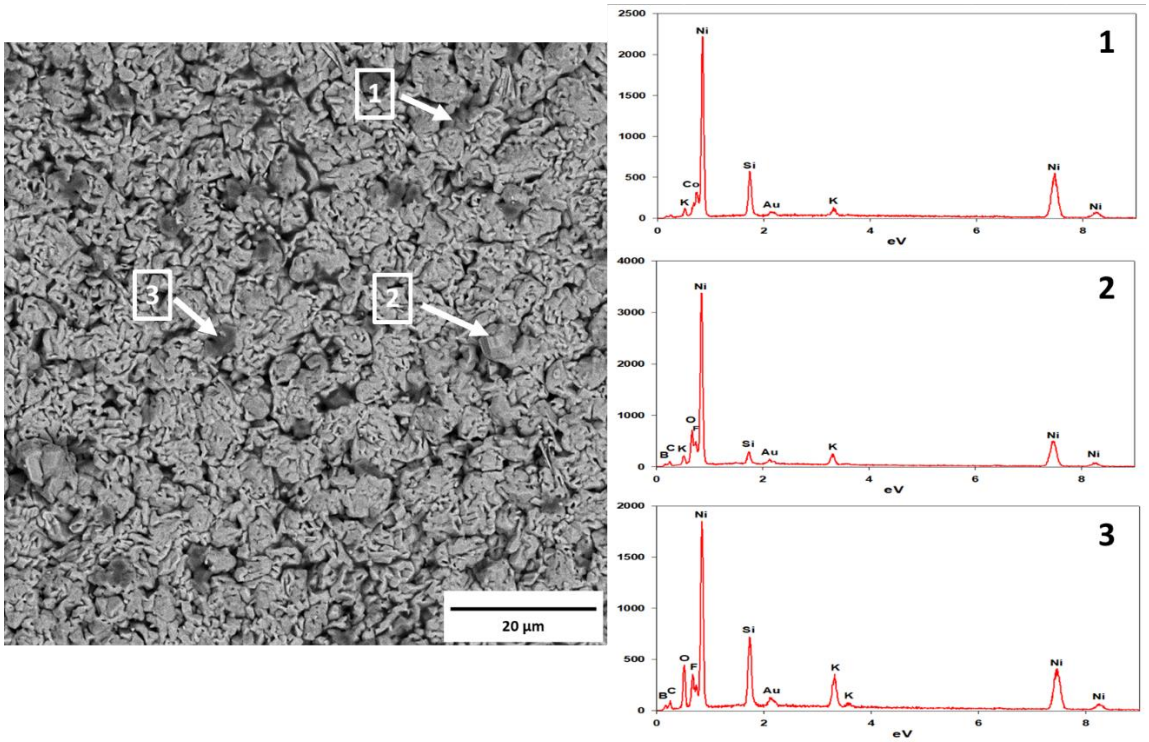


Figura 4.23. – Recubrimiento formado a 2 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

A 4 horas, en la capa encontramos cristales con un crecimiento rectangular, en donde ya no se encuentran restos de los polvos boronizadores, se encuentra compuesta de Ni y Si, al igual que los resultados anteriores.

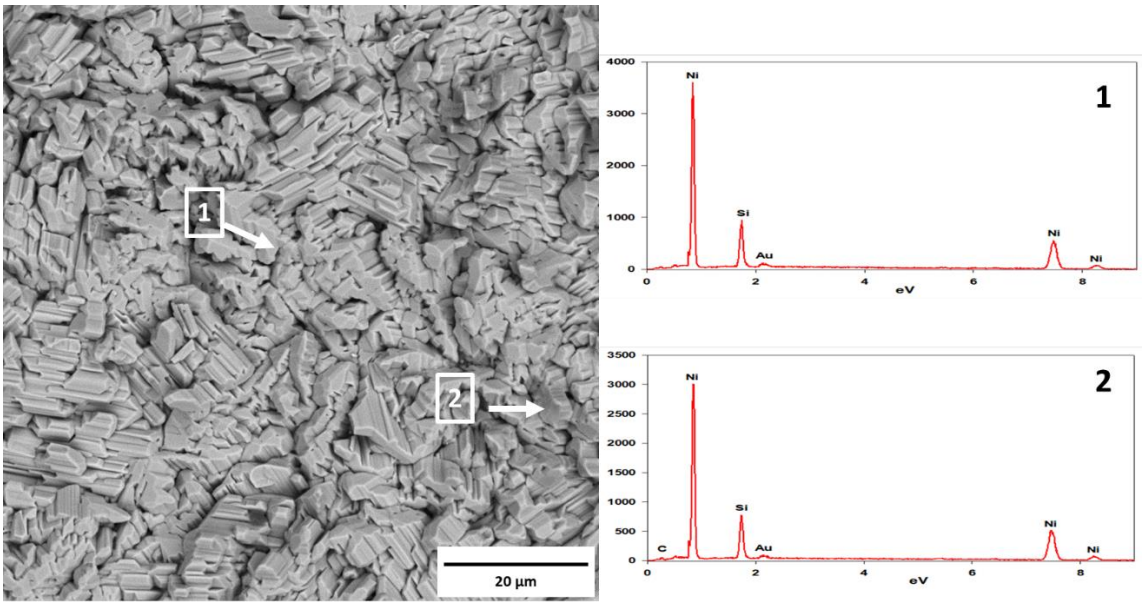


Figura 4.24. – Recubrimiento formado a 4 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

El recubrimiento formado a 6 horas presenta el mismo comportamiento de crecimiento con el formado en la aleación fabricada por MC, presenta cristales con una geometría de filamento, sobre los cristales ya definidos formados con anterioridad, este comportamiento está presente en el material fabricado por MA y MC, la diferencia radica en el espesor, dado que la difusión es diferente en ambos materiales.

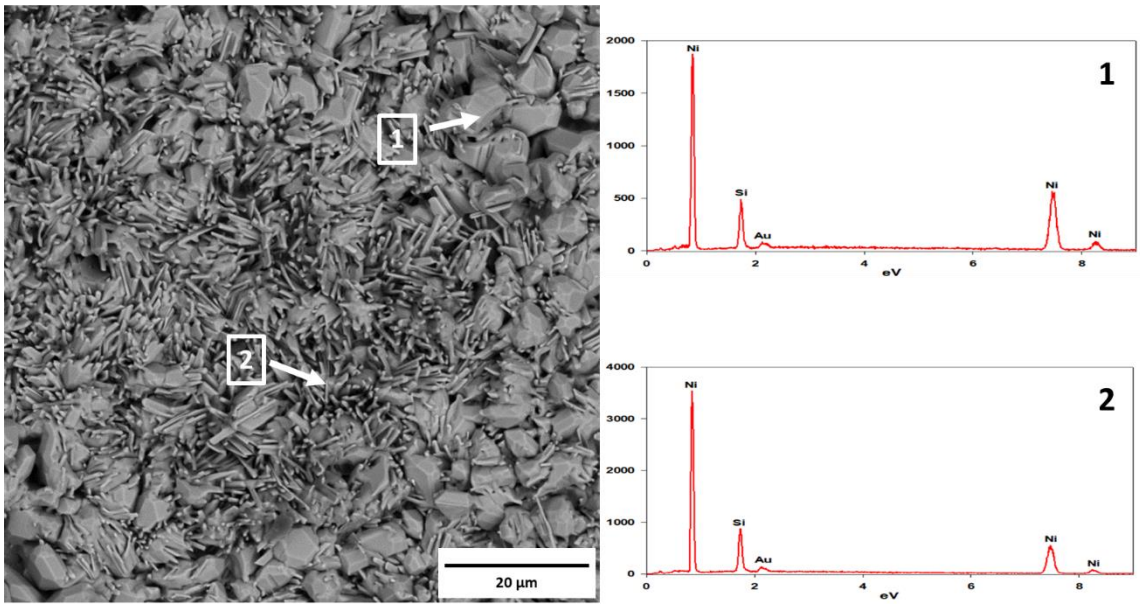


Figura 4.25. – Recubrimiento formado a 6 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

Por último, a 8 horas de exposición, es notorio como los filamentos tienden a ensancharse para tomar una forma semejante a los cristales sobre el cual crecieron. Esto se debe a la presencia de Cr, la cual en el análisis obtenemos una señal de dicho elemento, pero de una forma débil.

