

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**COMPORTAMIENTO A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS  
 $\beta$  –NiAl EN LA ALEACIÓN HAYNES 282 POR MEDIO DE DIFUSION  
TERMOQUIMICA**

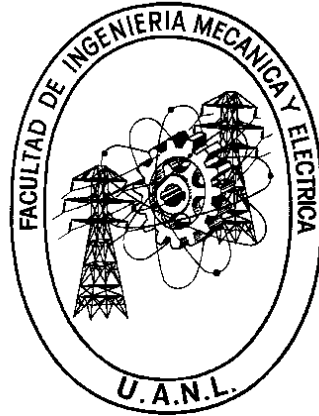
**Por:**

**Mario Aldebarán Mejía Martínez**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACION EN MATERIALES.**

**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEON**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**COMPORTAMIENTO A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS  
 $\beta$  –NiAl EN LA ALEACIÓN HAYNES 282 POR MEDIO DE DIFUSION  
TERMOQUIMICA**

**Por:**

**Mario Aldebarán Mejía Martínez**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACION EN MATERIALES.**

**SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEON**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



## 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 “**Comportamiento a alta temperatura de recubrimientos  $\beta$  –NiAl en la aleación Haynes 282 por medio de difusión termoquímica**”, realizada por el alumno **Mario Aldebarán Mejía Martínez**, con número de matrícula **1646300**, 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. Rafael Colás Ortiz  
Revisor

Dr. Francisco Aurelio Pérez González  
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

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



# DEDICATORIA

A mis padres, Mario Alfonso Mejía Loyo y María Teresa Martínez Martínez

A mis abuelos, José Luis Martínez Vázquez y María Guadalupe Martínez Martínez

A mi tía, Berenice Guadalupe Martínez Martínez

A mis hermanos, Luis Alfonso Mejía Martínez y Emmanuel Mejía Martínez

A mi segunda familia el grupo de trabajo High Temperature, Dr Nelson Garza, Dr. Rafael Colás, Dr. Francisco Pérez, Dr. Javier Ramirez, M.C. Jorge Gutierrez, M.C. Karen Pineda, M. C. Mauro Gaona, Ing. Omar Valdes.

A Paola, Sindy, Aaron y Roberto.

A toda mi familia y amigos que me apoyaron.

# AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, junto con la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por las oportunidades que me brindaron para crecer de manera personal y profesional.

Al CONACYT por el apoyo económico para realizar el trabajo de investigación, y asistir a congresos.

Al CIIDIT por abrirme las puertas para poder realizar mi investigación.

Al Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca, por confiar en mi para realizar este proyecto que no brindo experiencias muy gratas, por sus consejos para lograr superar diversas situaciones que se presentaron, y por su amistad y paciencia, el sabe porque lo digo.

Al Dr. Francisco Pérez, por los consejos y enseñanzas que me brindo para poder realizar mi investigación, por las sesiones de SEM, por su amistad, por las risas que siempre nos brinda dentro y fuera del laboratorio.

Al Dr. Javier Ramírez, por los consejos que me brindo para realizar esta investigación y comenzar la de mi doctorado, por las sesiones de SEM, por su amistad y gran apoyo.

Al Dr. Rafael Colás, por los consejos y dudas resueltas, por los chistes que siempre nos sacan una risa, por el apoyo durante los tiempos complicados.

A Paola por las risas, apoyo y aguantarme durante tantos y tantos años.

A Sindy, por su amistad y apoyo durante todos estos años.

A mis amigos Aaron Feria y Roberto Cabrera, por los momentos que hemos vivido a lo largo de los años.

# INDICE

DEDICATORIA .....	4
RESUMEN .....	11
INTRODUCCIÓN .....	12
Objetivo general .....	13
Objetivos específicos.....	13
Hipótesis.....	14
Referencias.....	15
<b>CAPITULO 1</b> .....	17
<b>SUPERALEACIONES</b> .....	17
1.1 Antecedentes históricos.....	17
1.1.1 Composición química .....	19
1.1.2 Microestructura .....	21
1.2 Clasificación superaleaciones.....	22
1.2.1 Superaleaciones base hierro-níquel.....	22
1.2.2 Superaleaciones base cobalto.....	23
1.2.3 Superaleaciones base níquel.....	23
1.3 Superaleaciones base níquel.....	25
1.3.1 Fases presentes en superaleaciones base níquel.....	27
1.3.2 Aplicaciones.....	29
Referencias.....	30
<b>CAPITULO 2 PROCESOS DE DEGRADACIÓN</b> .....	31
2.1 Oxidación a altas temperaturas .....	31
2.2 Termodinámica de la oxidación .....	33
2.3 Cinética de oxidación .....	37
2.4 Leyes cinéticas de oxidación .....	38
2.4.1 Ley Parabólica .....	39
2.4.2 Ley logarítmica .....	40
2.4.3 Ley lineal.....	41

2.5 Ruptura de la capa protectora .....	42
2.6 Modelos cinéticos de oxidación .....	42
2.6.1 Modelo de oxidación de Wagner .....	43
2.6.2 Modelo de oxidación de Rhines .....	44
2.6.3 Modelo de oxidación de Plascencia .....	44
2.6.4 Comparación de los modelos .....	45
2.7 Clasificación de oxidación en aleaciones .....	46
2.7.1 Oxidación interna y externa .....	46
Referencias .....	50
<b>CAPITULO 3.....</b>	<b>52</b>
<b>TRATAMIENTOS SUPERFICIALES .....</b>	<b>52</b>
3.1 Introducción .....	52
3.1.1 Degradación de materiales. ....	52
3.1.2 Durabilidad. ....	53
3.1.3 Función de los recubrimientos. ....	54
3.1.4 Tipos de recubrimientos.....	56
3.1.5 Otros tipos de modificación superficial.....	58
3.1.6 Ejemplos de daños en las superficies. ....	60
3.2 Recubrimientos protectores para alta temperatura.....	61
3.2.1. Evolución Histórica <sup>[13]</sup> .....	62
3.2.1.1 Recubrimientos de difusión. ....	62
3.2.1.2 Recubrimientos tipo “Overlay” .....	64
3.2.1.3 Barreras Térmicas (TBCs). ....	65
3.2.2 Capas de óxido protectoras en aceros inoxidables.....	67
3.2.2.1 Propiedades de los óxidos protectores.....	68
Óxido de aluminio, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	68
Óxido de cromo, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Óxido de silicio, SiO <sub>2</sub> . ....	73
3.2.2.3 Generación de óxidos protectores.....	74
3.2.2.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos.....	75
Referencias.....	79
<b>Capítulo 4.....</b>	<b>82</b>

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	82
4.1 Material de estudio.....	84
4.2 Preparación de las muestras.....	84
4.3. Aluminizado.....	87
4.4 Limpieza de las muestras después del aluminizado.....	89
4.5. Tratamiento térmico posterior.....	90
4.6. Experimentación de oxidación a alta temperatura.....	90
4.7 Técnicas de caracterización.....	91
4.7.1 Microscopia óptica.....	91
4.7.2. Microscopio electrónico de barrido.....	92
4.7.3. Difracción de rayos X.....	93
CAPITULO 5.....	94
RESULTADOS Y DISCUSION DEL ALUMINIZADO.....	94
5.1 Recubrimiento $\beta - NiAl$ .....	95
5.1.1 Cinética de crecimiento del recubrimiento.....	95
5.1.2 Análisis superficial.....	97
5.1.2.2 Resultados de las pruebas de difracción de Rayos-X.....	98
5.1.2.3 Análisis de las muestras por medio de microscopia electrónica de barrido MEB. .	100
5.1.3 Análisis de sección transversal.....	109
5.2 Recubrimiento $\beta - NiAl$ con Hf como elemento dopante.}	117
5.2.1 Cinética del crecimiento de la capa del recubrimiento.....	117
5.2.2 Difracción de rayos-X.....	120
5.2.2.3 Análisis por microscopia electrónica de barrido.....	124
5.2.3 Análisis de sección transversal.....	132
5.3 Recubrimiento $\beta - NiAl$ con Y como elemento dopante.....	135
5.3.1 Cinética de la capa del recubrimiento.....	135
5.3.2 Análisis superficial.....	138
5.3.2.1 Difracción de rayos-X.....	138
5.3.2.3 Análisis por microscopia electrónica de barrido.....	142
5.3.3 Análisis de sección transversal.....	149
CAPITULO 6.....	152



RESULTADOS DE LA PRUEBA DE OXIDACION A ALTA TAMPERATURA DE LOS RECUBRIMIENTOS $\beta - NiAl$ .....	152
6.1 Oxidación a alta temperatura en recubrimiento $\beta - NiAl$ sin elementos dopantes.....	153
6.1.1 Cinética del crecimiento de la capa de óxido.....	153
6.1.2 Análisis superficial de las muestras aluminizadas sin dopantes. ....	156
6.1.2.1 Resultados del análisis por medio de microscopía óptica. ....	156
6.1.2.2 Difracción de rayos-X .....	157
6.1.2.3 Resultados del análisis por microscopía electrónico de barrido.....	159
6.1.3 Análisis de la sección transversal. ....	168
6.2 Oxidación a alta temperatura en recubrimiento $\beta - NiAl$ con Hf como elemento dopante. .....	171
6.2.1 Cinética del crecimiento de la capa de óxido.....	171
6.2.2 Análisis superficial de las muestras oxidadas a alta temperatura con Hf como elemento dopante. ....	173
6.2.2.1 Resultados del análisis por medio de microscopía óptica. ....	173
6.2.2.2 Difracción de rayos-X .....	174
6.2.2.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido. ....	176
6.2.3 Análisis de sección transversal.....	191
6.3 Oxidación a alta temperatura en recubrimiento $\beta - NiAl$ con Y como elemento dopante. .....	197
6.3.1 Cinética del crecimiento de la capa de óxido.....	197
6.3.2 Análisis superficial de las muestras aluminizadas con Y como elemento dopante y oxidadas a 1000°C. ....	198
6.3.2.1 Resultados del análisis por medio de microscopía óptica. ....	199
6.3.2.2 Difracción de rayos-X. ....	201
6.3.2.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido. ....	203
6.3.3 Análisis de la sección transversal. ....	217
Capítulo 7.....	223
Conclusiones.....	223
LISTA DE TABLAS .....	225
LISTA DE FIGURAS.....	226
ANEXOS .....	233

Anexos de difractogramas..... 233

# RESUMEN

La superaleación base níquel Haynes 282 presenta una alta estabilidad termo mecánica. Esta aleación es susceptible a la corrosión y oxidación por alta temperatura, por lo que el proceso de aluminizado dota al material de un recubrimiento intermetálico NiAl que previene la corrosión y mantiene el alto punto de fusión de la aleación. En este trabajo el proceso de aluminizado, de la relativamente nueva aleación Haynes 282, se realizará por medio de difusión de cementación en paquete, a la cual se le añadirán dopantes de Y & Hf. El aluminizado se realizará a diferentes temperaturas, esto con la finalidad de estudiar el cambio de espesor del recubrimiento con el cambio de temperatura, así como la temperatura el tiempo también es un factor muy importante para tomar en cuenta en el crecimiento del recubrimiento por lo que el proceso se llevara a cabo en diferentes tiempos para estudiar el crecimiento de la capa del recubrimiento.

# INTRODUCCIÓN

Debido a la gran cantidad de elementos presentes en ellas, las superaleaciones son a menudo el material elegido para la fabricación de componentes en sistemas que trabajan a alta temperatura, particularmente cuando se necesita resistencia a la fluencia y/o fatiga y el riesgo de degradación debido a la oxidación y/o corrosión es grave. Su presencia es muy común en turbinas de gas y vehículos que cuyo movimiento se debe a sistemas propulsión a chorro.[1]

En comparación con otras aleaciones estructurales basadas en hierro, aluminio o incluso titanio, las superaleaciones son relativamente jóvenes. Estos sistemas metálicos se emplean en una gama cada vez más diversa de aplicaciones, por ejemplo: plantas de energía (tanto nuclear como de combustible fósiles), motores diésel e incluso como conexiones en celdas de combustible. Así mismo, su uso se ha extendido últimamente a componentes de los motores de aeronaves, como los anillos, álabes y cámaras de combustión.

Para aplicaciones a alta temperatura, las superaleaciones se usan en componentes que operan a temperaturas cercanas y mayores a 650°C, ya que por ejemplo, las propiedades químicas y mecánicas de aceros ferríticos (que pudieran ser utilizados en estas aplicaciones) se degradan notablemente más allá de esta temperatura.[2] Con la necesidad y urgencia de mejorar el desarrollo y así reducir las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> asociadas a tales sistemas de conversión de energía, en muchos países se promueve el desarrollo tecnológico para este tipo de materiales, respaldado por importantes presiones económicas, sociales y legislativas. [4]

Debido a las condiciones de degradación severas que se presentan en sistemas que operan a alta temperatura, se han realizado investigaciones para proteger a los materiales utilizados en las turbinas y que normalmente operan en estos rangos de temperatura (650-1200°C) para aplicaciones en vehículos aeroespaciales y generadores de energía. Se ha estudiado el efecto de los gases que componen la atmosfera y los diferentes avances se concentran principalmente en recubrimientos, ya sea de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, boronizado o nitrurizado, que protejan al material de la corrosión que pueden llegar a sufrir.

El material de estudio de esta tesis es la superaleación base níquel Haynes 282, dicha aleación se introdujo al mercado con la intención de utilizarla en la industria de generación de energía, pero en la actualidad se estudia para implementarla en las alabes de turbina de avión, y dado que condiciones de trabajo tanto en la industria de generación de energía y las turbinas de las aeronaves son alta temperatura presentan el ambiente perfecto para generar corrosión y oxidación en la superaleación.

Debido a los estos aspectos fue que se propuso el siguiente proyecto de investigación con la intención de desarrollar un recubrimiento que prolongue el tiempo de vida de la aleación cuando esta trabaja en ambientes que promuevan la corrosión y oxidación a alta temperatura, ya que en la industria aeronáutica el margen de error debe ser casi cero, ya que cualquier falla, por pequeña que sea, puede terminar en un gran accidente.

### **Objetivo general**

Generar una capa constante de recubrimiento  $\beta$ -NiAl en toda la superficie de la superaleación Haynes 282, determinando la cinética de crecimiento de la capa.

### **Objetivos específicos.**

1. Determinar la cinética de crecimiento del recubrimiento.
2. Estudiar la morfología del recubrimiento tanto en la superficie como en la sección transversal.
3. Estudiar el efecto de la adición de Y y Hf sobre la microestructura del recubrimiento.
4. Estudiar si la adición de estos elementos cambia el comportamiento de oxidación a alta temperatura del recubrimiento  $\beta$ -NiAl.
5. Determinar la cinética de oxidación del recubrimiento.
6. Estudiar la morfología de los óxidos formados tanto en la superficie como en la sección transversal.

## **Hipótesis**

Es posible desarrollar recubrimientos de unión  $\beta - NiAl$  en la aleación Haynes 282 por difusión termoquímica. Además, se propone que la adición de elementos como Y y Hf modificaran su comportamiento de oxidación a alta temperatura.

