

## **ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES DE Co-9Al-9W PRODUCIDAS POR SPS CON Ti Y Ta COMO ALEANTES**

**Marta Cartón-Cordero<sup>1</sup>, Mónica Campos<sup>2</sup>, Eric Macía-Rodríguez<sup>2</sup>, Luis Antonio Díaz,<sup>3</sup> Jesús Cano-Cabello<sup>2</sup>, Andrea García-Junceda<sup>1</sup>, José M. Torralba<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>IMDEA Materiales IMDEA C/Eric Kandel 2, 28906, Getafe, Madrid, Spain,  
[marta.carton@imdea.org](mailto:marta.carton@imdea.org); [andrea.garciajunceda@imdea.org](mailto:andrea.garciajunceda@imdea.org)

<sup>2</sup>UNIVERSIDAD CARLOS III, Av. Universidad 30, 28911 Leganés e-mail del autor:  
[campos@ing.uc3m.es](mailto:campos@ing.uc3m.es), [emacia@ing.uc3m.es](mailto:emacia@ing.uc3m.es), [torralba@ing.uc3m.es](mailto:torralba@ing.uc3m.es)

<sup>3</sup>CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN NANOMATERIALES Y NANOTECNOLOGIA, Av. de la Vega, 4-6, 33940 El Entrego e-mail del autor: [la.diaz@cinn.es](mailto:la.diaz@cinn.es)

### **RESUMEN**

Las superaleaciones base Co con microestructura dual  $\gamma$ - $\gamma'$  se consideran una buena alternativa para aplicaciones a alta temperatura y en condiciones ambientales extremas debido a su buena resistencia, excelente resistencia a desgaste y su gran resistencia a oxidación. En este trabajo, para su obtención se ha partido de un polvo prealeado atomizado en gas de composición Co-9Al-9W (at%). Con el fin de favorecer la precipitación de la fase  $\gamma'$ , se ha añadido un 2 at% de Ti y un 2 at% de Ta mediante aleación mecánica al polvo prealeado inicial. Para conseguir obtener una buena densificación del material y mantener el tamaño de grano ultrafino, se ha consolidado el polvo por la técnica Spark Plasma Sintering (SPS). La precipitación de la fase  $\gamma'$  se obtiene realizando subsiguientes tratamientos térmicos, primero una solubilización y posteriormente una maduración. Mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión y barrido, se han estudiado los cambios que se producen en la microestructura después de estos tratamientos térmicos. La incorporación de los elementos de aleación Ta y Ti no sólo afecta a la precipitación de la fase  $\gamma'$ , sino que también afecta a su estabilidad térmica lo que mejora su comportamiento a alta temperatura. Por ello se ha estudiado la evolución de la temperatura de solubilización de  $\gamma'$  por análisis termogravimétrico, dependiendo de la composición y de los tratamientos térmicos.

### **MICROSTRUCTURAL STUDY OF Co-9Al-9W ALLOYS PRODUCED BY SPS WITH Ti AND Ta AS ALLOYING ELEMENTS**

#### **ABSTRACT**

Co base superalloys with  $\gamma$ - $\gamma'$  dual phase microstructure are considered a good alternative for high temperature in extreme environmental conditions applications due to their good strength, wear behavior and high oxidation resistance. In this work a fully prealloyed gas atomized powder with the nominal composition of Co-9Al-9W (at%) has been used. With the aim of promoting the  $\gamma'$  phase precipitate, 2 at% of Ti and 2 at% of Ta have been added through mechanical alloying to the original powder. In order to reach a high level of densification maintaining an

ultrafine grain size in the microstructure, the powder has been consolidated through Spark Plasma Sintering (SPS). The  $\gamma'$  phase precipitate is obtained after subsequent heat treatments, first a solution treatment and then aging. By X ray diffraction (XRD) technique and scanning and transmission electron microscopy (SEM/TEM), the structural and microstructural changes produced after the heat treatments from the as obtained material have been monitored. The addition of Ti and Ta to the base alloy improves the  $\gamma'$  phase precipitation process, and also affect to its thermal stability, improving the high temperature performance of the alloy. To characterize this influence on the  $\gamma'$  solution temperature, a thermogravimetric analysis has been performed for different compositions and heat treatments.