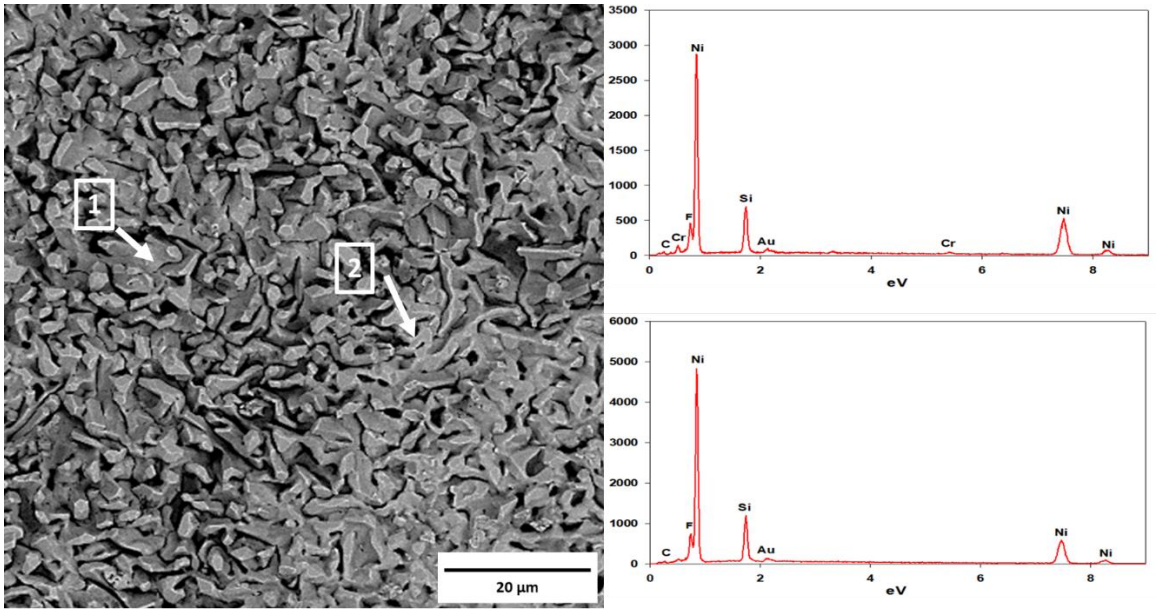


Figura 4.26. – Recubrimiento formado a 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

4.2.3. Seccion transversal

Tal y como lo discutimos en el apartado anterior, las fases presentes en el recubrimiento: NiSi, Ni_2Si, Ni_3Si, Ni_2B, CrSi, $CrSi_2$, CrMo, Mo_3Si, $NbSi_2$, las cuales, independientemente del tiempo de exposición y del método de fabricación de la aleación están presentes en el material, pero a diferentes concentraciones. El poder caracterizar la morfología de estas se torna un poco complejo dado que algunas fases son demasiadas pequeñas, pero cuenta con el porcentaje necesario para ser detectado por DRX. A continuación, presentamos los resultados obtenidos.

4.2.3.1. Manufactura convencional

En el material fabricado por MC se observa las distintas capas formadas, las cuales son bastantes similares, solamente variando los espesores, a la vez existen cambios microestructurales en los límites del material base y el recubrimiento (Figura 4.25), tal como la formación de la fase delta δ-Ni_3Nb en forma de agujas, lo cual era de esperarse dada que esta fase aumenta su presencia entre las temperaturas de 840º y 950º [9 y 10].

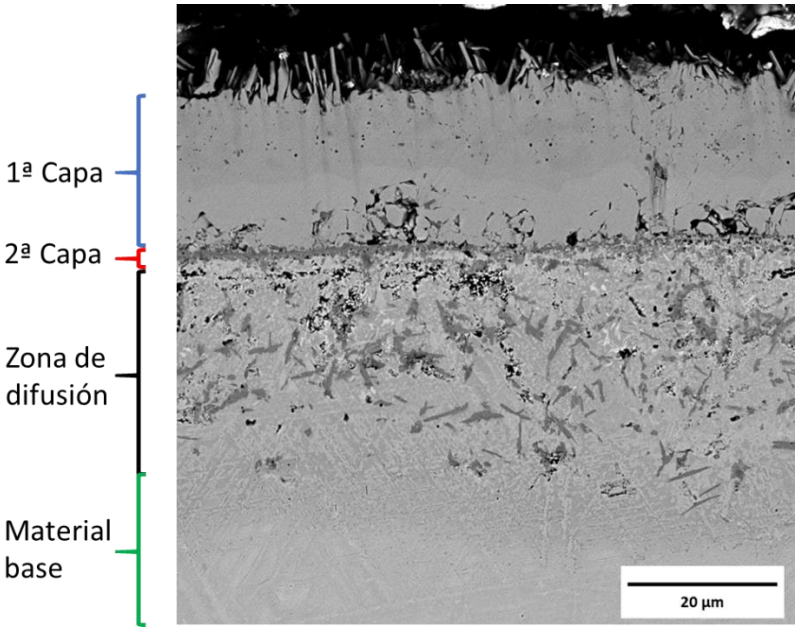


Figura 4.27. – Diferentes zonas del recubrimiento formado a 2 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX en sección transversal.

En los mapeos por EDX en el MEB realizada en las secciones transversales, para observar la distribución de los elementos tanto en el recubrimiento como en el material base y de este modo comprender mejor la formación de las distintas fases obtenidas. Si bien como se explica en el párrafo anterior, las fases presentes son las mismas conforme transcurre el tiempo de exposición, con la diferencia en cuanto a su distribución y tamaño de la capa formada.

La muestra de 2 horas posee un tamaño de capa de 20.44 µm, si bien presenta zonas con desprendimiento, esto es debido al procedimiento que se utilizó para la preparación del espécimen,

sin embargo, no presenta grietas o ruptura de esta naturaleza en el recubrimiento, las cuales es importante señalar que se provoca a mayor tiempo de TS por los diferentes coeficientes de expansión que presenta cada fase formada. La capa secundaria es rica en Cr, Mo y Nb, inclusive el mapeo realizado detecta una mayor concentración de B a diferencia de la capa principal, tal y como se ha reportado por H. Dinc et. al. (11), las fases Ni_xSi dificultan la difusión y por lo tanto formación de las fases ricas en B, que para el caso de este material serían Ni_xB y Fe_xB, el análisis nos indica que pueden estar presentes, pero dada la poca presencia de estas fases, se torna complejo detectarlas ya sea por DRX o por MEB, la presencia de B en la capa secundaria se justificaría que a tiempos cortos el B alcanza a difundir pero a la par crecen las fases de Ni_xS, las cuales una vez superan en porcentaje a las fase ricas en B, atascan su crecimiento.