## Referencias

- [1] Matthew J. Donachie, Stephen J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide*, ASM International (2002).
- [2] W. Betteridge and S. W. S. Shaw, *Development of superalloys*, *Materials Science and Technology* (1987).
- [3] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel. *Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power* (1987).
- [4] K. A. Green, T. M. Pollock, H. Harada *et al.* *Superalloys 2004, Proceedings of the Tenth International Symposium on the Superalloys* The Minerals, Metals and Materials Society (TMS).
- [5] R. Schafrik and R. Sprague, *The saga of gas turbine materials*, *Advanced Materials and Processes* (2004).
- [6] J. C. Williams and E. A. Starke, *Progress in structural materials for aerospace systems*, *Acta Materialia* (2003).





# CAPITULO 1

## SUPERALEACIONES

En este capítulo se hará énfasis en las superaleaciones base de níquel, la cual es un excepcional material que combina propiedades como la resistencia a altas temperaturas, resistencia a la degradación en ambientes oxidantes o corrosivos, y una alta dureza. Algunas de las aplicaciones de este componente son: motores de reacción, alabes, turbo compresores de motores de aviación, aviones experimentales, reactores nucleares, submarinos, en plantas de vapor, equipo petroquímico y otras aplicaciones a alta temperatura. Pocos materiales pueden comparar el comportamiento de superaleaciones en aplicaciones que requieren una excepcional resistencia mecánica en caliente, corrosión, desgaste y la combinación de éstas.

### 1.1 Antecedentes históricos.

El hombre ha desarrollado diversos materiales que se han empleado a lo largo de la historia, con la finalidad de implementarlos en diferentes industrias, una de ellas es la aeroespacial, la cual el desarrollo de las superaleaciones a base de níquel ha tenido un papel muy importante mejorando el desempeño de cada componente que conforman la turbina de la aeronave <sup>[1]</sup>.

La necesidad de avance de la industria aeroespacial ha forzado el desarrollo de motores y turbinas de propulsión de aeronaves, con el propósito de reducir tiempos. A su vez, el desarrollo de estas turbinas ha exigido avances en el diseño de las aleaciones que se utilizan, cada vez a más altas temperaturas. El área tecnológica para el desarrollo de las superaleaciones está definida por las turbinas de gas: anillos, alabes, cámara de combustión y muchas otras partes estructurales <sup>[1-2]</sup>.

Las superaleaciones fueron implementadas después de la Segunda Guerra Mundial, las cuales han tenido diferentes modificaciones en los últimos años con respecto a los

elementos aleantes, como lo son el aluminio y el niobio, esto con la finalidad de mejorar aún más sus propiedades mecánicas particularmente a la corrosión [2].

El Nimonic 80, fue la primera superaleación desarrollada a base de Níquel endurecible por precipitación, la cual tiene su origen en Gran Bretaña en el año de 1941. Esta superaleación se encuentra formada por Ni, 20% Cr, con 2.25 Ti y 1% Al, para la formación de precipitados y' {Ni<sub>3</sub> (Al, Ti)}. Con el tiempo se ha mejorado el comportamiento de estas aleaciones implementando elementos como Co, Fe, W, Mo, V, Nb, Ta, B, Zr, C y Mg [3].

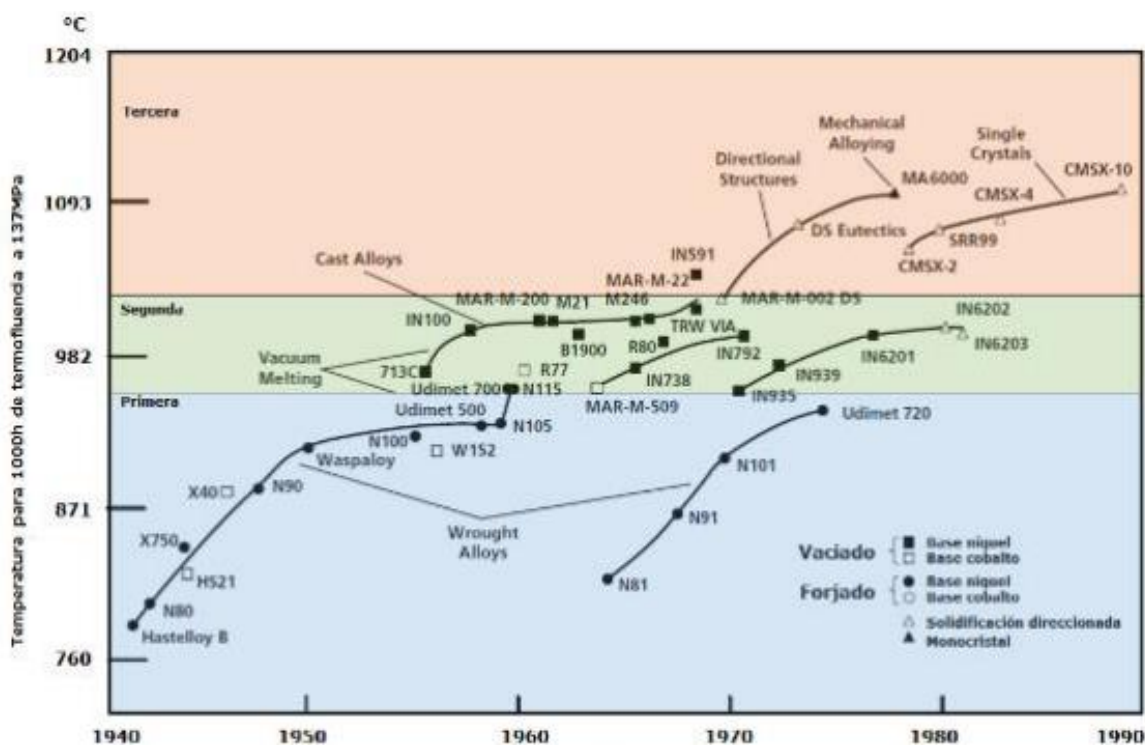


Figura 1.1 Evolución de las primeras tres generaciones de superaleaciones desde 1940.

En la figura 1.1 se muestran las primeras tres generaciones de las aleaciones y cómo fue su evolución, a partir de esa fecha el aumento de la temperatura de operación y carga se ha ido incrementando hasta la actualidad [4].

Microscópicamente una aleación es conocida como una sustancia homogénea, la cual posee propiedades de dos o más elementos, de los cuales, al menos uno de ellos debe ser un metal. Los metales son conocidos por ser blandos debido al movimiento de las dislocaciones

en su estructura cristalina, por lo que al dificultarse su movimiento se produce el endurecimiento del mismo <sup>[5]</sup>.

El desarrollo de aleaciones explotó virtualmente en los 50's y 60's y el desarrollo de los procesos en los 70's y los 80's.

### **1.1.1 Composición química**

La composición química de las superaleaciones es la base fundamental de la constitución de dichas aleaciones y lo que en turno determina las propiedades de la materia sólido. Esta composición ha ido evolucionando desde el inicio del desarrollo de ellas. Antes de los años 30's las aleaciones estaban basadas en níquel y hierro con cantidades pequeñas de cromo para resistencia a la corrosión. Entonces, la adición de pequeñas cantidades de Al, Ti y/o Nb produjeron la formación de un precipitado coherente que proporcionaba resistencia a la termofluencia (creep). Las aleaciones típicas eran: Rex 78, K41B, Nimonic 75 y 80, y la Inconel X.

Para la década de los 50's, las aleaciones base hierro prácticamente desaparecieron para dar lugar a las aleaciones base níquel y cobalto ya que en ellas se presenta la fase microestructural conocida como cubica centrada en las caras (CCC). La presencia de cromo siempre para dar resistencia a la corrosión, sin embargo, se presentó una reducción para bajar contenidos en la formación de colonias de carburos  $M_{23}C_6$  que fragilizaban la aleación. La presencia de Al, Ti y Nb por supuesto siempre en uso para dar lugar a la formación de precipitados que ayudan a mejorar la resistencia al creep. Para los 40's, la adición de Mo mostró un significativo incremento en la resistencia por efectos de solución sólida y formación de carburos. Después otros elementos como W, Nb, Ta y Re fueron utilizados con el mismo propósito (Fig.1.2) <sup>[5-6]</sup>.

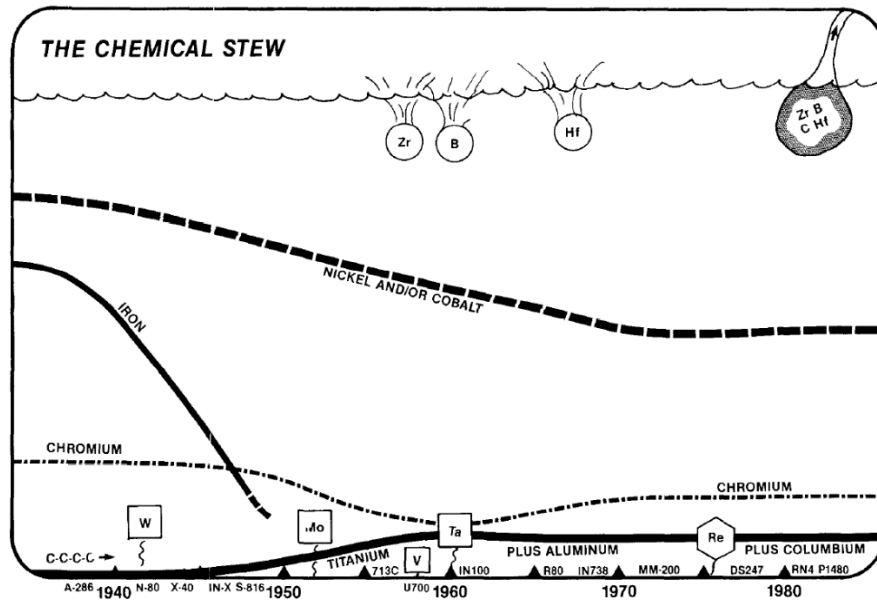


Figura 1.2 Tendencia de la composición de las superaleaciones con el tiempo.

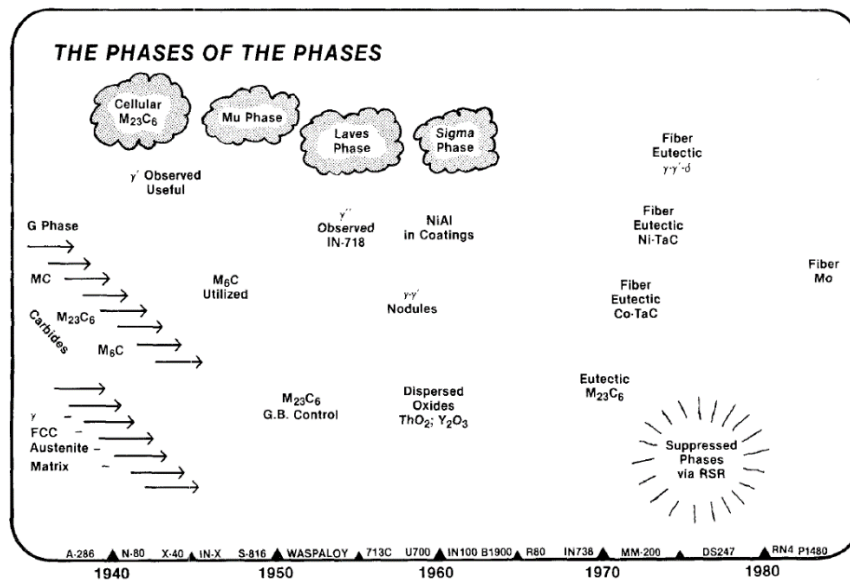


Figura 1.3 Constitución de las fases en las superaleaciones.

La Figura 1.3 muestra las fases físicas significantes que han creado un endurecimiento considerable. Todas esas fases son interactivas unas con otras y por supuesto con la matriz. La matriz consiste de austenita CCC. La austenita evoluciona desde una pequeña región en el sistema Fe-Cr y se expande con níquel o cobalto; entonces las superaleaciones son hijas

de los aceros inoxidable. El endurecimiento por solución sólida de la matriz es el que más contribuye a su mejora en capacidad mecánica. La fase que mayor endurecimiento generaba eran carburos hasta 1930, cuando fue creada en la austenita la fase coherente gamma cúbica primaria ( $\gamma'$  o  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Un endurecimiento inusual en esta fase ya que es de composición muy similar a la de la matriz, puede ser ampliamente aleada, su resistencia la cedencia aumenta con la temperatura y presenta muy buena resistencia a la oxidación [5-6].

### 1.1.2 Microestructura

Como la composición química establece las fases, las fases en turno crean la microestructura. Los primeros metalurgistas de superaleaciones no detectaron las pequeñas partículas coherentes precipitadas de  $\gamma'$  que hacían a las superaleaciones muy resistentes. Fue hasta la época de los 50's con el uso del microscopio electrónico que se empezó a entender la complejidad de la estructura de manera visual en relación con las fases y su comportamiento. Sobre todo, la interacción entre dislocaciones y el sistema de aleación  $\gamma/\gamma'$  [5-6].

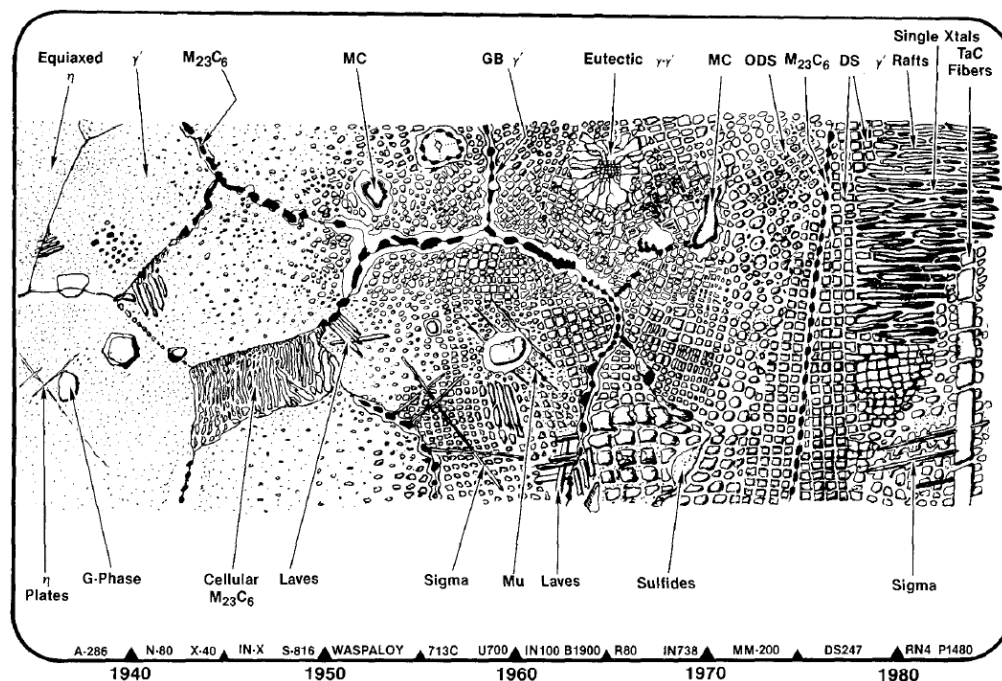


Figura 1.4 Evolución de la microestructura de las superaleaciones base níquel.