**Palabras clave:** superaleaciones base Cobalto, aleaciones de Co-Al-W, elementos de aleación, propiedades mecánicas, SPS

**Área temática:** Materiales para aplicación en condiciones extremas.

**Presentación:** oral

## 1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente son las superaleaciones base Ni, y más recientemente los intermetálicos TiAl, las aleaciones metálicas destinadas a aplicaciones en condiciones extremas a alta temperatura. La superaleaciones base Co, en general, demuestran buenas capacidades en algunos ambientes extremos, pero en rangos de temperatura algo inferiores. La capacidad de esas aleaciones para responder bien a requerimientos a alta temperatura, está estrechamente vinculada con la microestructura que puede conseguirse después de tratamientos térmicos y que consiste en una matriz de tipo  $\gamma$  (FCC) reforzada con intermetálicos de estructura  $L1_2$  y designados como  $\gamma'$ . Es la relación entre la cantidad, forma y distribución de la fase  $\gamma'$  en la matriz  $\gamma$  la que cualifica a la aleación en su buen comportamiento en condiciones extremas a alta temperatura. En 2006, Sato et al. [1] a través de un estudio del diagrama ternario Co-Al-W, descubrieron una fase intermetálica de estequiometría  $Co_3(Al,W)$  estable a alta temperatura. La designaron como  $\gamma'$  abrió el camino a explorar aleaciones de Co, con microestructura  $\gamma - \gamma'$  equivalentes a las que exhiben las superaleaciones base Ni y que permiten una buena respuesta mecánica a altas temperaturas [2-7].

Este descubrimiento abrió muchas investigaciones que exploraron estas nuevas superaleaciones [8, 9, 10] y que demostraron que, efectivamente, se abría una posible vía de mejora en el ámbito de los materiales metálicos, pero esta vez en base a aleaciones de Co. En el desarrollo de esta nueva familia de superaleaciones, la estabilidad a alta temperatura de la fase  $\gamma'$ , se convierte en una de los elementos clave en las investigaciones, puesto que de esa estabilidad va a depender el buen comportamiento a alta temperatura.

Distintos trabajos empiezan entonces a estudiar la adición de elementos (principalmente refractarios) al sistema Co-W-Al que propician dicha estabilización. De entre estos trabajos, algunos apuntan al Ta y al Ti como buenos candidatos [11-15]. En esta investigación, pretendemos explorar la estabilidad de la fase  $\gamma'$  a través de las adiciones de Ta y Ti por vía

pulvimetalúrgica, siendo esta una vía de procesado novedosa para estas aleaciones [16].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para desarrollar las aleaciones estudiadas en este trabajo se partió de un polvo prealeado cuya composición nominal es Co-9Al-9W (% atm) atomizado en gas (suministrado por la Universidad Nacional de Kongju). A este polvo prealeado se le añade 2 % (atm.) de Ti y Ta (suministrado por Gfe mbH, Nuremberg, Alemania) con el fin de facilitar la precipitación de la fase  $\gamma'$  y elevar su temperatura de solvus. En la Tabla 2 se muestran las composiciones estudiadas y su densidad teórica. Los elementos de aleación se incorporarán mediante aleación mecánica en molino planetario con útiles de molienda de metal duro y bolas de 10 mm de diámetro. La velocidad de molienda se estableció en 300 rpm, con un ratio de bolas: carga 10:1, con un tiempo máximo de molienda de 10 h manteniendo en todo momento una atmósfera estática y estanca de Ar. La aleación mecánica se monitorizó extrayendo muestras a las 2, 5 y 10 horas de molienda y analizándolas por DRX. Para ello, se utilizó el difractómetro Empyrean, PANalytical usando lámpara de Cu con un paso de  $0.020^\circ$  y un tiempo de paso de 1.90 s/paso. El tamaño de dominio cristalino y las microdeformaciones se calcularon por el método de Scherrer utilizando el software X'Pert Highscore.

Tabla 1. Nomenclatura, composición nominal y densidad teórica\* de las aleaciones procesadas.