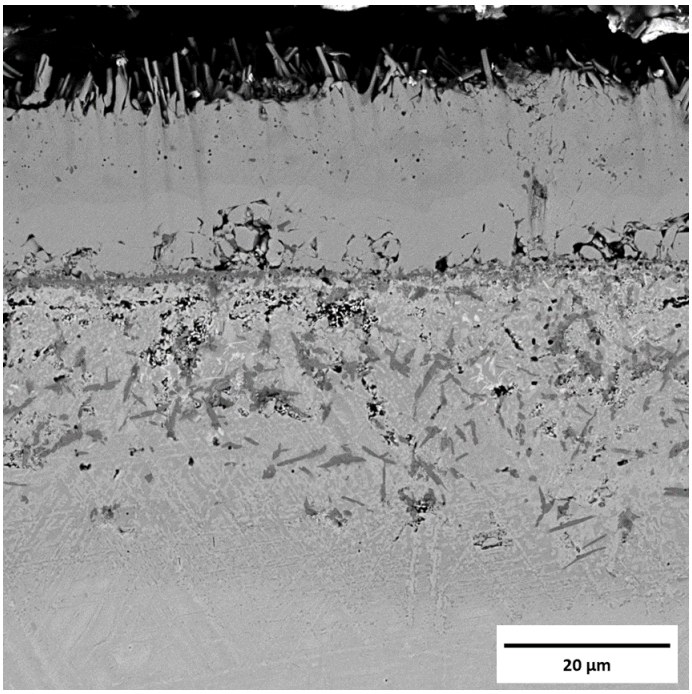


Figura 4.28. – Sección transversal del recubrimiento formado a 2 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX.

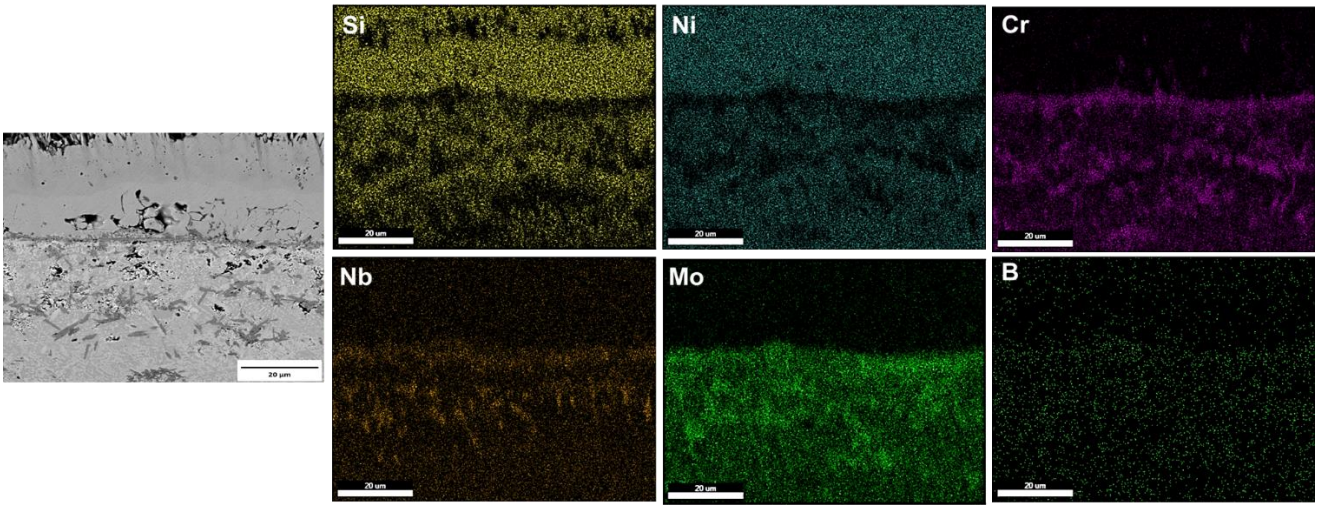


Figura 4.29. – Mapeo de la sección transversal del recubrimiento formado a 2 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX.

A 4 horas de boronizado, las zonas ricas en Cr, Nb y Mo aumentan, dado que el Ni tiende a difundir hacía la superficie, los espacios dejados por el Ni en la estructura cristalina son ocupados por el Cr, Nb y Mo, mecanismo característico en las aleaciones base Ni y Co conocido como fortalecimiento de la fase austenítica por solución sólida [7]. De igual manera no presenta grietas, pero si desprendimiento debido al pulido mecánico, sin embargo, es posible afirmar que presenta una capa bastante compacta, el espesor de esta capa es de 26.48 µm.

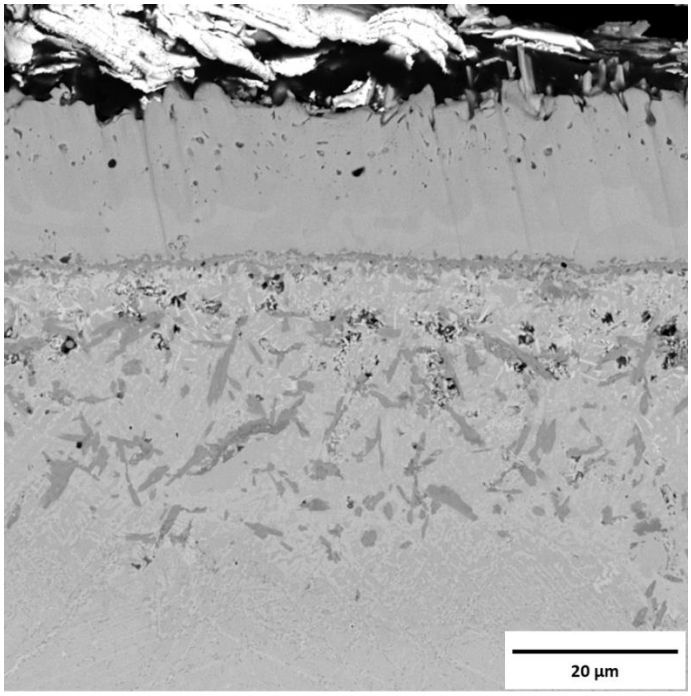


Figura 4.30. – Sección transversal del recubrimiento formado a 4 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura tradicional analizado en el MEB por EDX.

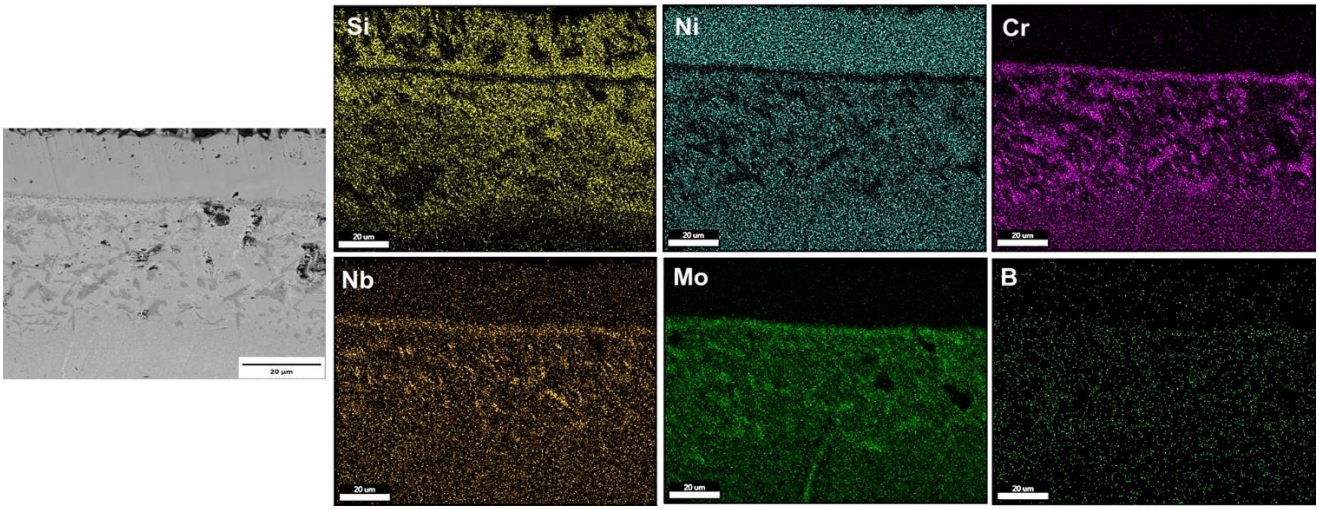


Figura 4.31. – Sección tranvsersal del recubrimiento formado a 4 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura convencional analizado en el MEB por EDX.