La Figura 1.4 muestra la evolución de las superaleaciones base níquel desde los años 40's. Es claramente observado un constante refinamiento de la estructura en los últimos dos tercios de ese periodo de tiempo, generando así una mayor resistencia. La parte de abajo de la foto muestra las fases indeseables, que han causado fragilidad y creado problemas en las superaleaciones; mientras que la parte superior, en los últimos dos tercios, se muestran las fases que retienen la ductilidad útil.

## **1.2 Clasificación superaleaciones**

Se denominan superaleaciones o aleaciones de alto rendimiento a un grupo de materiales o aleaciones metálicas de base níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe) y titanio (Ti) que presentan excelentes propiedades mecánicas a temperaturas elevadas, es decir, son utilizados a menudo de más de 0.7 de su temperatura de fusión absoluta (a temperaturas de 927°C y superiores). Resistencia a la fluencia y resistencia a la oxidación son los criterios principales de diseño<sup>[7]</sup>.

### **1.2.1 Superaleaciones base hierro-níquel**

Estas aleaciones contienen generalmente de 18% a 55% de Fe, las cuales se dividen en cuatro grupos que depende cada uno de su mecanismo de endurecimiento y de su composición.

El primer grupo son aquellas que tienen una matriz austenítica, las cuales fueron endurecidas por la fase  $\gamma'$ , la cual es dividida en dos subgrupos; El primer grupo contienen un bajo % de níquel (25-30% de su masa) , son ricos en hierro, sus contenidos de titanio son necesarios para provocar la precipitación y endurecer la aleación (menos del 2% de su masa); El segundo grupo contiene un mayor % de níquel ( más del 40% en masa), las cuales se caracterizan por contener grandes endurecedores como lo son el cromo, tungsteno y el molibdeno.

En el segundo grupo encontramos las aleaciones que se endurecen por la fase  $\gamma''$ , las cuales son ricas en níquel, con este grupo se obtienen resultados favorables en cuanto a la resistencia y trabajo en temperaturas elevadas.

En tercer grupo se encuentran las aleaciones ricas en níquel y hierro, a las cuales se les adiciona cobalto y combinan la precipitación de la fase  $\gamma'$ , obteniendo alta resistencia y bajos coeficiente de expansión térmica, ya que no contiene endurecedores como lo son el cromo y molibdeno, sin embargo, al no tener cromo, se reduce su resistencia a la corrosión en altas temperaturas.

El cuarto grupo de superaleaciones a base de hierro-níquel tiene un alto contenido de carbono y es endurecido por solución sólida, carburos, nitruros, y/o carbonitruros; estas aleaciones pueden operar en aplicaciones que requieren bajos esfuerzos en temperaturas de aproximadamente hasta 1093°C, donde su mayor requisito es la resistencia a la oxidación.

### **1.2.2 Superaleaciones base cobalto**

Son endurecidas por precipitación de carburos y por solución sólida. Los carburos presentes en superaleaciones base Cobalto son los mismos que presentan los otros sistemas y se incluyen  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ .

### **1.2.3 Superaleaciones base níquel**

Su matriz que contiene alto niveles de níquel, se le llama gamma ( $\gamma$ ), la cual se endurece por solución sólida con elementos aleantes. Mediante endurecimiento por precipitación en la solución saturada se comienzan a formar fases intermetálicas llamadas gamma prima ( $\gamma'$ ), carburos, nitruros, boruros y carbonitruros, además fases topológicamente compactas (TCP por sus siglas en inglés topologically close packed), las cuales no son deseables.

La matriz de níquel favorece a la precipitación de  $\gamma'$  debido a que el átomo de níquel es muy denso y resulta muy poco compresible. Esto quiere decir que la diferencia en el tamaño atómico será muy pequeña cuando se da la precipitación de esta fase, y debido a esa pequeña diferencia existirá compatibilidad de la estructura cristalina de  $\gamma'$  (CCC) y del parámetro de red con la matriz  $\gamma$  permitiendo la nucleación homogénea de un precipitado con baja energía superficial y estabilidad a tiempos largos. Además, entre la matriz  $\gamma$  y la fase  $\gamma$  se mantendrá coherencia.

Existen básicamente 3 tipos de superaleaciones base níquel que se dividen de acuerdo al mecanismo de endurecimiento por el cual ganan su resistencia característica; El primer tipo son las aleaciones endurecidas por la precipitación de la fase  $\gamma'$ , las cuales contienen aluminio, titanio y pequeñas cantidades de niobio; el volumen, tamaño y dispersión de la fase  $\gamma'$  es la que, principalmente, define las propiedades que se buscan para este tipo de aleaciones, básicamente la resistencia a temperaturas elevadas. El segundo tipo de aleaciones base níquel se refieren a las que son endurecidas por solución sólida, es decir, si contienen aluminio, titanio o niobio, una característica importante de este tipo es su fácil soldabilidad. Y el tercer grupo son las endurecidas por dispersión de óxidos (ODS), estas aleaciones contienen de 0.5 a 1% de finas partículas de itrio ( $Y_2O_3$ ) y se producen mediante técnicas de metalurgia de polvos <sup>[7]</sup>.



Clasificación de las superaleaciones	Subgrupos	Características
Base hierro-níquel	Grupo 1	Contienen una matriz austenítica y son endurecidas por la fase $\gamma'$
	Grupo 2	Son aleaciones ricas en níquel y se endurecen por la fase $\gamma''$
	Grupo 3	Son aleaciones ricas en hierro y níquel con adiciones de cobalto y son endurecidas por $\gamma'$
	Grupo 4	Tienen un alto contenido de carbono y se endurecen por la precipitación de carburos, nitruros y/o carbonitruros
Base cobalto	-	Son endurecidas por solución sólida y la precipitación de carburos (se caracterizan por no presentar precipitación ordenada y coherente)
Base níquel	Grupo 1	Superalaciones endurecidas por la precipitación de la fase $\gamma'$
	Grupo 2	Superalaciones endurecidas por solución sólida
	Grupo 3	Superalaciones endurecidas por dispersión de óxidos

Figura 1.5 Clasificación y características de las superaleaciones.

### 1.3 Superalaciones base níquel

Se sabe que las superaleaciones son los únicos materiales que al tener una gran resistencia a la degradación química y mecánica son utilizados en los motores de turbina de gas.

Las superaleaciones a base níquel son las más utilizadas cuando se requieren operaciones con temperaturas muy elevadas las cuales se encuentran en el punto de fusión de los materiales, y es necesario mantener sus propiedades mecánicas.<sup>[8]</sup>

Propiedades que se encuentran en las superaleaciones base níquel son las siguientes;

- Excelente resistencia a la oxidación a altas temperaturas.
- Buena resistencia mecánica a temperaturas moderadas y elevada resistencia a elevadas temperaturas hasta entorno al 70% de la temperatura de fusión, aproximadamente los 1000°C.
- Alta resistencia a la corrosión.
- Buena resistencia a la fluencia.
- Buena resistencia al choque.
- Buenas propiedades criogénicas.
- Buenas propiedades a fatiga.
- Excelente soldabilidad.

Otro aspecto fundamental, que caracteriza las superaleaciones es elemento principal en su composición. Normalmente las superaleaciones suelen estar formadas mayoritariamente por, cobalto, hierro y níquel, proporcionando al material diferentes valores de resistencia a diferentes temperaturas, en este caso el elemento principal es el níquel.<sup>[9]</sup>

6

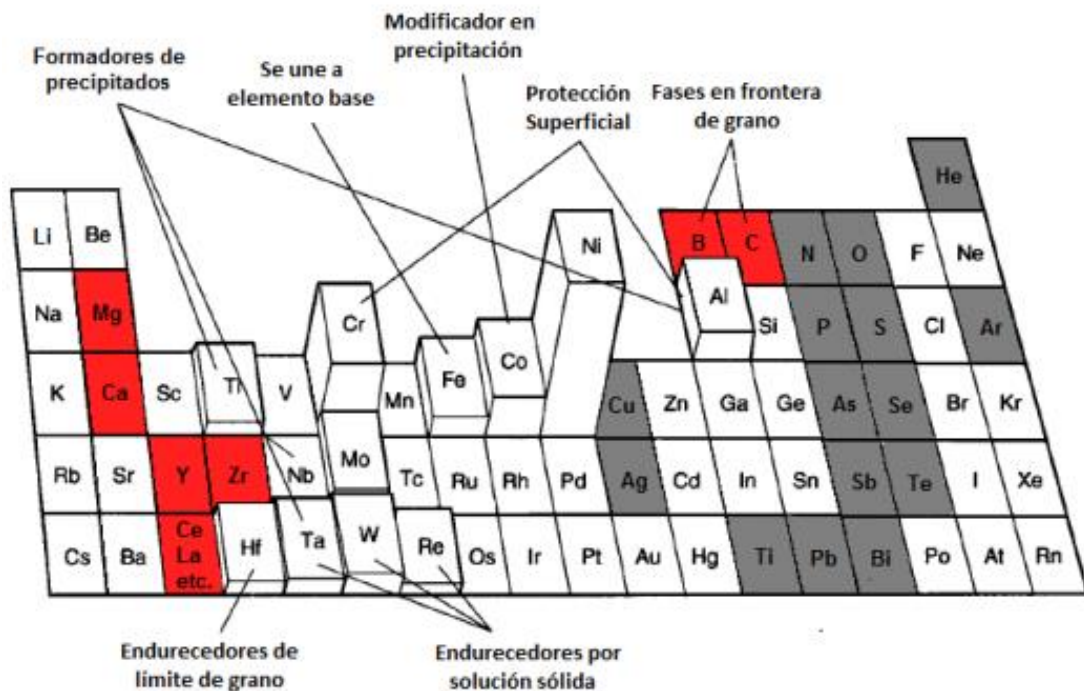


Figura 1.6 Elementos utilizados en superaleaciones base níquel.

### 1.3.1 Fases presentes en superaleaciones base níquel

Matriz gamma ( $\gamma$ ): Todas las superaleaciones base níquel poseen esta fase como matriz, la cual tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, que a su vez puede contener grandes % de solución sólida de elementos como lo son; cobalto, cromo, tungsteno o molibdeno.

Gama Prima ( $\gamma'$ ): es una fase compactada geoméricamente, tiene estructura cristalina cúbica centrada en las caras del orden  $L1_2$ , fórmula  $Ni_3Al$  o  $Ni_3(Al, Ti)$ . Los parámetros de red de la matriz  $\gamma$  y de la fase  $\gamma'$  son muy similares por lo que existe coherencia en la red cristalina. Esta fase se comporta como el principal endurecedor en las superaleaciones base níquel y base níquel–hierro; su forma puede ser esférica o cuboidal y su tamaño varía de acuerdo a la temperatura y al tiempo de exposición; la fracción volumen, tamaño y distribución de esta fase son importantes parámetros en el control de propiedades.

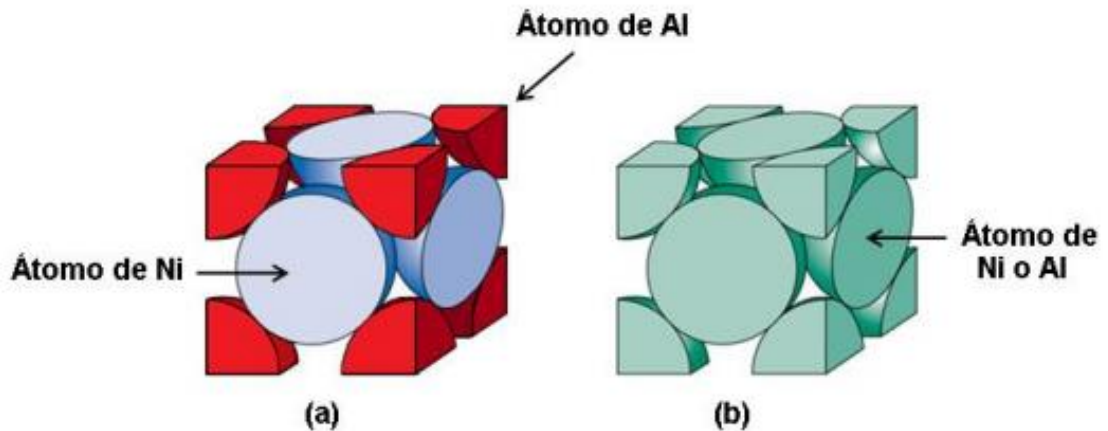


Figura 1.7 (a) Estructura cristalina de la fase  $\gamma'$  (b) estructura cristalina de la fase  $\gamma$  (matriz).

Gama bi-prima ( $\gamma''$ ): tiene una estructura cristalina ordenada tetragonal centrada en el cuerpo  $D0_{22}$  con composición  $Ni_3Nb$ , se encuentra en las superaleaciones base hierro–níquel que contienen niobio; esta fase presenta una morfología en forma de disco y también precipita con una relación de coherencia bien definida con la matriz austenítica y el endurecimiento es debido a deformaciones coherentes que hay entre la  $\gamma/\gamma''$ .

Fase delta ( $\delta$ ): las aleaciones que son endurecidas por la fase  $\gamma''$  son susceptibles a formar la fase delta; esta fase es la forma termodinámicamente estable de la fase  $\gamma''$ , con estructura cristalina ortorrómbica. Esta fase no contribuye a la resistencia del material, al contrario, su presencia se asocia con la susceptibilidad al agrietamiento en caliente. Fracciones moderadas de esta fase son efectivas en limitar el crecimiento de grano durante el tratamiento de solubilizado y en fronteras de grano donde se encuentre precipitada esta fase delta, si tiene una morfología adecuada, puede proporcionar resistencia a la fractura por fluencia en fronteras de grano.

Épsilon ( $\epsilon$ ): Esta fase tiene una estructura HP ordenada del tipo  $D0_{19}$  y presenta una morfología del tipo Widmanstätten; son precipitados del tipo A3B, está compuesta por elementos como el Ni, Co o Fe, que componen al elemento “A” y elementos como Al, Ti, Ta o Nb que componen al elemento “B”.

Carburos: cuando se agrega carbono en cantidades de 0.05–0.2%, este se combina con elementos reactivos y refractarios como titanio, tántalo y hafnio para formar carburos del tipo MC; durante el tratamiento térmico o servicio estos carburos comienzan a descomponerse y generar carburos del tipo  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$  los cuales tienden a aglomerarse en las fronteras de grano.

Boruros: el boro es agregado en pequeñas cantidades a las superaleaciones para evitar la formación de la fase eta y para mejorar las propiedades de ruptura por esfuerzo o termofluencia; los boruros son duros, frágiles y precipitan en las fronteras de grano; grandes cantidades de boro son dañinas para este tipo de aleaciones.

Fases Laves: son partículas intergranulares gruesas observadas comúnmente en las aleaciones base hierro–níquel, aunque puede ocurrir precipitación intragranular. El silicio y el niobio promueven la precipitación de este tipo de partículas. Este tipo de fases tienen una estructura cristalina hexagonal  $MgZn_2$  con una composición del tipo  $AB_2$ , donde A puede ser Mo, Ti o Nb y B puede ser Fe, Cr, Mn o Si. Su fórmula general es  $(Fe, Cr, Mn, Si)_2(Mo, Ti, Nb)$ . Es común observarlas en las superaleaciones del tipo base hierro–níquel.<sup>[10]</sup>

### 1.3.2 Aplicaciones

Las aplicaciones típicas se encuentran principalmente enfocadas en el campo de la industria aeroespacial, aeronáutica y eléctrica. Las principales aplicaciones son:

- Reactores nucleares.
- Carcasas de bombas.
- Motores eléctricos militares.
- Plantas eléctricas.
- Tubos intercambiadores de calor.
- Revestimientos de barrera térmica (TBC).
- Turbinas de turbocompresores. Las superaleaciones comunes en esta aplicación son; el Inconel 713 y el Mar-M 247.
- Motores de gasolina.
- Industria marina. Submarinos. Turbinas marinas.
- Industria de procesos químicos y petroquímicos.
- Industrias de gas y petróleo.
- Industria aeroespacial y aeronáutica.