Aleaciones	Co	Al	W	Ti	Ta	$\rho_t$ g/cm <sup>3</sup>
Co-9-9 (prealeado)	82	9	9	-	-	9,36
Co-9-9-Ti/Ta (A.M.)	78	9	9	2	2	9,46

Posteriormente los polvos se consolidaron en discos de 20 mm de diámetro y 5 mm de altura por SPS, en matriz de grafito recubierta por una lámina de W que minimiza las pérdidas de calor por radiación y evita la difusión del carbono en la muestra [17]. La temperatura y la presión aplicada durante el proceso de consolidación fueron de 1200 °C y 80 MPa respectivamente, con una velocidad de calentamiento de 100 °/min. Posteriormente, para proporcionar las condiciones de precipitación de la fase  $\gamma'$ , las muestras fueron solubilizadas a 1250 °C durante 24 h con una subsiguiente maduración a 900 °C durante 24h en alto vacío ( $P < 10^{-5}$  mBar). Para caracterizar microestructuralmente el polvo y las aleaciones consolidadas se utilizó un microscopio electrónico de barrido FEI TENE0. Para el estudio de la microestructura de las muestras consolidadas, se atacaron las muestras con la mezcla 2 ml HCl + 5 g FeCl<sub>3</sub>+ 99 ml de etanol.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización del polvo de partida

\* Calculada como:  $1/\sum(w_i/\rho_i)$

Los polvos prealeados han sido caracterizados para verificar su morfología (esférica con un d50 de 45  $\mu\text{m}$ ), su pureza (Tabla 2) además de sus principales características microestructurales (Fig. 1).

Tabla 2 Análisis del polvo prealeados Co-9Al-9W (LECO<sup>†</sup>)

(wt.%)	C	O	S	N
Co-9Al-9W	0.0007 $\pm$ 0.001	0.04 $\pm$ 0.01	0.0001 $\pm$ 0.002	0.0017 $\pm$ 0.0002

El difractograma de la Fig. 1 detalla un polvo monofásico con un único microconstituyente, la fase  $\gamma$ - FCC.

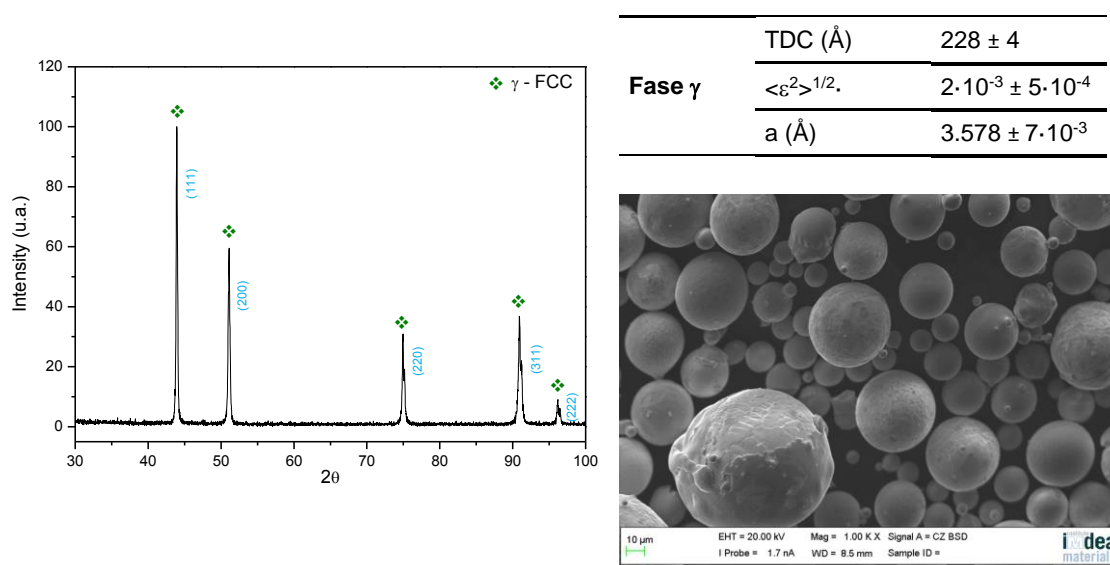


Fig. 1. Caracterización preliminar de los polvos atomizados

Para evaluar el tiempo de molienda, se extrajeron muestras de polvo aleado mecánicamente a distintos intervalos de tiempo que han permitido constatar el efecto del grado de deformación y del grado de aleación sobre el polvo prealeado inicial (Fig. 2).