Después de 6 horas de boronizado, hay una capa de 31.6 µm que tiene grietas en la primera capa del recubrimiento, tanto en la división con la segunda capa como en la interfaz de esta, como se mencionó antes, esto es provocado por los diferentes coeficientes de expansión de los compuestos y los esfuerzos internos provocados por el crecimiento de las capas.

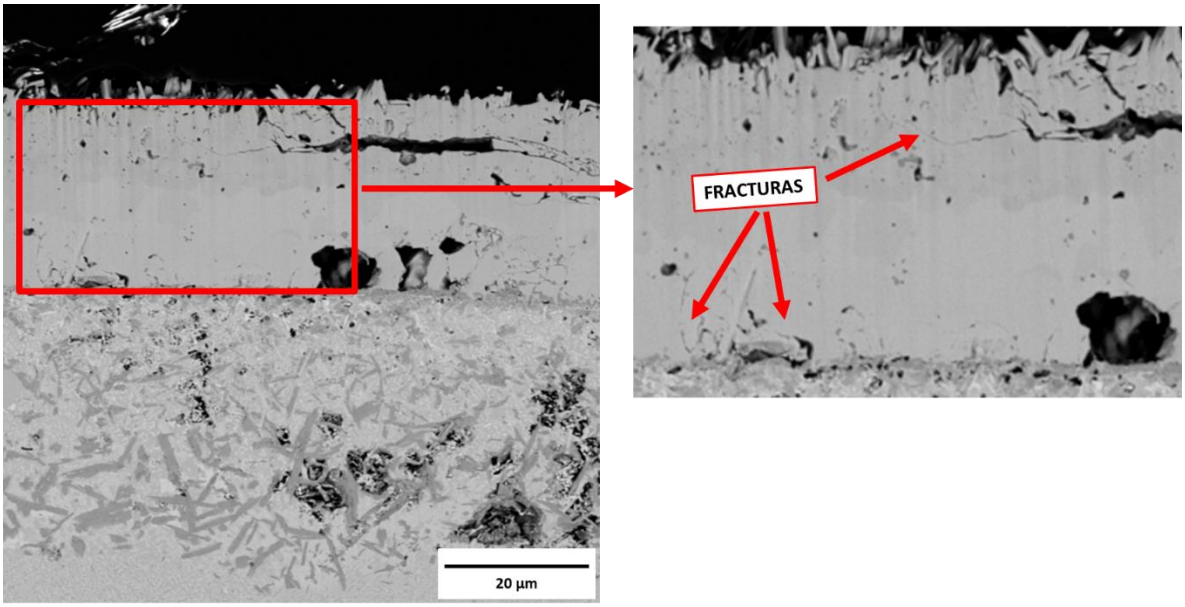


Figura 4.32. – Sección transversal del recubrimiento formado a 6 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura tradicional analizado en el MEB por EDX.

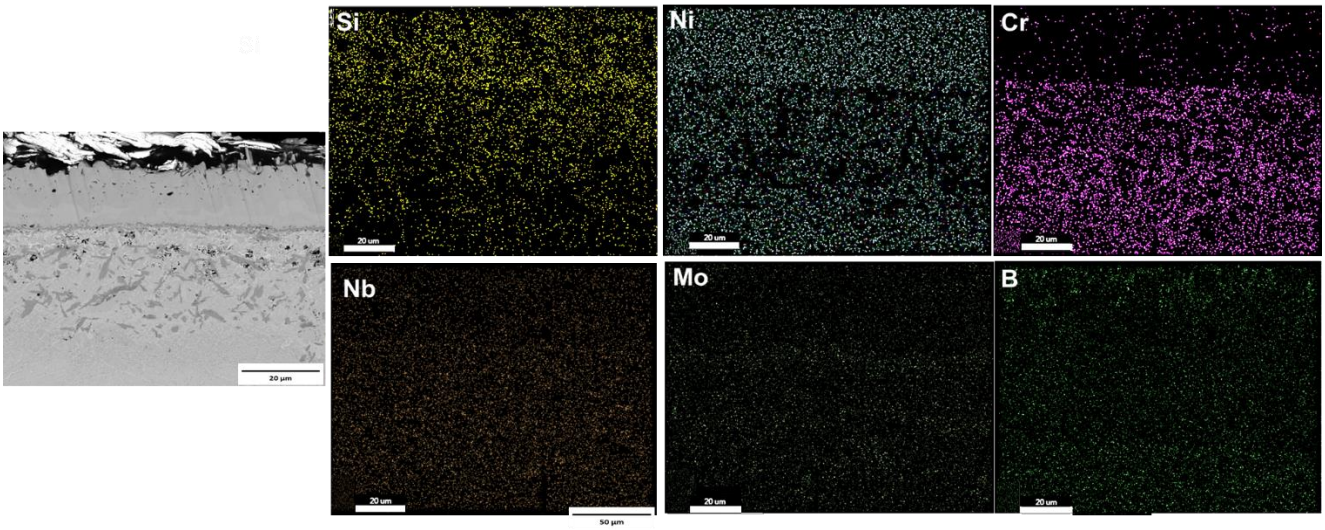


Figura 4.33. – Sección tranvsersal del recubrimiento formado a 6 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura tradicional analizado en el MEB por EDX.

La capa de 8 horas tiene a presentar el comportamiento observado en la muestra de 6 horas, en donde hay zonas de fracturas provocadas por el proceso de TS, también algo notable es la zona de difusión, la cual es mayor a tal grado de ya no apreciarse el material base a diferencia de las figuras pasadas de los tiempos menores de recubrimiento, el tamaño de la capa en promedio es de 36 µm.

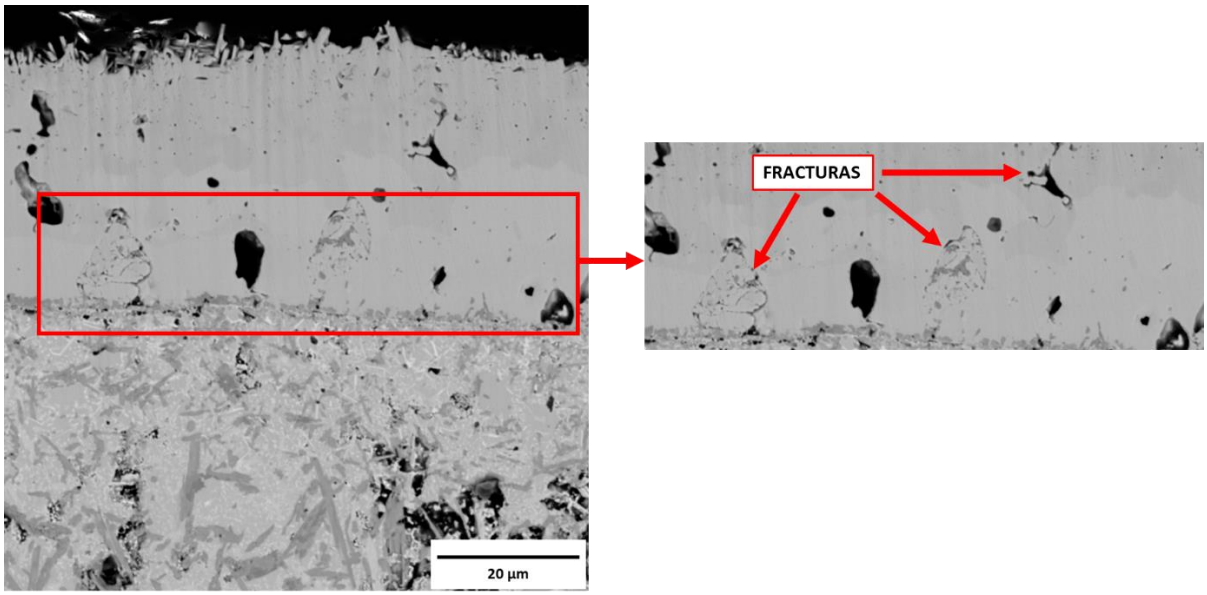


Figura 4.34. – Sección transversal del recubrimiento formado a 8horas en la aleación Inconel 625© de manufactura tradicional analizado en el MEB por EDX.