En la mayoría de los motores de turbina se encuentra en la parte de alta presión, donde se enfrenta a condiciones que se acercan a la temperatura de fusión de las superaleaciones utilizadas, Figura 1.8.<sup>[11]</sup>

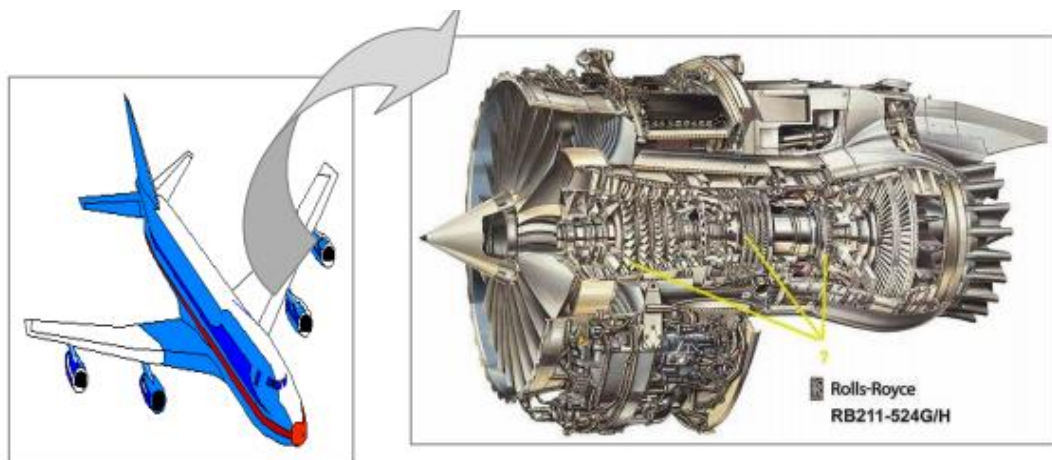


Figura 1.8 Aplicación de una superaleación motor de avión y alabe de la misma.

## Referencias

- [1] Raymond, R. Out of the Fiery Furnace. Penn State Press. (1986)
- [2] Madeleine Durand-Charre. CRC. La microestructura de superaleaciones. United States of America. (1998)
- [3] R.F. Decker. Strengthening Mechanisms in Nickel Base Superalloys. "Symposium: Steel Strengthening Mechanisms", Zurich, 1969, Climax Molybdenum Co., Greenwich, Conn., 1970.
- [4] R. C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, 1 ed., Cambridge University Press, 2006.
- [5] Albert G. Guy. "Physical Metallurgy for Engineers". Fondo Educativo Interamericano, 1970, pp. 90-135.
- [6] M. P. Groover, Fundamentals of Modern Manufacturing, 3 ed., John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [7] Lara Mendoza A.V., "Determinación de las propiedades de una aleación Incoloy 909 para aplicación aeroespacial a diferentes condiciones de deformación en caliente", FIME-UANL, (2009).
- [8] Sims, C.T., Stoloff, W.S. Y Hagel, W.C. (Eds.), Superalloys II, John Wiley & Sons, Nueva York, 1987.
- [9] González Carrasco, J.L., Adeva, P. Y Aballe, M. Oxid. Met. 33(1990)
- [10] A. Ruh y M. Spiegel, Kinetic investigations on salt melt induced high-temperature corrosion of pure metals, in High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Part 1 and 2, Proceedings, pp. 61-68, 2004
- [11] Nickel based superalloys for blade application: production, performance and application. Tin S. and Pollock T.M. Illinois Institute of Technology. EUA. 2010.

# CAPITULO 2 PROCESOS DE DEGRADACIÓN

En este capítulo se abordará el tema de oxidación a altas temperaturas, debido a que, en la mayoría de los medios está presente el oxígeno, la oxidación es el mecanismo de degradación más importante en estas condiciones. Al exponer un metal con un gas oxidante a elevadas temperaturas puede ocurrir la corrosión sin necesidad de la presencia de un electrolito líquido, se le refiere a esta corrosión como un manchado, costrado u oxidación en alta temperatura. La resistencia a la oxidación dependerá fundamentalmente de la capacidad de las aleaciones para formar y mantener una capa protectora de óxidos con bajas velocidades de crecimiento. Aumentar el contenido de aluminio que se encuentra en la superficie de dicha superaleación es uno de los métodos que más se utilizan para mejorar la resistencia a la oxidación, esto con la finalidad de obtener una capa externa compuesta de níquel y aluminio.

## 2.1 Oxidación a alta temperatura

Se conoce como oxidación a la consecuencia que se presenta entre la interacción del oxígeno con algún metal. Los metales reaccionan en altas temperaturas con la atmosfera gaseosa. Las propiedades de las capas protectoras formadas por las altas temperaturas en los metales, como la estabilidad termodinámica, estructura de defecto iónico y morfología detallada, juegan un papel importante para determinar la resistencia a la oxidación de un metal o aleación. Cuando incrementamos la temperatura, aumenta la tasa de oxidación del metal, causando grietas y daños a escala en los óxidos protectores, obteniendo como resultado una menor temperatura de operación permitida. <sup>[1,2]</sup>

Para la capa de óxido protector de la aleación se desean las siguientes características:

- Una alta temperatura de fusión.

- Bajo coeficiente de difusión en reactantes, esto con la finalidad que la capa protectora tenga una velocidad de crecimiento lento.
- Alta estabilidad termodinámica (energías libres de formación de Gibbs altamente negativas) de manera que integre perfectamente otro posible producto de reacción.
- Presión de vapor baja, esto para que el óxido no se evapore y se forme como un sólido.
- Relación Pilling-Bedworth mayor que 1, de modo que el óxido cubra completamente la superficie metálica.  $P-B = \text{Volumen Oxido producido} / \text{Volumen de metal consumido}$ . Figura 2.1
- Buena adherencia al metal base; el cual usualmente involucra un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y suficiente plasticidad en alta temperatura para resistir fractura con los esfuerzos de expansión térmica diferencial. <sup>[3,4,5]</sup>

Oxido	Relación metal/óxido	Oxido	Relación metal/óxido
K <sub>2</sub> O	0.45	NiO	1.65
Na <sub>2</sub> O	0.97	FeO	1.70
Li <sub>2</sub> O	0.58	CoO	1.86
MgO	0.81	Cu <sub>2</sub> O	1.64
CdO	1.21	SiO <sub>2</sub> (cristobalita)	2.15
ZnO	1.55		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.07	TiO <sub>2</sub>	1.73

Figura 2.1 Cociente de Pilling-Bedworth para varios sistemas metal/oxígeno.

Usualmente se piensa como óxidos a la capa en alta temperatura, sin embargo, también puede ser formada por sulfuros, carburos o ambas. Los sulfuros y los óxidos son componentes semiconductores, los cuales pueden ser de dos tipos: a) Tipo-n (portador negativo), puede contener un elevado número de iones metálicos intersticialmente, o



vacancias aniónicas en sitios de red. Tipo-p (portador positivo), puede contener un elevado número de aniones en posiciones intersticiales, o vacancias en su red metálica.

La velocidad de crecimiento en la oxidación a alta temperatura puede ser alterada debido a la modificación de los defectos involucrados. Por ejemplo, óxidos tipo-p muestran un incremento en la velocidad de transporte catiónico (incremento en la velocidad de oxidación) a un incremento de las presiones de oxidación, mientras que el transporte de óxidos tipo-n es esencialmente independiente de la presión de oxígeno. Ambos tipos de óxido pueden ser dopados por la adición de iones específicos para la red del óxido. Por ejemplo, la adición de cationes de mayor valencia que los cationes nativos resulta en un incremento en el número de vacancias catiónicas y por consiguiente un incremento en la velocidad de oxidación, por lo que la adición de cationes de baja valencia tiene el efecto contrario. Los sulfuros típicamente muestran una mayor velocidad intrínseca de transporte de aniones y cationes que los óxidos del mismo metal y es por eso que son menos protectores que los óxidos.

La termodinámica y la cinética son los dos factores que principalmente controlan la formación de la capa de óxido. <sup>[6,7]</sup>

## 2.2 Termodinámica de la oxidación

Los metales pueden oxidarse cuando están expuestos al aire, ya que, en la mayoría de ellos, la energía libre en sus óxidos no es positiva. Por esta razón, en la naturaleza se encuentran los metales frecuentemente como óxidos.

Cuando la presión parcial del oxígeno es menor a la presión del oxígeno externa al ambiente en el equilibrio con el óxido, es cuando el óxido se formará en la superficie del metal (M)



Las energías libres de formación para los óxidos de varios metales de interés industrial, están favorecidas termodinámicamente, puesto que ocurren con cambios de

energía libre estándar negativos ( $\Delta G < 0$ ) a cualquier temperatura tal y como se puede observar en el diagrama de Ellingham-Richardson en la Fig 2.2 [8,9,10] El diagrama permite visualizar el cambio de energía libre asociada a las reacciones de oxidación de los metales de interés en función de la temperatura. Las rectas mostradas en la Figura 2.2 son el resultado de graficar  $\Delta G^\circ$  frente a la temperatura, de manera que se satisface para la relación termodinámica:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Ec. (2)}$$

donde  $\Delta H^\circ$  representa a los cambios de entalpía y  $\Delta S^\circ$  representa a los cambios de entropía, debido a la formación de óxido consecuencia de la reacción del metal con un mol de oxígeno.

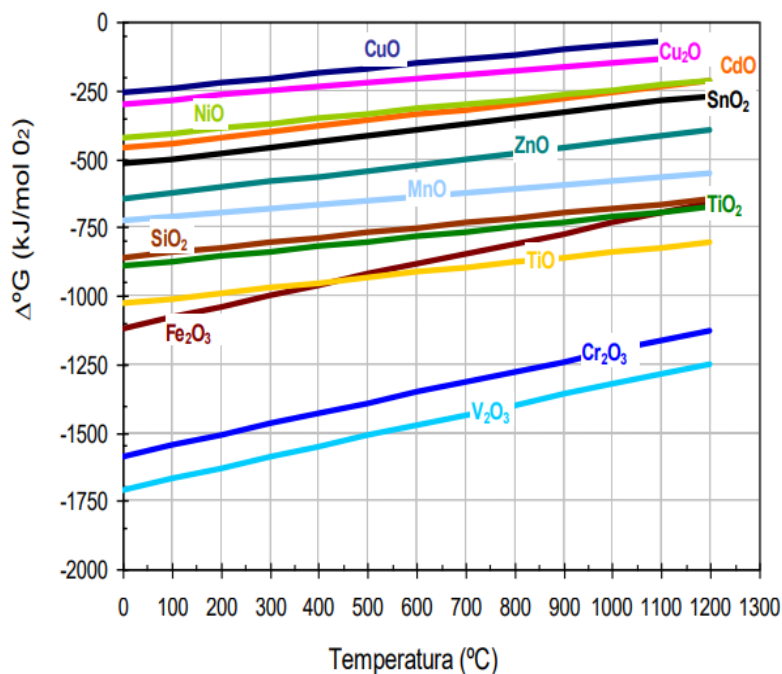


Figura 2.2 Diagrama de Ellingham para la formación de algunos óxidos.

Se aplica las leyes de equilibrio químico para obtener mayor información de las condiciones de los óxidos, la fórmula que se aplica para la reacción genérica es la siguiente:



Generalmente un metal se encuentra expuesto a condiciones de temperatura y presión constante, el equilibrio del sistema se obtiene con la disminución de energía siendo negativa en la mayoría de los óxidos, es decir, los metales son termodinámicamente inestables en atmosferas oxidantes, mientras que los óxidos si lo son. Por lo tanto, siempre existirá una tendencia a la oxidación. <sup>[11,12]</sup>

Considerando la ley de acción de masas para la ecuación (3), se define la constante de equilibrio k, la cual se expresa mediante la ecuación:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad \text{Ec. (4)}$$

donde  $P_{O_2}$  es la presión del oxígeno presentada en la combinación del óxido con su metal puro, conocida como presión de disociación del óxido.

Relacionando  $\Delta G$  con la constante de equilibrio se obtiene la siguiente comparación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p \quad \text{Ec. (5)}$$

donde  $\Delta G^\circ$  es la energía libre de formación del óxido en condiciones normales, T es la temperatura (K) y R es la constante de los gases (J/mol K<sup>-1</sup>); la ecuación (5) puede representarse en función de la presión parcial de oxígeno:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln (P_{O_2})^{\frac{x}{2}} \quad \text{Ec. (6)}$$

Alcanzando el equilibrio termodinámico, es decir,  $\Delta G = 0$  la expresión (6) se reduce a:

$$\Delta G = RT \ln (P_{O_2})^{\frac{x}{2}} \quad \text{Ec. (7)}$$

Si la presión de disociación del óxido es superior a la presión parcial del oxígeno en el ambiente, el óxido deja de ser estable, descomponiéndose en metal y oxígeno. De forma contraria, si la presión de oxígeno externa es superior a la de disociación del óxido, éste será estable en ese ambiente, es decir, se formará el óxido. Por lo que la presión parcial de oxígeno mínima necesaria para que un metal se oxide está dada por la ecuación:

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{Ec. (8)}$$

Esta ecuación es de vital importancia ya que determina la presión parcial de oxígeno en la que el metal deja de ser estable a una temperatura. Por lo tanto, si en el ambiente se encuentra una presión parcial de oxígeno mayor que la de la ecuación (8), el metal se oxidará de acuerdo a la ecuación (3). De manera contraria cuando el valor de la ecuación (8) es menor que  $\Delta G^\circ$ , la presión de descomposición del óxido superará la presión parcial del óxido en el ambiente y no habrá oxidación. Si bajo ciertas condiciones la energía libre es menor a cero entonces se puede decir que la oxidación sucederá. Cuando los óxidos tienen una energía libre estándar de formación negativa, indicara que son termodinámicamente estables y tienden a ser oxidados. El aumento de la temperatura de exposición en el medio oxidante tiene como consecuencia una disminución de la presión de disociación del óxido ( $P_{O_2}$ ), lo que resulta en un desplazamiento del equilibrio termodinámico hacia la disociación en metal y oxidante, es decir el valor del cambio de energía libre de Gibbs es cada vez menor ( $\Delta G$  es menos negativo). Esto se puede observar en el diagrama T vs.  $p_{O_2}$  mostrado en la figura 2.3

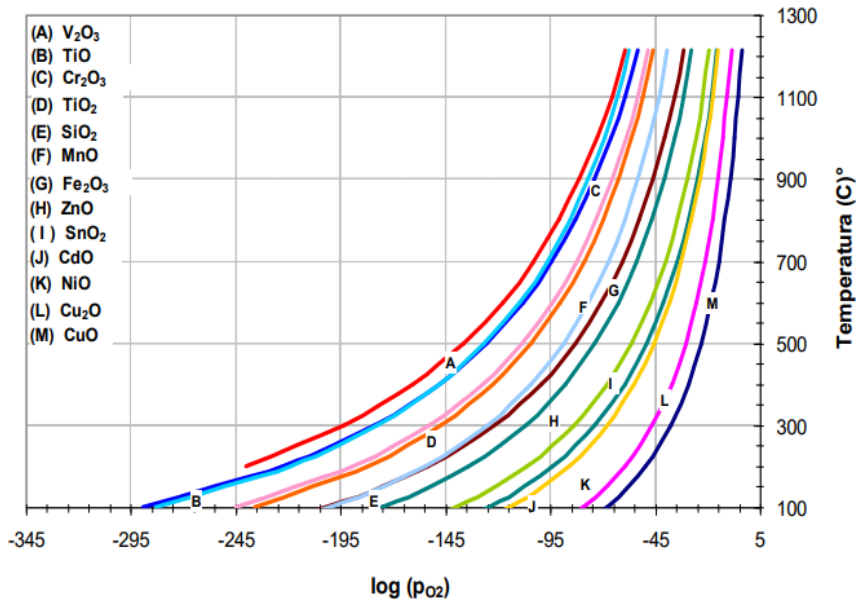


Figura 2.3 Diagrama de potencial de oxígeno y temperatura para algunos óxidos.