Considerando el pico más intenso del difractograma (plano (111) a 43° aprox.) es posible apreciar el cambio en el parámetro de red, siendo creciente con el tiempo de molienda. Además, según aumenta la cantidad de deformación plástica acumulada disminuye el tamaño de dominio cristalino (a más de la mitad) y aumenta la cantidad de microdeformaciones inducidas en la red. Estos dos efectos pueden favorecer procesos difusivos durante la posterior consolidación.

<sup>†</sup> (LECO CS200 para C y S, LECO TC500 para O y N),

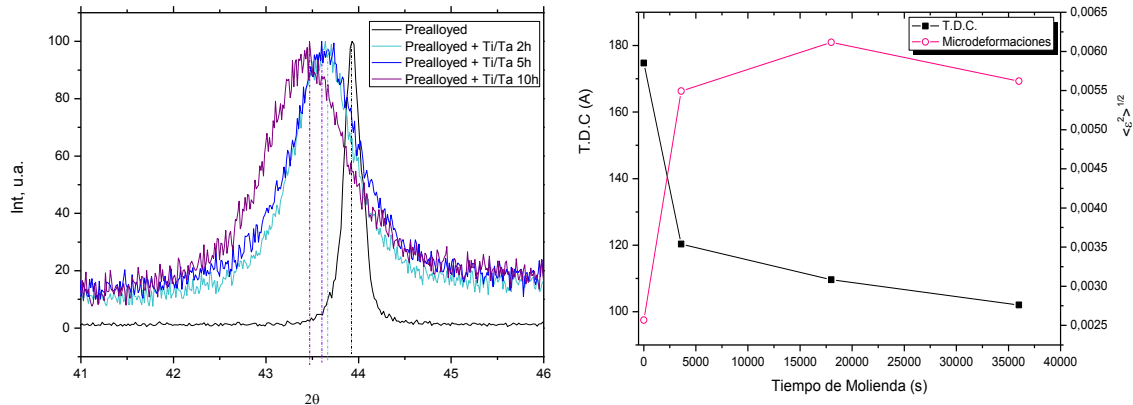


Fig. 2. Evolución de los polvos aleados mecánicamente con el tiempo de molienda

El análisis térmico diferencial ha permitido determinar la T de solvus en los polvos prealeados de partida y en los aleados mecánicamente (Fig. 3). Para poder hacerlo en estos últimos es necesario realizar un doble ciclo de térmico, donde la muestra se lleva hasta 1500 °C, se enfría hasta 700 °C y se vuelve a calentar hasta la máxima temperatura con el fin de homogenizar la composición y favorecer los procesos difusivos. Se puede observar cómo la T de solvus de la fase  $\gamma'$ , se ha logrado desplazar en más de 100 °C gracias a la incorporación del Ti y Ta, se puede comprobar cómo además se modifica la T de fusión.

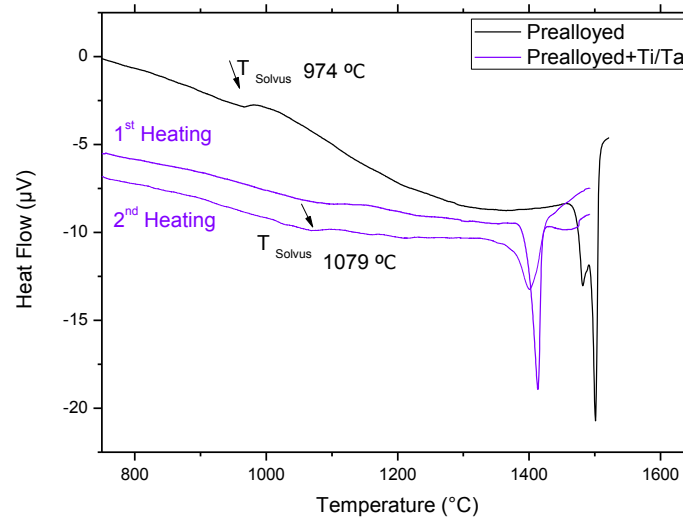


Fig. 3. Caracterización térmica mediante ATD de las muestras de polvo prealeado y del polvo aleado mecánicamente con Ti/Ta

### 3.2. Caracterización microestructural de las aleaciones consolidadas

En la Fig. 4 se recogen los principales detalles de las microestructuras desarrolladas según composición y estadio del tratamiento térmico. En el caso de la aleación sin Ti y Ta, se consigue la precipitación de la fase  $\gamma'$  en la matriz con un tamaño de unos 10 nm aproximadamente, si bien la maduración consigue colonias duales mucho más extensas, con una orientación de la fase  $\gamma'$  asociada al grano original de  $\gamma$ . Otras aleaciones de colada de composición similar, con el mismo contenido de W, no logran la formación a no ser que se incorporen elementos estabilizadores de esta fase.