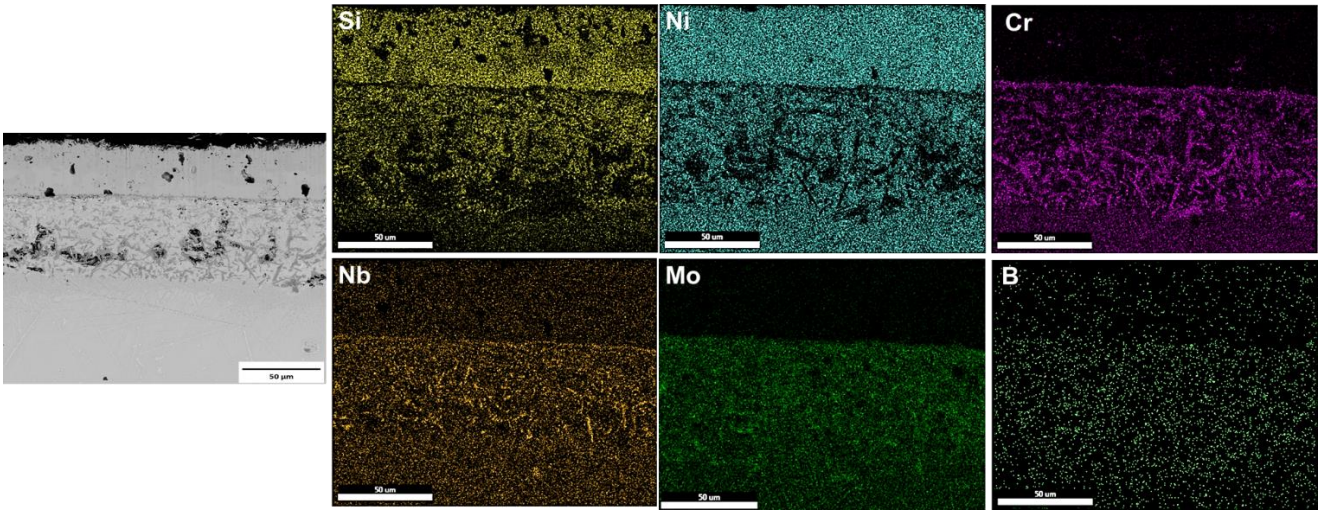


Figura 4.35. – Sección tranvsersal del recubrimiento formado a 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura tradicional analizado en el MEB por EDX.

En el material elaborado por MA se encuentra la formación de las mismas fases que en las piezas de MC, con la diferencia que la capa es menor, esto se podrá deber a la cantidad de defectos cristalinos y los esfuerzos residuales que presenta este material dada la naturaleza de su fabricación, a pesar de que fue tratada térmicamente siguiendo la misma ruta de TT utilizada con el material de MC. A continuación, presentamos las 4 condiciones.

4.2.3.2. Manufactura aditiva

La muestra de 2 horas posee un tamaño de capa de 16.83 µm, observamos que presenta poros la capa principal, lo cual es una diferencia que presenta con el recubrimiento fabricado en el material MC, sin embargo, en cuanto a la distribución de fases es básicamente similar a la muestra fabricada por MC.

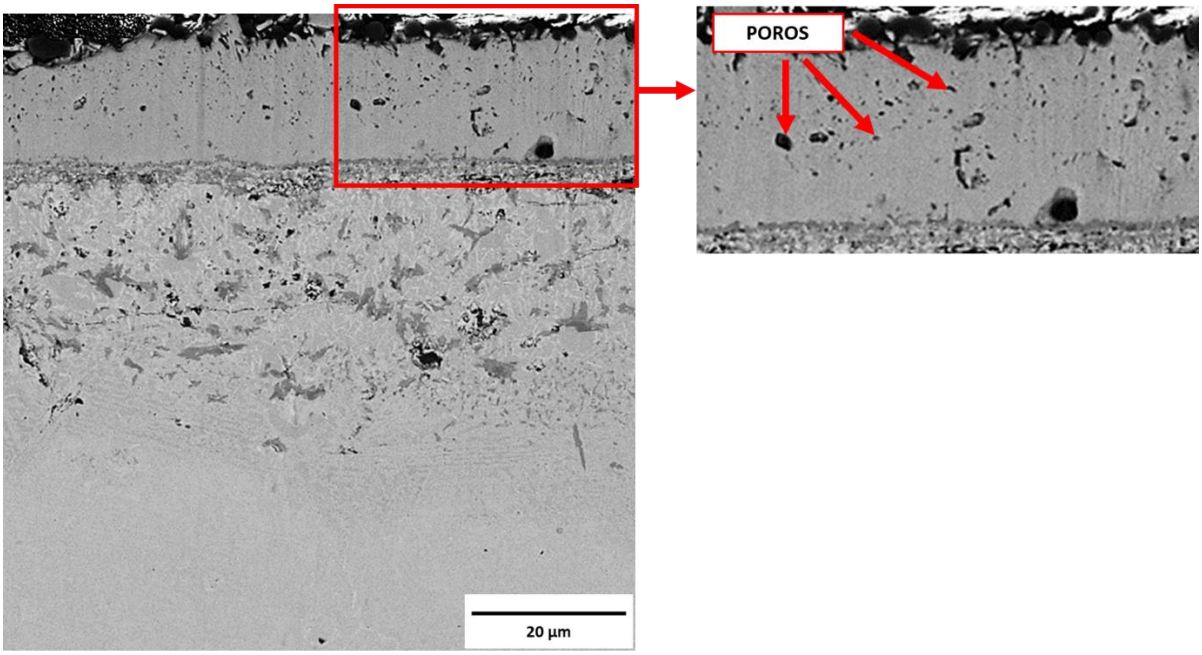


Figura 4.36. – Sección transversal del recubrimiento formado a 2 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

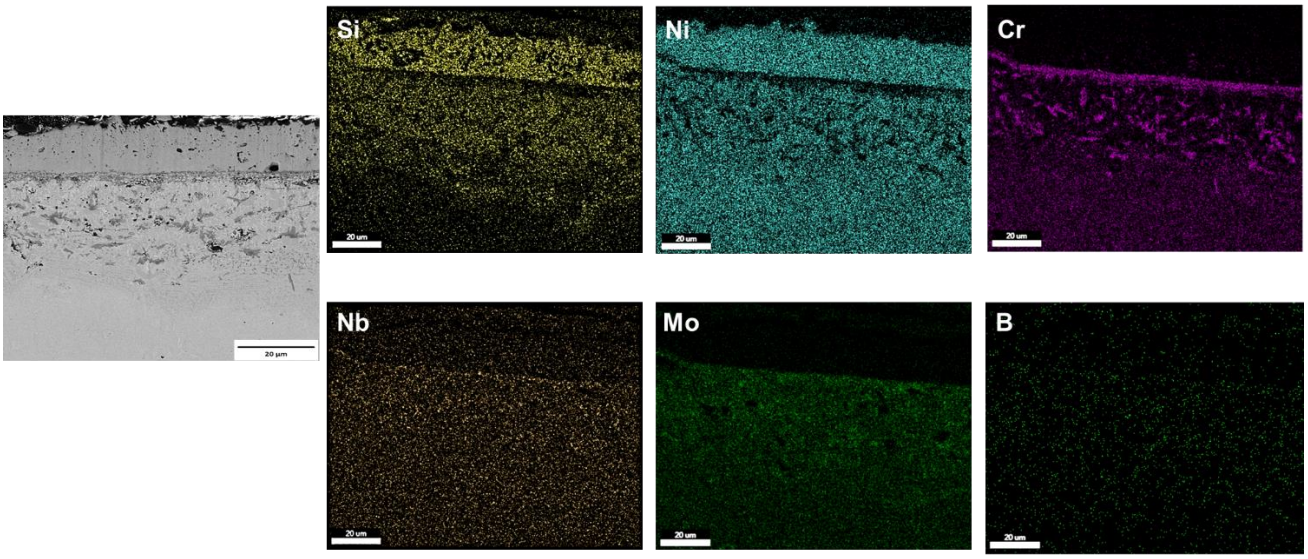


Figura 4.37. – Sección tranvsersal del recubrimiento formado a 2 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