### 2.3 Cinética de oxidación

El óxido del metal es la reacción que se produce cuando el metal está en presencia del oxígeno, la cual puede llegar a ser protectora o no protectora. Cuando la capa de óxido obtenida no es protectora esta no protegerá el metal y el oxígeno tendrá acceso a ella; el crecimiento de esta capa depende de las propiedades del metal y del óxido formado, y también de la temperatura a la que se encuentran expuestos. Se requiere el estudio de la cinética de oxidación, ya que ella nos ayudará a conocer los mecanismos y la rapidez de la que proceden. Un método generalmente usado para conocer el mecanismo de oxidación es determinando la rapidez de crecimiento del óxido a diferentes temperaturas, ya que a medida que la oxidación procede, la capa de óxido aumenta su espesor y la cantidad de metal disminuye. Es así como puede calcularse fácilmente el incremento de la profundidad del óxido con el tiempo a causa de la oxidación. Las reacciones que se llevan a cabo para formar las capas protectoras de la oxidación, en ocasiones pueden ser lentas mientras el espesor de la capa aumenta, pero si no existen estas reacciones es probable que la oxidación continúe, como está representado en la Figura 2.4 [13,14].

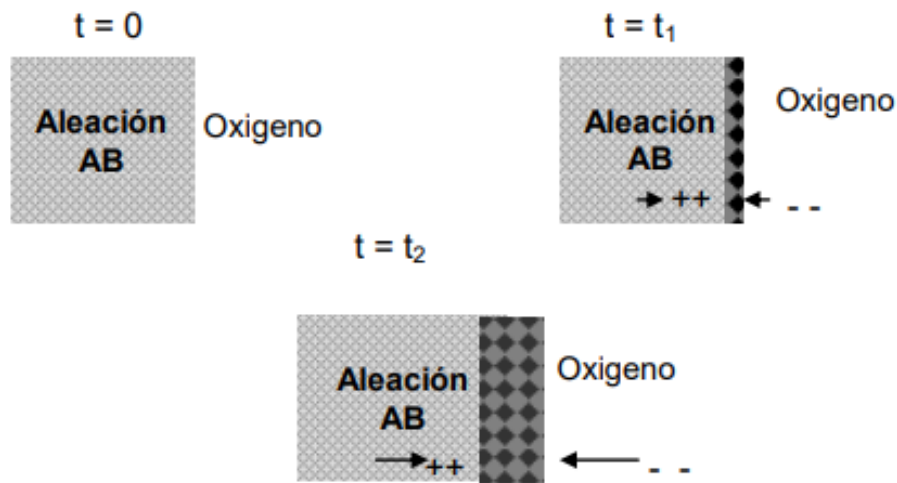


Figura 2.4 Proceso de oxidación en una aleación

Con las leyes cinéticas se puede conocer la relación de tiempo y espesor de la capa de óxido formada.

## 2.4 Leyes cinéticas de oxidación

Se pueden observar 4 tipos de comportamiento cinético en cuanto al crecimiento y formación del óxido, el cual depende del tiempo y la temperatura de exposición al gas o gases reactivos, los comportamientos son los siguientes:

- Parabólica
- Logarítmica
- Lineal
- Cúbica

Estas leyes se aplican para conocer y describir la rapidez de oxidación en metales puros presentando una fase simple, sin embargo, los problemas de oxidación también se ven involucrados en aleaciones. <sup>[15,16]</sup>

### 2.4.1 Ley Parabólica

En esta cinética de oxidación debemos asumir que las variables óxido metal y óxido gas son constantes al igual que la difusividad térmica. Por lo tanto, la capa de óxido es continua y uniforme presentando una fase simple.

La ley parabólica para el crecimiento es :

$$\Delta w^2 = Kt \quad \text{Ec. (9)}$$

donde:  $\Delta w^2$  es el incremento de peso debido al óxido formado.

Finalmente derivando la ecuación con respecto a t:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{K}{\varepsilon} \quad \text{Ec. (10)}$$

Esto nos indica que la capa de óxido se incrementa de manera inversa a su espesor; cuando la oxidación tiene comportamiento entre parabólico y logarítmico por esa razón la capa formada se incrementa inversamente proporcional al cuadrado de su espesor y se tiene:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{K}{\varepsilon^2} \quad \text{Ec. (11)}$$

Integrando

$$\varepsilon^3 = Kt \quad \text{ó} \quad \Delta w^3 = Kt \quad \text{Ec. (12)}$$

Que es la ley cúbica de crecimiento del óxido, la cual, indica una buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas. La expresión general de la cinética de oxidación con un comportamiento parabólico o cúbico es:

$$\Delta w^n = Kt \quad \text{Ec. (13)}$$

Generalmente esta cinética de oxidación se presenta cuando el tiempo de exposición no es prolongado.

#### 2.4.2 Ley logarítmica

Cuando metales son expuestos entre la temperatura ambiente y temperaturas cercanas a los 500 °C, se observa la formación de películas muy delgadas de óxido. Este crecimiento de óxido se caracteriza por un rápido aumento durante los primeros instantes de la formación del óxido, seguido por un decremento en la rapidez de crecimiento del óxido, proporcional al tiempo de oxidación y a la temperatura de operación. Tal comportamiento ha sido relacionado con la ley logarítmica, descrita por la ecuación:

$$\varepsilon = K_{log} \log(t + t_0) + A \quad \text{Ec. (14)}$$

$$\varepsilon = K_{log} \log(Bt + 1) \quad \text{Ec. (15)}$$

donde: A y B son constantes determinadas experimentalmente,  $K_{log}$  es la constante de oxidación logarítmica, t es el tiempo y  $\varepsilon$  representa el espesor del óxido. La interpretación de la ley logarítmica está basada en la adsorción de las especies reactivas y los efectos del campo eléctrico desarrollado en la capa de óxido. Algunas investigaciones indican que la ley logarítmica se observa en temperaturas que se encuentran debajo del valor donde deja de cumplirse la ley parabólica. Esto se debe a que el crecimiento del óxido se lleva a cabo en dos etapas; primero por el movimiento de cationes hacia fuera que producen huecos en la base de la capa de óxido teniendo como resultado vacío que separan el óxido del metal; como consecuencia, en las zonas donde hay vacíos la oxidación no sucederá, por lo que la oxidación en la superficie de la aleación o metal será menor que donde se encuentran los vacíos. Cuando tenemos temperaturas altas, la capa será plástica y se compactará para ocupar los vacíos, de tal manera que se tendrá una desviación de la ley parabólica. Si la temperatura es muy baja, la capa no será lo suficientemente plástica para compactarse y disminuirá la superficie disponible para oxidarse.



### 2.4.3 Ley lineal

La cinética de oxidación lineal es aplicable para la formación y crecimiento de una capa de óxido no protectora. La rapidez de crecimiento de esta capa de óxido es independiente del espesor  $X$  y la velocidad de crecimiento del óxido es aplicable a muy altas temperaturas o ambientes muy agresivos. Esta ley se representa por la ecuación:

$$\varepsilon = K_L t \quad \text{Ec. (15)}$$

donde  $K_L$  es la constante de oxidación lineal.

Este comportamiento puede ser producido cuando la capa de óxido formada se rompe al alcanzar un espesor crítico o cuando el óxido se evapora a una rapidez constante. La difusión a través de la capa no es factible que suceda y no es el paso determinante en la reacción cuando la capa de óxido es delgada, es decir cuando está en las etapas iniciales del proceso. Generalmente es de esperarse que la rapidez de oxidación disminuya con el tiempo (comportamiento parabólico), debido a un incremento en el espesor de la capa de óxido que actuara como una barrera contra la difusión con el tiempo. En la cinética de oxidación lineal, este efecto no se obtiene debido a la formación de una capa no protectora porosa, pobremente adherente y que fácilmente se romperá. Por lo tanto, la cinética de oxidación lineal es indeseable. Algunos metales que presentan una cinética de oxidación lineal, a altas temperaturas tienden a sufrir lo que se llama “oxidación catastrófica”. Esto es causado por la rápida reacción exotérmica que sucede en la superficie del metal.

La oxidación catastrófica también es asociada con la formación de una capa de óxido volátil o con la obtención de productos de oxidación con bajo punto de fusión.<sup>[17]</sup>

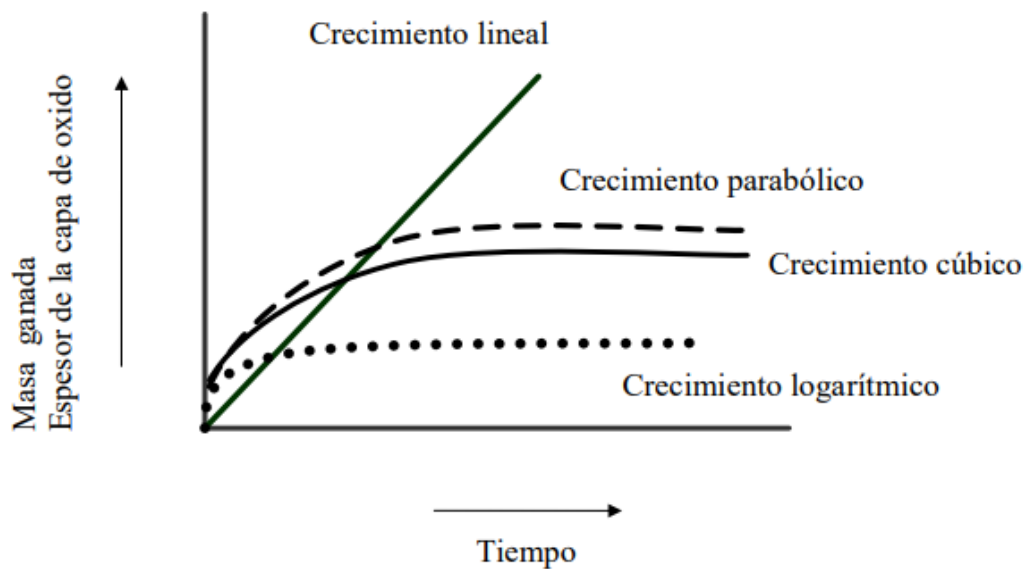


Figura 2.5 Esquema de las cinéticas de oxidación

## 2.5 Ruptura de la capa protectora

Debido a la morfología de la capa protectora la temperatura es uno de los factores que causan su pérdida. El consumo de la capa formada por el elemento de una aleación por debajo de la capa de óxido debe generalmente resultar en una capa protectora que puede ser inestable, bajo ciertas condiciones isotérmicas.

La formación de fracturas y la morfología, son debido a los esfuerzos térmicos y/o crecimiento de la capa. Estos esfuerzos térmicos pueden ser causados por enfriamiento debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del metal y del óxido formado, estos coeficientes normalmente son menores que los del metal, por lo que el esfuerzo se desarrollará en el óxido durante dicho enfriamiento. <sup>[18,19,20]</sup>

## 2.6 Modelos cinéticos de oxidación

Estos modelos se basan en sistemas no complejos, como lo es la oxidación en metales puros, cuando los modelos son extrapolados a sistemas más complejos como lo son las aleaciones, que a elevadas temperaturas la oxidación es más rápida, por lo que el comportamiento cinético a temperaturas de oxidación bajas y altas tienen diferencia. <sup>[21,22]</sup>

### 2.6.1 Modelo de oxidación de Wagner

El modelo de Wagner expone que el equilibrio termodinámico se encuentra en las interfases metal-óxido y óxido-gas, donde los iones del metal y oxígeno se mueven a través de la capa de óxido en direcciones opuestas. Wagner determinó que las cargas de los iones producen un campo eléctrico que pasa a través de la capa de óxido y el resultado es un transporte de electrones del óxido formado en el metal hacia la atmósfera. La aplicación del modelo de Wagner involucra un sistema ideal donde la capa de óxido formada debe ser homogénea y compacta. Una simplificación de la ecuación que describe su modelo es:

$$\frac{N_o^{(x,t)}}{N(s)} = 1 - \frac{\operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{D_o \cdot t}}\right\}}{\operatorname{erf}(\gamma)} \quad \text{Ec. (16)}$$

donde  $N_o$  es el oxígeno disuelto en la zona de oxidación interna (fracción mol),  $x$  es la distancia de la superficie externa (cm),  $D_o$  es el coeficiente de difusión de oxígeno en el metal base,  $t$  es el tiempo de exposición y  $\gamma$  es la profundidad de penetración del oxígeno.

El parámetro  $\gamma$  está relacionado con la difusión en un sólido semi-infinito, donde la concentración de las especies que difunden varía con la distancia  $x$ , tiempo  $t$ , y la difusividad  $D$ . Puesto que el modelo de Wagner está basado en la segunda ley de Fick, la solución a esta ley proporciona el valor de  $\gamma$ :

$$\frac{C_x C_o}{C_s C_o} = \operatorname{erf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{D_t}}\right) \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde;  $C_o$  es la concentración inicial,  $C_s$  es la concentración en la superficie,  $C_x$  es la concentración del gas en la distancia  $x$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión del oxígeno en el metal o aleación y  $x$  es la distancia.<sup>[9,10]</sup>

Si  $C_o$ ,  $C_s$  y  $D$  son conocidos,  $C_x$  debe ser función de  $\xi$

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{D_t}} \quad \text{Ec. (18)}$$

### 2.6.2 Modelo de oxidación de Rhines

El modelo propuesto por Rhines esta dirigido a la zona de oxidación interna en la aleación y su investigación está dividida en dos casos; el primero considera la formación de una zona interna de oxidación sin la presencia de la capa externa. El segundo caso examina la formación de la capa interna junto con el óxido externo. El cálculo para la rapidez de crecimiento del oxido interno como externo, fue desarrollado oxidando aleaciones de cobre y empleando las leyes de difusión de Fick.

El modelo de Rhines considera que el oxígeno esta disuelto en la superficie de la aleación y se difunde internamente con una rapidez que no se ve afectada por la presencia del segundo componente.