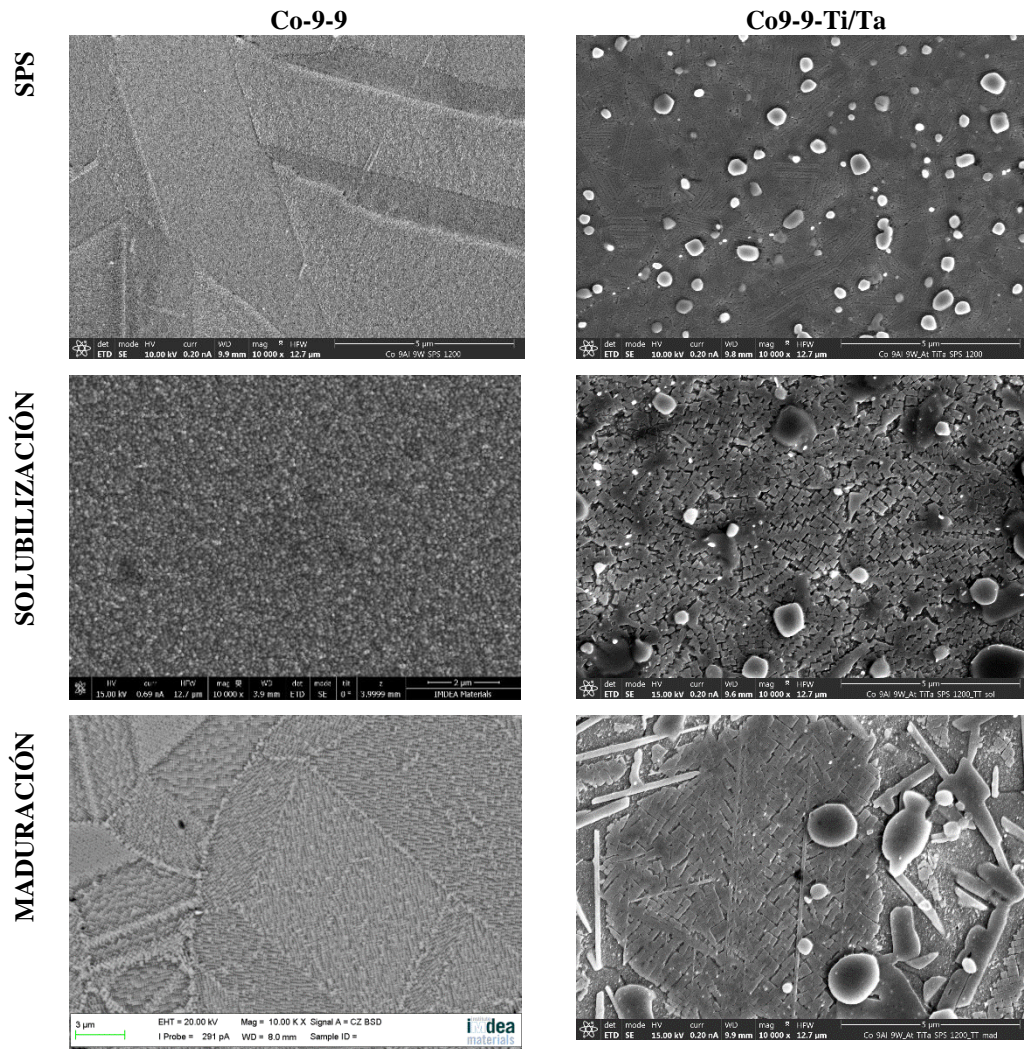


Fig. 4. Detalle de las microestructuras de las muestras obtenidas según aleación de partida y tratamiento térmico.