Con 4 horas del TS de boronizado el tamaño de la capa es de 18.98 µm, al igual que en el tiempo de 2 horas, este presenta poros, tal y como observamos en la figura 4.38 se observa que

presenta poros la capa principal, lo cual es una diferencia que presenta con el recubrimiento fabricado en el material MC, sin embargo, en cuanto a la distribución de fases es básicamente similar a la muestra fabricada por MC. Otro punto importante que considerar es que la capa no presenta grietas provocadas por la naturaleza de su crecimiento.

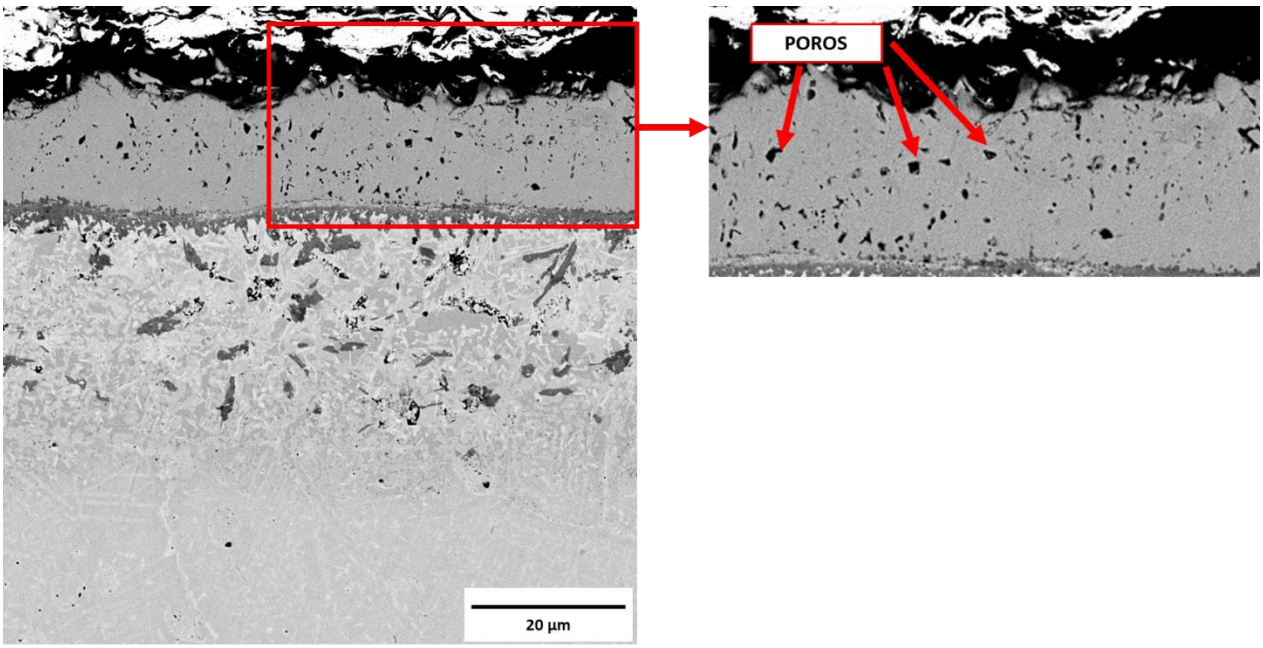


Figura 4.38. – Sección transversal del recubrimiento formado a 4 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

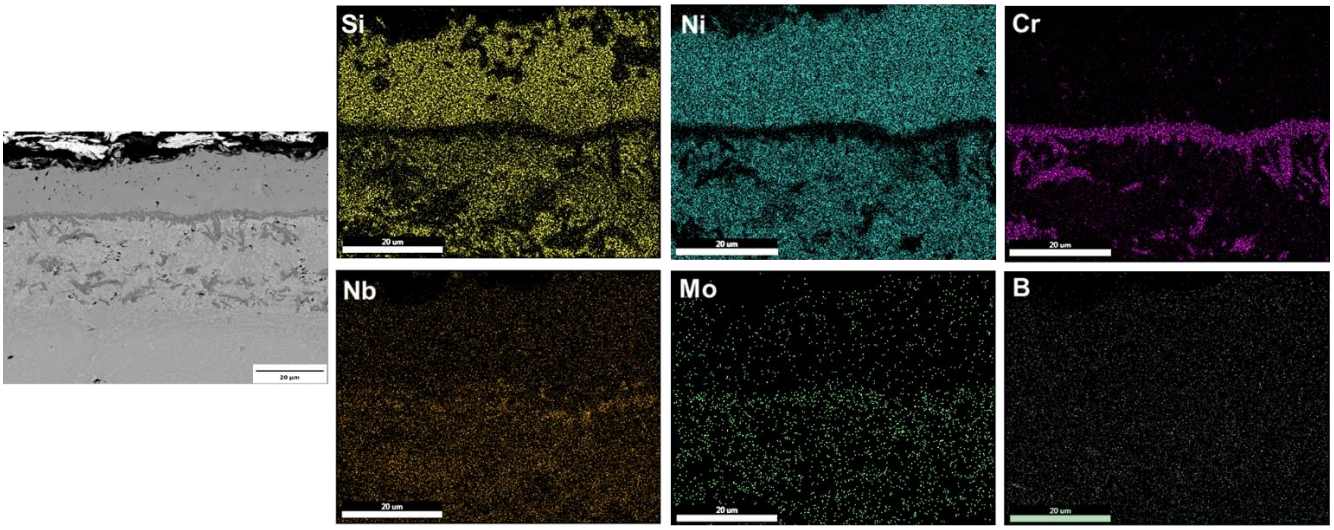


Figura 4.39. – Sección tranvsersal del recubrimiento formado a 4 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

Después de 6 horas de boronizado, hay una capa de 20.76 µm, en donde a diferencia del material elaborado por MC, este no presenta grietas en su recubrimiento, la porosidad es menor, sin embargo, algo interesante es la zona de difusión, la cual está compuesta principalmente por fases ricas en Cr, Nb, Mo que reaccionaron con el Si.