La teoría de Rhines menciona que la formación del óxido sucede por la contra difusión del oxígeno y por la difusión externa del segundo elemento presente en la aleación. Finalmente, para su modelo, Rhines consideró que los gradientes de concentración del oxígeno y el metal aleante en la subcapa eran lineales. Con estos argumentos Rhines desarrollo una serie de ecuaciones para la rapidez de crecimiento de la zona de oxidación interna y el óxido externo<sup>[23]</sup>.

El modelo es descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{X^2}{t} = \frac{2 * N_O^{(S)} D_O}{\alpha} \quad \text{Ec. (19)}$$

$$\frac{Y^2}{t} = \frac{2(C_1|C_2)D_{Me}}{\beta} \quad \text{Ec. (20)}$$

### 2.6.3 Modelo de oxidación de Plascencia

El modelo fue desarrollado a partir de un estudio realizado en varias aleaciones base Cobre las cuales fueron oxidadas en aire entre 700° y 1000 °C. El modelo se basa principalmente en la solubilidad que puede tener el oxígeno sobre el metal que se desea proteger de la oxidación. Para el desarrollo de este modelo se hicieron las siguientes consideraciones:

- La concentración de oxígeno en la aleación sin oxidar es cero.
- La formación de un óxido externo del metal base se califica despreciable.
- Los gradientes de concentración de oxígeno y cobre en la capa externa son considerados lineales.

La ecuación que describe la cinética de oxidación es:

$$\frac{r_1^2 r_2^2}{2} r_2^2 \ln \frac{r_1}{r_2} = 2 \frac{D_o O}{R_s Al} t \quad \text{Ec. (21)}$$

donde  $R_s$  es la relación estequiométrica O-Al,  $p_{cu}$  densidad del cobre ( $\text{g/cm}^3$ ), Al es la fracción masa de aluminio en la aleación, L longitud del cilindro (cm),  $r_1$  es el radio del cilindro (cm) y  $r_2$  es el radio de la aleación sin oxidar,  $D_o$  es el coeficiente de difusión de oxígeno en cobre ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y O fracción peso de oxígeno en cobre.<sup>[24,25]</sup>

#### 2.6.4 Comparación de los modelos

Los tres modelos coinciden en que la cinética de oxidación es parabólica y en conclusión los modelos son similares y esto se puede observar con mayor claridad en las ecuaciones que manejan cada uno. Una vez que se han presentado los modelos cinéticos que describen el mecanismo de oxidación en aleaciones, será conveniente realizar un análisis entre los modelos ya que aunque sabemos que el modelo desarrollado por Wagner es de gran importancia para el entendimiento de la oxidación en aleaciones, debemos también considerar que aplicar su modelo implica tener un sistema ideal es decir la capa de óxido formada debe ser compacta y continua, además de que solo debe tenerse un óxido simple. Primeramente, es de gran importancia mencionar que las ecuaciones que describen cada uno de los modelos, consideran la profundidad de la zona de oxidación interna en función del tiempo. En el caso del modelo de Wagner, se necesita realizar mediciones muy precisas de concentraciones en las diferentes especies que se difunden estas mediciones consideran la zona de oxidación interna, externa y la propia aleación. Wagner y Rhines desarrollaron modelos que solo pueden ser aplicados en superficies planas a comparación del modelo de propuesto que puede ser aplicado en superficies de diferente geometría. Una mas de las

ventajas que presenta el modelo de Plascencia, es que no se requieren mediciones precisas para la cuantificación de las concentraciones de oxígeno, ya que la cuantificación de oxígeno se realiza a través de la relación estequiométrica entre los metales presentes en la aleación y el oxígeno. El 53 modelo esta basado en la cantidad de oxígeno necesario para que el metal aleante se oxide y proteja al metal base. No obstante, el modelo de Plascencia solamente considera que la difusión va a ser por parte del oxígeno sin tomar en cuenta la difusión del catión. De los modelos presentados, el de Rhines es el más complicado, aunque al igual que Wagner, Rhines considera que la formación de la capa de óxido se debe a la rapidez de difusión tanto del oxígeno como del metal. Si bien a través de este trabajo se obtuvieron varios resultados experimentales, que al ser comparados con datos calculados fueron cercanamente parecidos, aunque también varios datos presentaron desviaciones de lo esperado esto podría deberse a que en sus ecuaciones se utilizaron datos imprecisos. Otro problema que se presenta al usar el modelo de Rhines es el hecho de que algunos parámetros deben ser determinados experimentalmente y estas mediciones deben ser muy precisas. En conclusión, Rhines en su modelo solo propuso valores que finalmente fueron comparados con los resultados experimentales obtenidos. Cada uno de los modelos presentados anteriormente, consideran y hacen uso de diferentes parámetros que son tomados en cuenta para su aplicación y, las ecuaciones matemáticas que representan cada modelo tiene diferentes complejidades, pero como ya se mencionó, en general son equivalentes, por lo tanto podemos concluir que la diferencia radica en los parámetros que deben cuantificarse para la aplicación de cada modelo.<sup>[26]</sup>

## **2.7 Clasificación de oxidación en aleaciones**

Dependiendo de las condiciones de reacción, la oxidación de aleaciones puede dividirse en dos tipos, la oxidación interna y la oxidación externa, siendo esta ultima la más común.

### **2.7.1 Oxidación interna y externa**

Es el proceso en el cual el oxígeno se difunde en la aleación causando la formación de una subcapa de óxido de uno o más de los elementos aleantes. Esto ocurre cuando en la

aleación el soluto es insuficiente para formar una capa externa en la superficie de la aleación como se muestra en la Figura 2.6

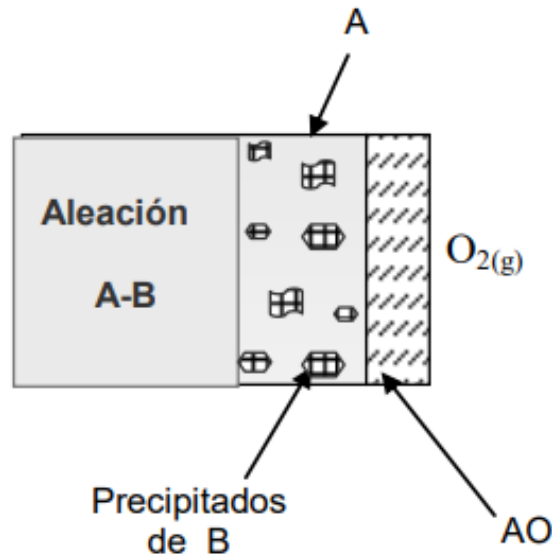


Figura 2.6 Representación esquemática de la zona de oxidación interna

Las condiciones necesarias para que la oxidación interna ocurra son:

- La  $\Delta G^\circ$  de formación para el óxido del soluto debe ser más negativo que  $\Delta G^\circ$  de formación del óxido del metal base.
- La  $\Delta G^\circ$  para la reacción  $B + \nu O = BO_\nu$  debe ser negativa, por lo tanto el metal base debe tener una solubilidad y difusividad de oxígeno suficiente para que establezca la actividad requerida de oxígeno disuelto para el avance de la reacción.
- La concentración de soluto en la aleación debe ser menor que la requerida para la transición de oxidación interna a externa.

Cuando el oxígeno se difunde en la aleación, la oxidación interna es termodinámicamente favorable solo si el producto de solubilidad entre el oxígeno y el elemento aleante es excedido. Para la oxidación interna sin la formación de la capa externa, la presión de oxígeno en el ambiente debe ser mayor que la requerida para oxidar el elemento aleante pero a la vez debe ser menor que la requerida para oxidar el metal solvente. Figura 2.6.

Para la reacción de oxidación interna del elemento B en la aleación AB se tiene:



Entonces la condición necesaria en la cual exclusivamente se tiene la oxidación interna esta representada por la ecuación (24).

$$P_{O_2} \rightarrow \left( \frac{\alpha_{BO_\nu}}{\alpha_B} \right)^{\frac{2}{\nu}} \exp \left[ 2 \frac{(\Delta G^\circ B)}{\nu RT} \right] \quad \text{Ec. (24)}$$

Si en la aleación se tuviera una alta concentración de soluto y/o una mayor difusión de este, el soluto puede difundirse rápidamente hasta alcanzar la interfase gas-oxido para ahí reaccionar con el oxígeno del ambiente y formar una nueva capa de óxido, conocida como oxidación externa figura 2.7



Figura 2.7 Representación de la zona de oxidación externa

Si en una aleación binaria A-B los componentes solo pudieran formar los óxidos AO y BO, respectivamente, la composición de la capa externa se modificará con la composición de la aleación. Durante la etapa inicial de la oxidación, se puede suponer que: a. concentraciones cercanas a A puro, AO es producido casi exclusivamente como capa externa. b. concentraciones de B suficientemente altas, la capa externa está compuesta exclusivamente por BO. c. concentraciones cercanas entre A y B, la capa



externa del óxido puede estar formada por AO y BO. Además de la concentración del elemento aleante que difunde hacia la superficie de la aleación en un determinado tiempo, el grado de oxidación interna dependerá también del flujo de oxígeno en la aleación y este flujo de oxígeno a su vez depende de la rapidez de difusión y solubilidad que presente el oxígeno en la aleación. <sup>[11]</sup>

## Referencias

- [1]. J. Tristancho, J. Chacón, D. Peña, C. Gaona, J. Gonzalez, A. Martinez, F. Almeraya. "Hot corrosion behavior of NiCrFeNbMoTiAl coating in molten salts at 700°C by electrochemical techniques", *International Journal of Electrochemical Science*; 16, 432 – 441, 2011.
- [2]. O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock "Metallurgical Thermochemistry". 4th. ed Pergamon Press (1967)
- [3]. P. Kofstad. "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides". Wiley-Interscience (1972).
- [4]. Earl A. Gulbransen and Sven A. Jansson, *Oxidation of metals and alloys*, American Society for metals, 1971.
- [5]. Kofstad P, *High Temperature Corrosion*, Elsevier, Amsterdam, NL, 1988.
- [6]. I.G. Wright, "Oxidation of Iron- Nickel and Cobalt-Base Alloys" MCIC Report 72-07, June (1972)
- [7]. Stratmann Martin, Frankel S. Gerald, *Corrosion and Oxide Films. Encyclopedia of Electrochemistry. Vol 4. Wiley –VCH.*
- [8]. G.R. Walwork and A.Z. Hed : "Some limiting Factors in the Use os Alloys at High Temperatures". *Ox. of Met.*, vol. 3, No.2, 1971.
- [9]. Earl A. Gulbransen and Sven A. Jansson, *Oxidation of metals and alloys*, American Society for metals, 1971.
- [10]. Plascencia, G., Utigard, T.: "High temperature oxidation mechanism of dilute copper aluminium alloys". *Corr. Sci.*, 47 (5), pp 1149-1163, 2005.
- [11]. J. Roth, L. Kosec, I. Anzel: "Internal Oxidation of a Ag-1.3 at% Se Alloy. Part II: Kinetics of Internal Oxidation. *Ox. Met.*, vol. 62, Nos. 314, October 2004.
- [12]. J. Romanski, *Corr. Sci.* 8, 89, (1968).
- [13]. C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, 63, 772, (1959).
- [14]. I.G. Wright, "Oxidation of Iron- Nickel and Cobalt-Base Alloys" MCIC Report 72-07, June (1972)
- [15]. Alberto Martínez Villafañe "Contenido Optimo de Aluminio en la Resistencia a la Oxidación en Alta Temperatura de Aleaciones Hierro-Cromo" Tesis Profesional, Mayo (1978).

- [16]. J. Moreau and J. Benard, *J. Chem. Phys.*, 53, 787, (1956).
- [17]. D.P. Whittle, Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Stott and B.D. Bastow., *Phil. Mag.* A46, 931, (1982).
- [18]. R.A. Rapp, *Corrosion* 21, 382, (1965).
- [19]. J.L. Meijering, *Advances in Materials Research*, Ed. H. Herman, Vol. 5, Wiley-Interscience, New York (1971).
- [20]. F.N. Rhines, *Trans. AIME* 137, 246, (1940).
- [21]. F.N. Rhines, W.A. Johnson and W.A. Anderson, *Trans. AIME* 147, 205, (1942).
- [22]. J.L. Meijering, and M.J. Druyvesteyn, *Philips Res. Rep.* 2, 81, (1947).
- [23]. F. Maak, *Z. Metallkunde* 52, 545, (1961).
- [24]. F.H. Stott, G.C. Wood, D.P. Whittle, B.D. Bastow, Y. Shida and A. Martinez-Villafañe, *Solid State Ionics* 12, 365, (1984).
- [25]. F.H. Stott, A. Martinez-Villafañe and G.C. Wood, *Proc, Int. Congress on Metallic Corrosion* 3, 317, (1984).
- [26]. Martinez-Villafañe, Ph. D. Thesis, University of Manchester (1983).

# CAPITULO 3

## TRATAMIENTOS

## SUPERFICIALES

### 3.1 Introducción

Existen numerosas industrias que operan con materiales metálicos susceptibles de ser atacados o deteriorados por agentes agresivos, bien en condiciones de presión y temperatura ambiente, o bien en condiciones de temperatura y/o presiones elevadas. El coste asociado a la rehabilitación de estas estructuras, así como el mantenimiento global sostenible son los que fuerzan a estas industrias a invertir en el desarrollo de materiales y sistemas de protección que minimicen este costo.<sup>[1]</sup>

Los recubrimientos protectores juegan un papel importante en todos estos aspectos pues permiten una optimización de todos los requisitos para mejorar en muchos casos las propiedades del material metálico y con ello mejorar la productividad. Informaciones recientes indican que sólo en USA la corrosión representa un coste por encima de los 300 billones de dólares por año.<sup>[2]</sup> Se estima que el 40% de la producción americana de acero se destina al reemplazo de piezas deterioradas en las diferentes industrias. Aunque los problemas de corrosión no se pueden remediar de forma generalizada los costes que representan podrían reducirse hasta en un 30% con el desarrollo de nuevas formas de prevención y protección.

#### 3.1.1 Degradación de materiales.

La degradación de los materiales constituyentes de los sistemas para las diferentes industrias, representa un importante papel en el costo de las mismas. La degradación puede estar asociada a la rotura de los componentes, a la corrosión producida por los agentes agresivos presentes en el medio, o a la pérdida de propiedades mecánicas.<sup>[3]</sup>

En la mayoría de los casos este fallo está directamente relacionado con la degradación de las superficies de los componentes y por lo tanto, la aplicación de recubrimientos protectores resulta altamente beneficiosa para aumentar la rentabilidad y eficacia de las diversas industrias y sus aplicaciones concretas.<sup>[4, 5, 6]</sup> La conductividad térmica de los productos de corrosión es más baja que la del propio metal estructural y en aquellos casos en los que las condiciones de operación llevan asociadas flujos térmicos, pueden inducir la acumulación de estos productos de corrosión en determinadas zonas, en función de la distribución de temperaturas que se dé en cada caso concreto. En el caso de crecimiento de óxidos en el interior de las tuberías de los intercambiadores de calor, los óxidos provocan un aumento de la resistencia térmica del metal sobre el que se forman, con la subsiguiente degradación del mismo al producirse aumentos locales de la temperatura. Por lo que aquellos materiales que operan a temperaturas elevadas deben protegerse para alargar su durabilidad en servicio.