Por otro lado, las aleaciones que contienen Ti y Ta, elementos estabilizantes de la fase  $\gamma'$ , consiguen la precipitación de  $\gamma'$  en la matriz después de la consolidación sin tratamiento térmico, con un tamaño similar a la  $\gamma'$  de la aleación Co-9-9. Además tienen otros precipitados de contraste claro y de forma redondeada dispersos por la matriz que tienen una composición rica en Ta (análisis realizado por SEM/EDX). Después del tratamiento térmico de solubilización, la  $\gamma'$  crece llegando a unos 50 nm con forma cúbica bien definida y típica en las aleaciones que contienen elementos que estabilizan esta fase. Cuando a la muestra con Ti y Ta se les somete a un tratamiento de maduración se obtienen, además de la fase  $\gamma'$  y la fase rica en Ta, una nueva fase con forma alargada y rica en Co y W que sugiere la formación de  $\text{Co}_3\text{W}$  durante el tratamiento térmico.

#### 4. CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación ha demostrado cómo se han podido desarrollar aleaciones duales  $\gamma$ - $\gamma'$  en aleaciones de Co utilizando la ruta pulvimetalúrgica. Además, y a diferencia de otras aleaciones de colada, se ha logrado precipitar  $\gamma'$  manteniendo el contenido de W en 9% (at.) sin adicionar formadores de  $\gamma'$ . La efectividad de los tratamientos térmicos se ha visto reflejada en la aparición masiva de esta fase.

Cuando se han incorporado elementos estabilizadores de  $\gamma'$  (Ta y Ti), se eleva la temperatura de solvus, haciendo más estable la fase  $\gamma'$  en un mayor rango de temperaturas y favoreciendo una ventana más amplia de utilización de estas aleaciones a alta temperatura. Además, la adición de estos elementos facilita la consecución de la microestructura  $\gamma$ - $\gamma'$  con mucha más facilidad. La necesidad de hacer tratamientos térmicos se limita al control del tamaño y cantidad que precipita de  $\gamma'$ .

Hasta el momento eran muchos los trabajos en los que se reporta la consecución de la estructura  $\gamma$ - $\gamma'$  para estas aleaciones de Co, pero todos siguiendo rutas convencionales de moldeo por colada. Este trabajo, en el contexto de un proyecto más extenso, es el primero que reporta la consecución de esta estructura, para estas aleaciones, por ruta pulvimetalúrgica sin la adición de elementos que estabilizan la fase  $\gamma'$ .

#### AGRADECIMIENTOS

*La financiación obtenida por el proyecto PILOTMANU (perteneciente al 7º programa marco NMP3 SE-2013-604344) ha posibilitado esta investigación.*

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Sato, T. Otori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, Science 312 (2006) 90-91.
- [2] S. Miura, K. Ohkubo, T. Mohri, Materials Transactions 48 (2007) 2403-2408
- [3] N.L. Okamoto et al., Philosophical Magazine 91 (2011) 3667-3684
- [4] H. Inui et al., Advanced Materials Research 278 (2011) 1-6
- [5] A. Suzuki, G.C. DeNolf, T.M. Pollock, Scripta Materialia, 56 (2007) 385-388.
- [6] A. Suzuki, T.M. Pollock, Acta Materialia 56 (2008) 1288-1297.
- [7] M.S. Titus, A. Suzuki, T. Pollock, Scripta Materialia 66 (2012) 574-577
- [8] M Chen, C.Y. Wang, Scripta Materialia 60 (2009) 659-662.
- [9] K. Shinagawa et al., Scripta Materialia 61 (2009) 612-615.
- [10] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto, T. Takasugi, Intermetallics, 19 (2011) 1908-1912
- [11] M. Ooshima et al., Journal of Alloys and Compounds, 508 (2010) 71-78
- [12] S. Kobayashi, Y. Tsukamoto, T. Takasugi, Intermetallics 31 (2012) 94-98
- [13] F. Xue1, M. Wang, Q. Feng, 12nd International Symposium on Superalloys, Superalloys 2012, 813-821
- [14] A. Mottura, A. Janotti, T. M. Pollock, 12nd International Symposium on Superalloys, Superalloys 2012, 685-693.
- [15] S. Kobayashi et al., Intermetallics, 17 (2009) 1085-1089.
- [16] M. Cartón-Cordero et al. Journal of Alloys and Compounds, 674 (2016) 406-412.
- [17] A. García-Junceda, L. Acebo, J.M. Torralba, Metallurgical and Materials Transactions A, 46 (2015) 3192-3198.