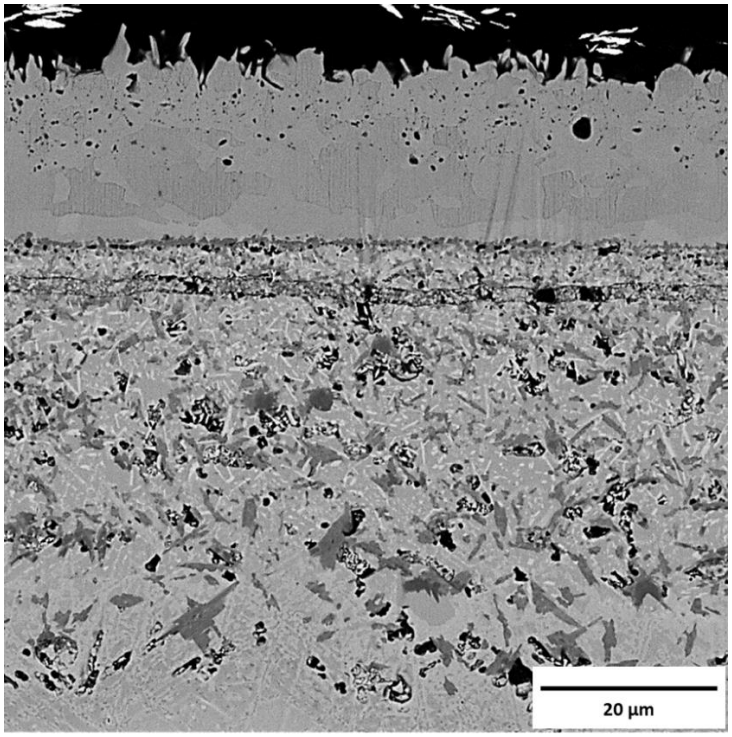


Figura 4.40. – Sección transversal del recubrimiento formado a 6 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

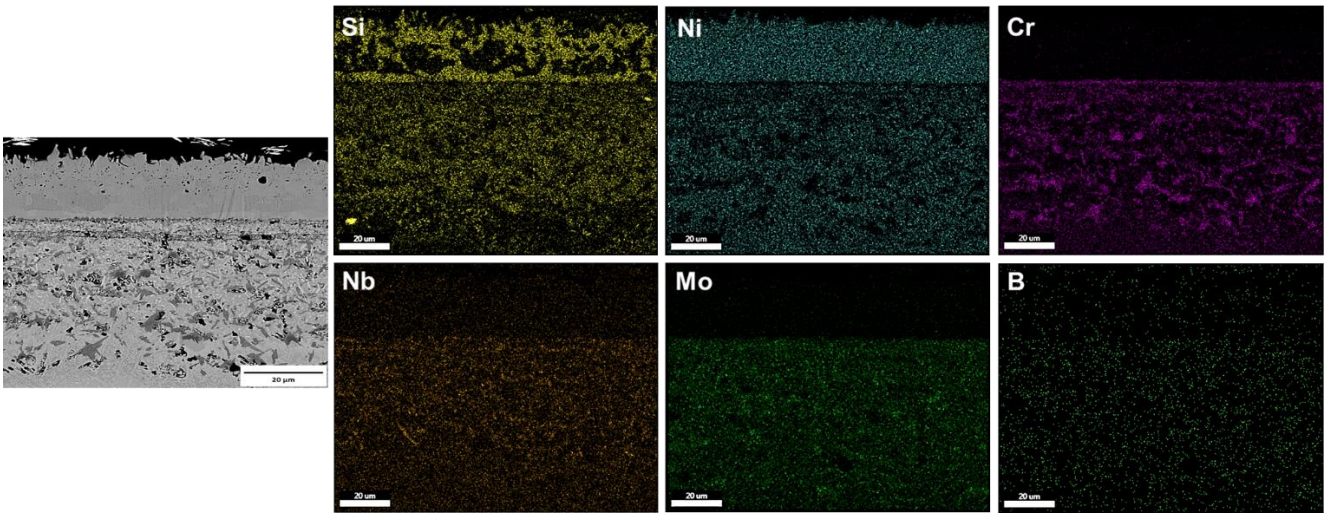


Figura 4.41. – Sección tranvsersal del recubrimiento formado a 6 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

A 8 horas de boronizado se obtiene una capa que presenta múltiples grietas en la primera capa, además de presentar bastantes poros tanto en su capa principal, secundaria y la zona de difusión, a pesar de no tener una gran diferencia en cuanto su espesor de 22.11µm.

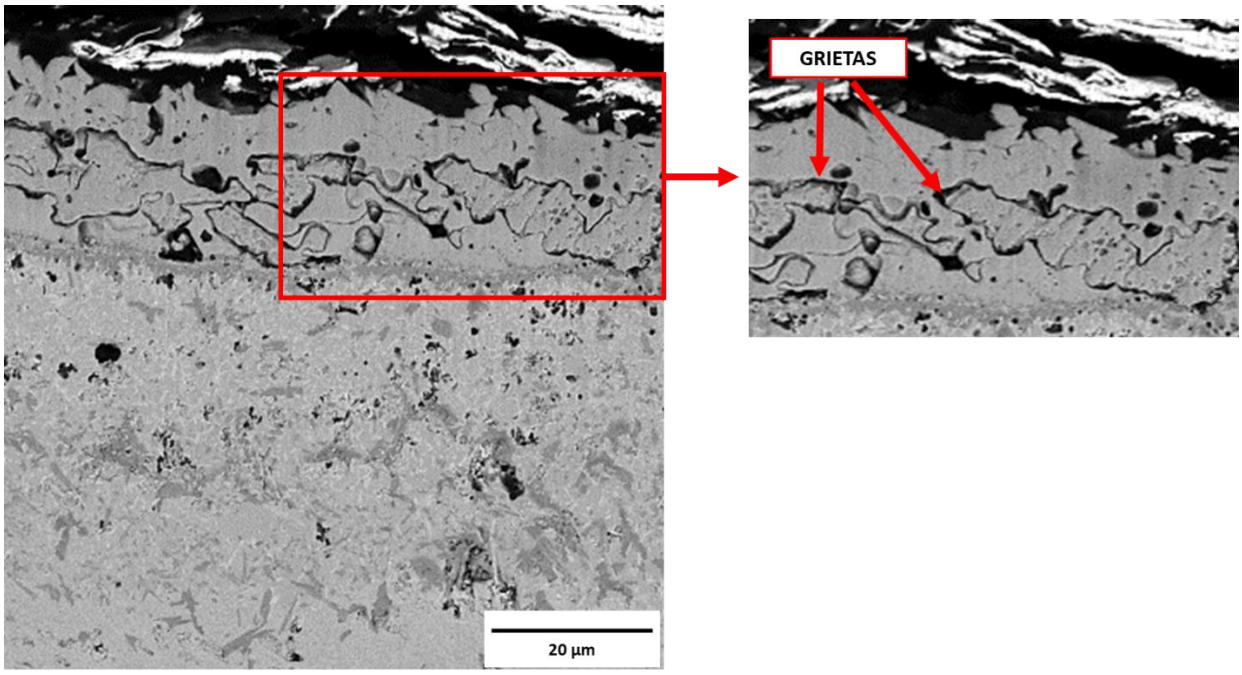


Figura 4.42. – Sección transversal del recubrimiento formado a 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

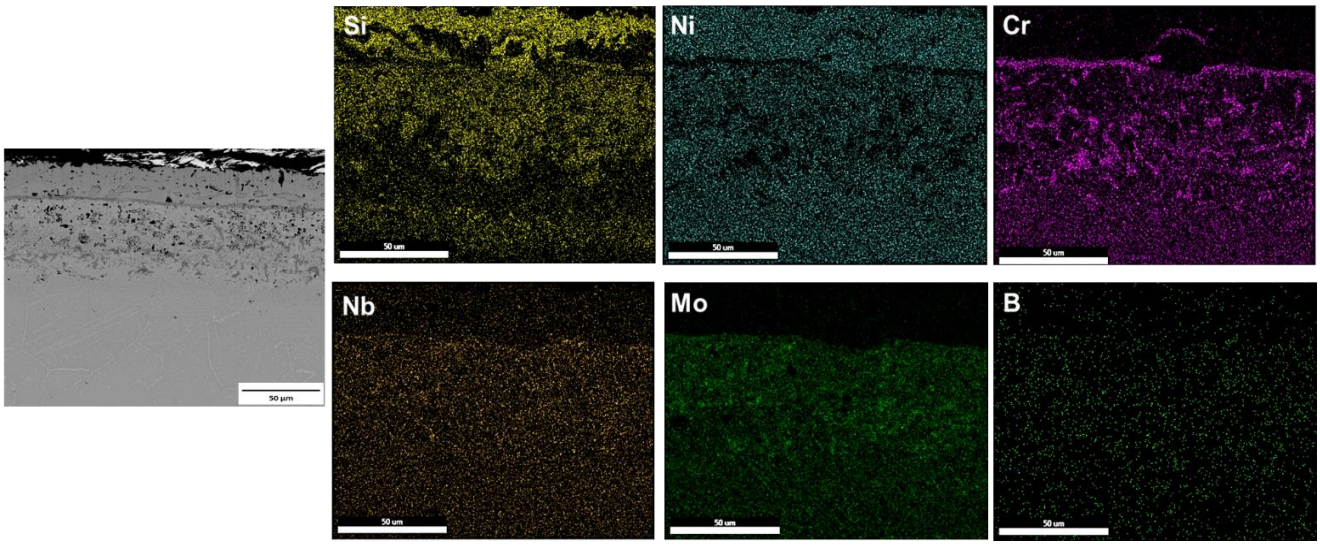


Figura 4.43. – Sección tranvsersal del recubrimiento formado a 8 horas en la aleación Inconel 625© de manufactura aditiva analizado en el MEB por EDX.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo a futuro