### **3.1.2 Durabilidad.**

La durabilidad de un material la mayoría de los sistemas de ingeniería, está determinada por la degradación que experimentan las estructuras metálicas que los conforman, claro está que esta degradación es se incrementa cuanto mayores sean las características agresivas del medio de trabajo, y por supuesto, cuanto mayor sea la temperatura de operación. En la mayoría de los casos es de nuevo, el deterioro superficial el que determina la vida útil de los materiales:

- a) Pérdida de la sección de carga como consecuencia de un ataque corrosivo (pistones y cojinetes de motores).
- b) Pérdida de las propiedades mecánico-químicas superficiales por disminución en la concentración de algún elemento aleante.
- c) Fractura de los componentes por fatiga a causa de la aparición de picaduras superficiales (alabes de turbinas aeronáuticas).
- d) Corrosión catastrófica por la acción de reactivos de alta agresividad (oxidación en intercambiadores de calor).
- e) Erosión por partículas (turbinas de vapor).

La vida útil de un material es función directa de la degradación que experimente en su puesta en servicio y de las diferentes condiciones de trabajo que promuevan alguno de los diferentes tipos de ataque posibles. Es cierto que es difícil separar unos ataques de otros pues realmente en la práctica no se produce exclusivamente uno de ellos, sino que es frecuente que se produzcan de forma simultánea:

- a) Aparición de picaduras junto con pérdida de resistencia mecánica y fluencia, por partículas existentes en el medio, puede provocar el fallo por fatiga del material.
- b) La pérdida de sección como resultado de la corrosión y erosión produciría un aumento de tensiones por sección que desencadenaría un “*creep corrosión*”.
- c) La pérdida de elementos de aleación junto con la acción de agentes agresivos a elevada temperatura produciría un fallo catastrófico del material.
- d) La propia degradación de la superficie, así como el desprendimiento de partículas erosivas con carácter oxidante en las turbinas deteriora al material rápidamente.

Por lo tanto, todas aquellas investigaciones encaminadas a ampliar la vida útil de un material tienen plena justificación, y los empeños para conseguirlo conllevan una mejora general de la economía. Una importante vía de investigación es la que se orienta hacia el desarrollo y estudio de recubrimientos protectores que permitan aumentar el tiempo de uso de los diferentes materiales.

### **3.1.3 Función de los recubrimientos.**

Los recubrimientos protectores son candidatos idóneos para controlar el ataque y deterioro superficial en el caso de materiales estructurales. En la mayoría de los casos la selección del material adecuado para cada aplicación concreta en servicio es primordial para el buen funcionamiento de cualquier sistema, e importante para mejorar la durabilidad de los componentes. Si a su vez, este material es debidamente protegido superficialmente, la durabilidad del material se incrementa.

La evolución y estudio de nuevos materiales permite mejorar en la manera de utilizarlos y un mejor rendimiento. Esta mejora esta asociada en algunos casos a un importante aumento en el costo de cualquier proceso industrial que, en la mayoría de los

casos, no resulta rentable. Es decir, debe llegarse a un compromiso entre costo y vida útil del material.

Como la mayoría de los procesos de degradación tienen lugar a nivel superficial, una buena alternativa sería la aplicación de un recubrimiento protector sobre la superficie que en ningún caso debe afectar a las propiedades mecánico-químicas del metal base.<sup>[7, 8]</sup>

Según los requerimientos de cada caso, se pueden desarrollar capas protectoras de elevada resistencia mecánica (casos en los que la fricción y desgaste son importantes), o capas protectoras de elevada resistencia química (casos en los que la corrosión es importante por las condiciones del medio).

Además de esta diferencia en el tipo de protección que un recubrimiento debe ofrecer en cada caso, tienen que cumplirse una serie de requisitos que permitan al recubrimiento dar la mayor capacidad protectora:

1. Un recubrimiento debe tener una buena adhesión con la matriz metálica en todo el rango de las condiciones de operación. Sobre todo deben considerarse los cambios de temperatura que puedan ocurrir, pues éstos, pueden provocar desprendimientos de los recubrimientos al generar diferencias de tensión entre substrato y capa protectora. A esto se le une la diferencia de espesores que ambos exhiben que puede también afectar a la adherencia.
2. Un recubrimiento no sólo debe ser resistente en las condiciones para las cuales ha sido desarrollado, pues pueden producirse situaciones puntuales extremas durante la operación con las que se tiene que contar a la hora de plantear el diseño del mismo.
3. Las condiciones que se empleen para realizar el recubrimiento protector deben ser consistentes con el propio sistema que se va a proteger, con su naturaleza y sus características.
4. El método que se elija para realizar el recubrimiento no debe afectar al material base en ningún caso, sobre todo debe, controlarse la temperatura de operación en aquellas condiciones en las que el propio material base es susceptible a las fluctuaciones térmicas.

5. Las condiciones de difusión que se produzcan en el proceso de generación de la capa protectora tienen que controlarse, pues la difusión de ciertas especies puede ser contraproducente.
6. Un recubrimiento no debe inducir una fractura en el sustrato, es decir no debe provocar grietas que se propaguen hacia el interior del material base.
7. Las propiedades en la interfase metal-recubrimiento son muy sensibles a la presencia de cualquier impureza. Así mismo debe evitarse cualquier tipo de segregación de elementos que varíe puntualmente la naturaleza química, tanto del sustrato como del recubrimiento.
8. La conformación y apariencia del recubrimiento debe ser lo más compacta y homogénea posible para producir la máxima protección. Así, la continuidad del mismo debe ser perfecta, de tal modo que sea capaz de recubrir todas y cada una de las superficies visibles del material base.

#### **3.1.4 Tipos de recubrimientos.**

La protección de materiales estructurales se basa, en la mayoría de los casos, en la formación de una película de óxido en la superficie metálica por interacción con el medio, de elevada densidad y buena adhesión al sustrato. Esta capa protectora debe actuar de barrera de difusión de agentes agresivos externos como oxígeno, nitrógeno o sulfuro hacia el sustrato.

En la práctica el Al, Cr y Si son los elementos principales que se emplean para generar películas de óxidos con carácter protector. Estas películas son capaces de proteger el sustrato y evitar su deterioro a elevada temperatura. Los materiales resistentes a la oxidación a alta temperatura, en la casi totalidad de los casos, son los que se basan en la generación de una densa capa de cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entre la interfase material-medio agresivo, por lo tanto el recubrimiento que debe realizarse sobre el sustrato debe contener una elevada cantidad de cromo y/o aluminio que pueda reaccionar con el ambiente y así generar el óxido de cromo y/o la alúmina protectora. Un caso típico es el de una capa protectora de Al sobre el metal directamente, el Al tiene el inconveniente de tener un punto de fusión bastante bajo.



Un método generalizado de realizar recubrimientos de Al es mediante el uso de la “*pack cementation*” (cementación en paquete), en la que se emplea aluminio o aleación de aluminio en forma de polvo, junto con un activador adecuado (generalmente haluro)<sup>9</sup>. El aluminio se transfiere hasta la superficie del sustrato en fase de vapor donde se disocia y difunde hacia el interior del material base. Este proceso es también conocido como aluminizado, y en general al verse implicadas especies en fase gaseosa en el proceso, se le denomina “*Chemical Vapor Deposition*” (CVD). Cuando se emplea la cementación en paquete debe tenerse en cuenta que tanto las temperaturas empleadas, como la química que provoca el proceso, pueden afectar en parte, a la naturaleza del material base, con lo que en ocasiones sus propiedades superficiales se ven afectadas. Por esta razón cada vez se tiende más al empleo de otros procesos de CVD, con diferentes activadores y distintos mecanismos de reacción que permiten el mejor control de las condiciones.

Por otro lado, la generación de capas resistentes a la corrosión de aluminuros de hierro hace que este elemento sea el más ampliamente empleado. En concreto el compuesto intermetálico  $\text{Fe}_3\text{Al}$  presenta una resistencia excepcional al ataque a alta temperatura en medios sulfurados.<sup>[10]</sup> Las capas protectoras basadas en este material pueden reducir la corrosión y ampliar la vida de muchos componentes encontrados en turbinas y plantas de generación de energía industriales. Aunque el Al es el elemento habitualmente empleado para realizar recubrimientos para elevada temperatura, en ocasiones, se emplean otro tipo de elementos para generar la capa protectora. Tal es el caso del Cr, que genera capas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que aunque posee un carácter protector inferior al que proporciona la alúmina, éste es bastante aceptable. Los recubrimientos de Cr pueden también realizarse mediante un proceso de CVD o mediante cementación en paquete.

Actualmente se han desarrollado nuevos tipos de recubrimientos de alta protección que implican especies más selectivas como los recubrimientos de Pt-Al sobre componentes de turbinas que proporcionan excelentes resultados.<sup>[11]</sup>

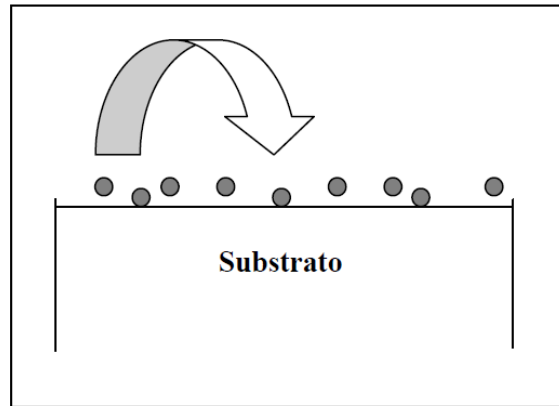


Figura 3.1.- Esquema representativo de la implantación de iones sobre un sustrato.

Otra alternativa para la realización de recubrimientos, aunque menos frecuente por su elevado coste, es el PVD (*Physical Vapor Deposition*). En todos los casos de aplicación de recubrimientos, debe realizarse posteriormente un tratamiento de optimización del mismo, ya sea térmico, de acabado, etc. Cuando se quieren conseguir recubrimientos de composición variable pueden emplearse diferentes técnicas de depósito para distintas sustancias. De este modo se pueden conseguir sistemas de multicapa en los que las propiedades mecánico-químicas van variando progresivamente a lo largo del recubrimiento, estos son los comúnmente llamados "Materiales funcionalmente gradados" (FGM).

### **3.1.5 Otros tipos de modificación superficial.**

Existen otros procedimientos para realizar modificaciones superficiales que proporcionan al material propiedades específicas, por ejemplo pueden modificarse substancialmente propiedades ópticas, térmicas o eléctricas de un determinado material mediante el tratamiento superficial adecuado. De todos, ellos la implantación iónica es la más extendida. La técnica de implantación iónica se basa en ionizar elementos en un cátodo y aplicar una diferencia de potencial para dirigir los iones creados hacia el ánodo o sustrato donde se desea implantar, bajo condiciones de vacío de unos  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  Torr.

Previamente, los iones deben pasar por un analizador de masas para conseguir que sólo las especies iónicas deseadas bombardeen la superficie del sustrato de interés. Los

problemas típicos que se resuelven por implantación iónica son los de desgaste, desgaste abrasivo no muy severo, fricción y determinados tipos de corrosión u oxidación. La mayor parte de los materiales así tratados son aceros, aunque las aleaciones de Aluminio o de Titanio pueden igualmente modificar su superficie, siendo muy interesantes también los resultados sobre metal duro y las capas de Cromo o recubrimientos de TiN. Hay también una serie de aplicaciones en desarrollo sobre otros materiales no metálicos como vidrio, cerámicas y polímeros. Las ventajas que posee esta técnica son<sup>[12]</sup>:

1. Consigue aumentos de vida útil de hasta cinco o diez veces mayores (según la aplicación) para un gran número de piezas y componentes críticos de los más variados procesos industriales.
2. No produce cambio alguno de dimensiones (no es un recubrimiento, sino un tratamiento en profundidad).
3. No produce cambio alguno en el acabado superficial (respeta los pulidos o las texturas iniciales).
4. Hay una transición gradual entre zona tratada y substrato de tal modo que la parte tratada no puede desprenderse.
5. Se aplica a baja temperatura (por debajo de 150°C), de manera que no produce deformaciones, revenidos, etc.
6. Puede aplicarse sobre otros tratamientos (nitruración, Cromo duro, TiN) multiplicando sus efectos.
7. Puede limitarse selectivamente a las partes de las piezas que se desean proteger, enmascarando fácilmente el resto.
8. Es muy versátil dado el gran número de posibles combinaciones de iones que pueden introducirse; y los parámetros del proceso son fácilmente controlables.

Con estas ventajas, resulta evidente que se podrían diseñar aleaciones “a medida”, pero con esta técnica también existen limitaciones prácticas, por ejemplo:

1. La poca profundidad de los iones implantados hace que la técnica sea por sí misma inútil en aplicaciones ingenieriles, sin embargo, hay diversas situaciones, como por ejemplo, los procesos tribológicos, térmicos y electroquímicos en los que el efecto de

la implantación permanece más allá que el rango inicial de implantación (profundidad que alcanzan los iones implantados).

2. El coste de la implantación iónica sigue siendo hoy en día relativamente alto en comparación con otras técnicas, por lo que sigue estando limitada a pocas aplicaciones metalúrgicas industriales.
3. No se conocen realmente los mecanismos exactos que producen estos efectos beneficiosos ya que hay diversidad de opiniones entre los distintos grupos de investigación.

### **3.1.6 Ejemplos de daños en las superficies.**

A continuación se recogen algunos casos típicos en los que se produce deterioro superficial por diferentes circunstancias:

- a. Tubos de sistemas de intercambiadores de calor: corrosión en zonas que soportan mayor temperatura, acentuada en presencia de sales fundidas.
- b. Colectores de gas o calderas: Corrosión acentuada por la presencia de gases oxidantes y sulfurantes.
- c. Turbinas de gas: Corrosión generalmente asociada a la presencia de depósitos de sales alcalinas. Existen dos tipos de corrosión, Tipo I a temperaturas altas y Tipo II a temperaturas intermedias.
- d. Tubos de conducción y válvulas de sistemas de calefacción
- e. Turbinas de vapor: Corrosión por picaduras.
- f. Generadores: Corrosión acuosa.
- g. Plantas nucleares: Corrosión baja tensión.
- h. Calderas de vapor: Corrosión por erosión cuando se forman partículas de óxido que pueden ser arrastradas a través del sistema.
- i. Lechos fluidizados de combustión: oxidación-erosión.

Desde el punto de vista tecnológico e industrial resulta interesante la aplicación de capas protectoras que alarguen la vida útil del material en su puesta en servicio. La protección

mediante aplicación de recubrimientos protectores esta plenamente justificada desde el punto de vista de la corrosión a alta temperatura. La elección del tipo de recubrimiento se deberá realizar atendiendo a una serie de premisas iniciales, dependiendo en cada caso del tipo de protección que se requiera, especialmente considerando la temperatura de operación y la agresividad del ambiente de operación.