De los resultados anteriores podemos concluir lo siguiente:

Del tratamiento térmico:

1. Con el tratamiento térmico de solubilizado a 1225º C durante 8 horas es posible romper la estructura dendrítica del material, la cual según K. Anderson, los rangos de temperatura adecuados para este tratamiento térmico en los materiales fabricados por manufactura aditiva es de 1200º a 1250º C (5), superando los 1250º C se corre el riesgo que la microestructura final presente fases líquidas que no alcancen a recristalizar.

2. Se presenta segregación en el material bajo los parámetros utilizados en la experimentación.

3. Se obtiene un refinamiento de grano.

De los boronizados

1. La morfología observada a los diferentes tiempos de crecimiento, tanto en la aleación elaborada por MC y MA, es típica de los compuestos Ni_xSi (8), en forma de aguja, los cuales se aglomeran y una vez aglomerados sigue el crecimiento en aguja.

2. Aunque la mezcla contiene B_4C, solamente detectamos por medio de difracción de rayos X el compuesto Ni_2B, el cual se encuentra presente en la capa secundaria, dado que las capas compuestas por Si evita la difusión de boro al sustrato, de igual manera no se descarta que existan otros compuestos formados por los elementos Al, Mo y Fe. Así mismo este fenómeno provoca que en la capa formada a determinado tiempo existan grietas derivado

por los diferentes coeficientes de expansión de los compuestos formados por Si y B, en este caso 6 horas para el material de MC y 8 horas para MA.

3. En difracción de rayos X se detectaron las fases NiSi, Ni_2Si, Ni_3Si, sin embargo, autores como D. Deduytsche et. al. (12) y J. Park et. al. confirman la formación de fases como la NiSi2, y Ni2Si, así como Ni_3Si_2, y Ni_5Si_2 las cuales son termodinámicamente estables con NiSi y Ni_2Si (8 y 14). Las fases que no fueron detectadas por difracción de rayos X la cual pudo haber ocurrido debido al tamaño del cristal, la distribución de estos compuestos, así como un posible crecimiento epitaxial (8). La importancia del estudio de los compuestos Ni_xSi_x radica en la gran resistencia que presentan ante la corrosión (15).

4. El proceso de boronizado favorece la formación de la fase δ-Ni3(Nb, Mo), dichos compuestos son observados que se forman entre la zona de difusión y el material base.

Trabajo a futuro

1. Se recomienda estudiar más a fondo la aleación Inconel 625© fabricada por manufactura aditiva, dado que el comportamiento de esta depende mucho del método de fabricación y los parámetros. Entre las técnicas de caracterización que podrían ayudar a comprender mejor sería la Microscopía Electrónica de Transmisión.

2. Es sumamente importante la medición de microdureza de los recubrimientos, realizando un perfil de dureza desde la capa principal hasta el material base.

3. Medir la adhesión de la capa formada a los diferentes tiempos de exposición, dado que esto dará un mejor entendimiento de la calidad del recubrimiento formado sobre la aleación.

4. Medir la rugosidad del recubrimiento formado, de este modo, evaluando los resultados de adhesión, se podrá elegir el tiempo adecuado para el tratamiento térmico de boronizado bajo las condiciones utilizadas durante esta experimentación.

5. Realizar pruebas de desgaste y oxidación a alta temperatura para comprobar la resistencia tanto del recubrimiento formado como del sustrato a este tipo de fenómenos de degradación.

6. Realizar pruebas mecánicas en la aleación sin recubrir y recubierta para observar si existe una disminución o se fortalece el material base después de un tratamiento superficial, dicho estudio no se ha realizado en esta aleación.

Bibliografía

[1] Q. Nguyen, M. Nai , Z. Zhu, C. Sun, J. Wei y W. Zhou "Characteristics of Inconel Powders for Powder-Bed Additive Manufacturing" Engineering, Vol. 3, Num. 5, pp. 695-700, 2017.

Pages 695-700

[2] G. P. Dinda, A. K. Dasgupta, J. Mazumder, Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: "Microstructural evolution and thermal stability", Materials Science and Engineering, Vol. A 509, 2009.

[3] D. Zhang, W. Niu, X. Cao, Z. Liu, "Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melting manufactured Inconel 718 superalloy", Materials Science & Engineerin g, Vol. A 644, 2015.

[4] G. Marchese, X. G. Colera, F. Calignano, M. Lorusso, S. Biamino, P. Minetola, D. Manfredi, "Characterization and Comparison of Inconel 625 Processed by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition", Advanced Engineering Materials, 2017.

[5] Q. Jia, D. Gu, Selective laser melting additive manufactured Inconel 718 superalloy parts: High-temperature oxidation property and its mechanisms, Optics & Laser Technology 62, pp. 164, 2014.

[6] K. Anderson "Characterization of Microstructure and Residual Strain in Inconel 625 Fabricated by Additive Manufacturing", Tesis, Drexel University, 2017.

[7] Bose S., (2007). High Temperature Coatings (8-12). EUA: Elsevier Inc.

[8] K. N. Tu, G. Ottaviani, U. Gösele, y H. Föll "Intermetallic compound formation in thinfilm and in bulk samples of the NiSi binary system" Vol 54, Num 2, pp. 758-763, 1983

[9] N. Eswara Prasad, R.J.H. Wanhill, Aerospace Materials and Material Technologies, Springer, Vol.1, India, 2017.

[10] R. C. Reed, The Superalloys Fundamentals and Applications, EE. UU., 2006.

[11] H. Dinc, A. Motellabzadeh y H. Cimenoglu "Thermochemical boriding of Inconel 718 superalloy" Vol. 2, Num. 2, pp. 385-389

[12] D. Deduytsche, C. Detavernier, R. Van Meirhaeghe y C. Lavoie, C. "High-temperature degradation of NiSi films: Agglomeration versus NiSi (2005). [sub 2] nucleation. Journal of Applied Physics, Vol 98 No 3, pp. 1-9

[13] J. Park, H. Kang, Gun-Rae Kim y Min Kim, "Phase transformation of programmed NiSi electrical fuse: Diffusion, agglomeration and thermal stability," 18th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA), pp. 1-7, 2011.

[14] D. Borivent, J. Paret, y B. Billia "Reactive Interdiffusion in the Binary System Ni-Si: Morphology of the Ni3Si2 Phase" Vol 27, No 6, pp. 561-565, 2006.

[15] M. Lindholm y B. Sundman " A Thermodynamic Evaluation of the Nickel-Silicon System" Vol. 27A, pp. 2897- 2903, 1996.

[16] Special Metals. (2013). Inconel alloy 625. 10/02/2021, de Special Metals Sitio web: https://www.specialmetals.com/assets/smc/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-625.pdf