El estudio del material sobre el que se quiere realizar el recubrimiento de protección es también indispensable para la obtención de rendimientos adecuados. Así mismo, la técnica que se emplee en la aplicación del recubrimiento, debe estudiarse atendiendo fundamentalmente a la posibilidad de desarrollo y la optimización económica del mismo. Para realizar una correcta protección en aquellos materiales que operan a alta temperatura debe realizarse el estudio de los fenómenos de corrosión que se producen cuando las temperaturas de operación son elevadas, además es importante analizar cuáles son los ambientes corrosivos que se generan a estas temperaturas y cuáles son las influencias que éstos ejercen sobre los materiales en su puesta en servicio

### **3.2 Recubrimientos protectores para alta temperatura**

Son muchas las estructuras y los componentes (turbinas de gas y sus componentes, incineradoras, intercambiadores de calor, etc.) que hoy en día operan a elevada temperatura, por lo que la mejora en el diseño tecnológico de las mismas, así como el desarrollo de recubrimientos protectores que permitan el funcionamiento correcto a las temperaturas de trabajo, son las actuales tendencias en el estudio de la ingeniería de materiales. Además la elección del material correcto y en su caso, el tipo de capa protectora, permitirá un aumento en la temperatura de operación de estas estructuras, lo que lleva asociado un mayor rendimiento energético de las mismas. En principio el empleo de superaleaciones y materiales de alta resistencia aseguran la durabilidad de las estructuras que operan a temperaturas altas, pero cada vez es más usual materiales de menor costo protegido por películas que alarguen la vida útil del mismo. A lo largo de la evolución tecnológica, la naturaleza de los recubrimientos ha ido cambiando progresivamente, desde simples aluminizados, con la incorporación de elementos estabilizantes como el Si, Cr o Pt, pasando por los recubrimientos tipo “overlay” de aleaciones como MCrAlY; hasta las barreras

térmicas de material cerámico que recientemente se están desarrollando. El tratamiento de las diferentes capas de protección lleva asociado el estudio tanto del comportamiento de las mismas frente a la oxidación como los mecanismos que tiene lugar en la corrosión a alta temperatura.

Además deben tenerse en cuenta los fenómenos de adherencia, continuidad y propiedades mecánicas que debe presentar la película protectora.

### **3.2.1. Evolución Histórica<sup>[13]</sup>**

#### **3.2.1.1 Recubrimientos de difusión.**

La primera publicación que describe el aluminizado por cementación en paquete (“pack cementation”) es de 1911<sup>[14]</sup> y poco después, en 1914, esta práctica se generalizó en multitud de laboratorios<sup>[15]</sup>, en donde los metales se recubrían por inmersión en una mezcla de polvo de aluminio, cloruro amónico y grafito que se calentaba a 450°C durante 2h. Más tarde se patentó un sistema en el que se empleaba alúmina como elemento inerte de relleno.<sup>[16]</sup> En este caso se mezclaba con cloruro y aluminio en polvo para recubrir al metal y hacerlo “inoxidable”. Pronto se generalizó el empleo de este sistema de protección a todas las industrias, por ejemplo en el recubrimiento de cintas y alambres de hierro que formaban parte de los elementos de calefacción y en el recubrimiento de los tubos de cobre que constituyen las plantas de generación de vapor.

En 1915<sup>[17]</sup> Ruder amplió el uso de los procesos de aluminizado y los extendió a los hornos de acero y a las pantallas de combustión de níquel. Este es el comienzo del desarrollo de las técnicas de prevención contra la oxidación de los metales por formación de películas protectoras superficiales de alúmina. En 1923 Kelley<sup>[18]</sup> amplió el empleo de la cementación en paquete para realizar recubrimientos de cromo sobre aceros, siendo una de las primeras aplicaciones tecnológicas la de recubrir los contenedores de turbinas de gas. Por otro lado, en el año 1942, Amselm Franz<sup>[19]</sup> realizó aluminizados sobre aceros de baja aleación empleados en hornos de combustión y en álabes del motor Jumo-004 de este mismo material para evitar la adición de pequeñas cantidades de Cr y Ni en los aceros de alta aleación.

Después de la segunda guerra mundial<sup>[20]</sup> se desarrollaron los procesos de cementación en paquete para realizar aluminizados en aleaciones base cobalto que se empleaban para la elaboración de los anillos de las turbinas. Los primeros aluminizados sobre álabes de turbina de aleaciones base Ni se llevó a cabo en 1952 por Allison y Curtis.<sup>[21]</sup> Posteriormente Whitney mediante un proceso de inmersión en caliente desarrolló el proceso de aluminizado de los álabes de aleación base Ni mediante una pasta<sup>[22]</sup> (*slurryfusion*).

Más adelante, en 1953, Gibson<sup>[23]</sup> patentó el proceso de aluminizado y cromado mediante el uso de pinturas de aluminio con un posterior tratamiento térmico que confería al recubrimiento propiedades protectoras de resistencia frente a la oxidación. Hasta 1970 la cementación en paquete era el proceso que se empleaba de forma generalizada para realizar los recubrimientos de los álabes y anillos de las turbinas, a partir de este momento se comenzaron a desarrollar nuevas técnicas para realizar recubrimientos como la CVD.<sup>[24]</sup> También se generalizó el empleo del aluminizado por slurry para recubrir el interior de los tubos de las conducciones de calefacción, incluso se realizaron aluminizados en fase gas o empleando sistemas de vacío.<sup>[25, 26]</sup>

El cromado de las turbinas de gas aeronáuticas se comenzó a realizar en la década de los 60 en Europa.<sup>[27]</sup> Después de comprobar el buen resultado de este tipo de recubrimientos se realizaron recubrimientos mixtos de cromados seguidos de aluminizados para aplicaciones aeronáuticas. A partir de la década de los 70 el desarrollo de los recubrimientos de difusión incluye variantes en las que se añaden elementos que mejoran la calidad y el comportamiento de las capas protectoras como Cr<sup>[28]</sup>, Si<sup>[29]</sup> y Pt.<sup>[30]</sup> En los años 90 los aluminizados han sido reconocidos como base de unión para diferentes tipos de barreras térmicas.<sup>[31]</sup> Incluso en el ámbito comercial se han desarrollado recubrimientos más sofisticados (Al-Pt o MCrAlYs) sobre todo para la industria aeronáutica que justifica la inversión en la mejora de los recubrimientos protectores. Se estima que más del 80% de los recubrimientos que se realizan sobre elementos de aviación se realizan actualmente mediante procesos de cementación en paquete, ya sea aluminizado o cromado. La incorporación de los llamados elementos activos en las capas de difusión de aluminio posibilita la adherencia de la capa protectora de alúmina, no obstante esta opción está aún en fase de desarrollo.<sup>[32, 33]</sup>

### 3.2.1.2 Recubrimientos tipo “*Overlay*”

Bajo este epígrafe se incluyen aquellos tratamientos que conducen a la aplicación de una capa sobre la superficie de un sustrato que mantiene una estructura física y química independiente con el mismo, donde normalmente hay una etapa de difusión para mejorar el enlace entre el recubrimiento y la pieza a tratar. Las técnicas más comúnmente empleadas en la obtención de este tipo de recubrimientos son la proyección térmica y las técnicas en fase vapor, a saber, el depósito físico en fase vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD) y el depósito químico en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD).

Pratt y Whitney<sup>[34]</sup> iniciaron un programa al final de la década de los 60 para desarrollar recubrimientos con composiciones independientes y diferenciadas del sustrato, y con capacidad para cubrir las necesidades en las aplicaciones tecnológicas del momento.

Las investigaciones sobre el efecto de elementos reactivos para favorecer la adherencia de los óxidos protectores permiten la ampliación del proceso a nuevas composiciones en los recubrimientos. En 1937 Griffiths y Pfeil<sup>[35]</sup> patentaron el empleo de elementos reactivos como cerio para favorecer la resistencia de las aleaciones a ciclos térmicos.

En 1964 se desarrolló por primera vez la aleación Fe-25%Cr-4%Al-1%Y para aplicaciones en programas nucleares<sup>[36]</sup>, demostrándose la buena adherencia que presentaba la capa de alúmina en ensayos de oxidación cíclica. También se realizó un intento de recubrir superaleaciones base Ni con este tipo de material FeCrAlY mediante técnicas de depósito físico en fase de vapor<sup>[37]</sup>, observándose en este caso la falta de aplicabilidad a altas temperaturas por formarse una fase entre el Ni del sustrato y el Al del recubrimiento para formar NiAl. Posteriormente se investigó el comportamiento de las aleaciones CoCrAlY<sup>[38]</sup> en los recubrimientos protectores dando buenos resultados frente a la oxidación y corrosión en caliente, pero teniendo problemas en el comportamiento mecánico ya que presentaba baja ductilidad. Para tratar de solventar este problema se adicionó Ni a la aleación para desarrollar un nuevo tipo de materiales<sup>[39]</sup>, NiCoCrAlY que presentaba buen comportamiento frente a la corrosión en caliente junto con una elevada ductilidad. Las investigaciones prosiguieron con la adición de nuevos elementos reactivos como Si, Hf, Ta, Ti, Zr, etc<sup>[40]</sup>, mejorando en cada



caso la calidad de la aleación y ampliando el uso de la misma como protector de estructuras aeronáuticas.

### 3.2.1.3 Barreras Térmicas (TBCs).

Los recubrimientos de barrera térmica (*Thermal Barrier Coatings, TBC*) se aplican principalmente en los componentes metálicos que operan a elevada temperatura en las turbinas de gas industriales. Estas barreras térmicas son estructuras de recubrimiento que se aplican a diversas aleaciones para controlar los flujos de calor entre el ambiente y la matriz metálica, para disminuir la temperatura del sustrato o para ayudar a controlar puntos locales calientes, por lo que las aleaciones pueden emplearse a una temperatura más elevada sin experimentar roturas o desprendimientos de la capa de óxido protectora. Generalmente, en los motores de propulsión se emplea la proyección térmica por plasma para aumentar la resistencia al desgaste, al calor y de este modo aumentar la vida en servicio de los componentes tratados.<sup>[41]</sup> Asimismo, en algunos casos, se reduce la emisión de gases contaminantes. Una barrera térmica es un recubrimiento formado por varias capas: una capa externa cerámica (“*topcoat*”, *T*) que actúa de aislante térmico y una capa interna metálica que sirve de unión (“*bond coat*”, *BC*) entre el cerámico y el sustrato, proporcionando así una buena resistencia a la corrosión<sup>42</sup>.

El recubrimiento de barreras térmicas es un sistema de varias capas en las que cada una desempeña un papel particular:

- Una capa cerámica de 0,25 a 2,5 mm de espesor que disminuye la conductividad térmica, que suele ser de zirconia estabilizada con itria ( $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ ).
- Un recubrimiento de enlace resistente a la oxidación y con buenas propiedades mecánicas de unos 0,1-0,4 mm, normalmente de composición  $MCrAlY$  ( $M = Co, Ni$ ) o de intermetálico de  $PtAl$  o de las denominadas barreras de difusión ( $Al-O-N$ ,  $Si-Al-O-N$ ,  $Ti-Al-O-N$ ).

Las primeras barreras térmicas que se desarrollaron fueron con fines militares en 1970, donde se aplicó una capa de  $MgO-ZrO_2$  sobre otra de  $NiCr$  mediante spray de plasma. Con ello se consiguió mejorar considerablemente la fatiga térmica que experimentaba el

material<sup>43</sup>. En los años 70 se iniciaron numerosos programas para resolver los problemas de falta de adherencia y desprendimiento que presentaban las barreras térmicas cuando operaba a baja temperatura y en ciclos térmicos<sup>[44]</sup>. En la actualidad se han desarrollado barreras térmicas de NiCoCrAlY<sup>43</sup>, recubrimientos de difusión de aluminio modificado con platino (proceso generalizado en la actualidad).<sup>[34]</sup>

Considerando que estos recubrimientos pueden realizarse a temperaturas muy bajas obteniéndose resultados muy satisfactorios en ensayos de oxidación cíclica, esta es una técnica que debe tenerse en cuenta para el desarrollo y perfeccionamiento de los materiales. En la figura 1.2 se muestra un ejemplo esquemático de un sistema TBC. La función del M-Cr es aislar el substrato metálico de la alta temperatura presente en la superficie. El óxido de zirconio es el cerámico que se emplea con mayor frecuencia, debido su baja conductividad térmica. La baja conductividad permite crear un gradiente de temperaturas significativo y el alto coeficiente de expansión térmica permite aliviar las fuerzas de tensión y compresión que aparecen entre el substrato y el cerámico.<sup>[45]</sup>

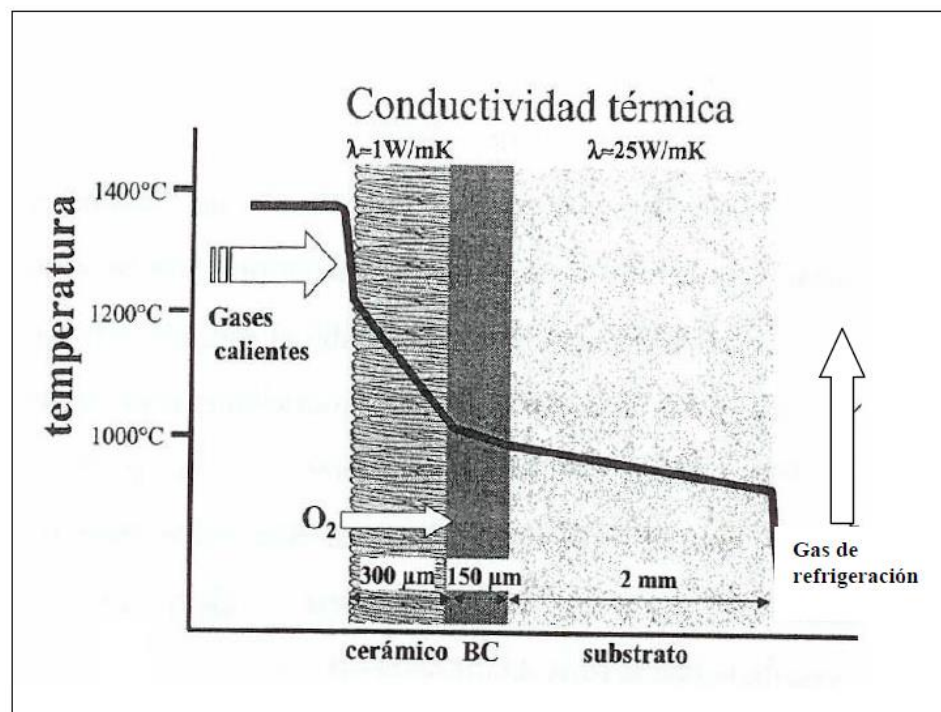


Figura 3.2. - Esquema de un sistema TCB. Con detalle del gradiente de temperaturas.

Debido a la diferencia físico-química existente entre el material cerámico y las superaleaciones que forman el sustrato se requiere el depósito de una capa intermedia (BC) entre ambos. Además esta capa de unión presenta un grado de protección frente a la corrosión. Recientemente se están desarrollando los recubrimientos denominados *funcionalmente gradados (functionally graded materials)* en el que la composición va variando gradualmente a lo largo del material.<sup>[46]</sup>

La aplicación de las barreras térmicas se realiza por dos métodos: spray de plasma (APS) o depósito físico en fase de vapor (PVD). Cada uno de estos métodos posee una serie de ventajas sobre el otro. El alto grado de porosidad que se obtiene en los recubrimientos depositados por plasma es positivo para el aislamiento térmico pero resulta negativo para la protección contra la corrosión. La superficie lisa y compacta obtenida mediante el depósito físico proporciona una terminación de la pieza extraordinaria.<sup>[47]</sup>

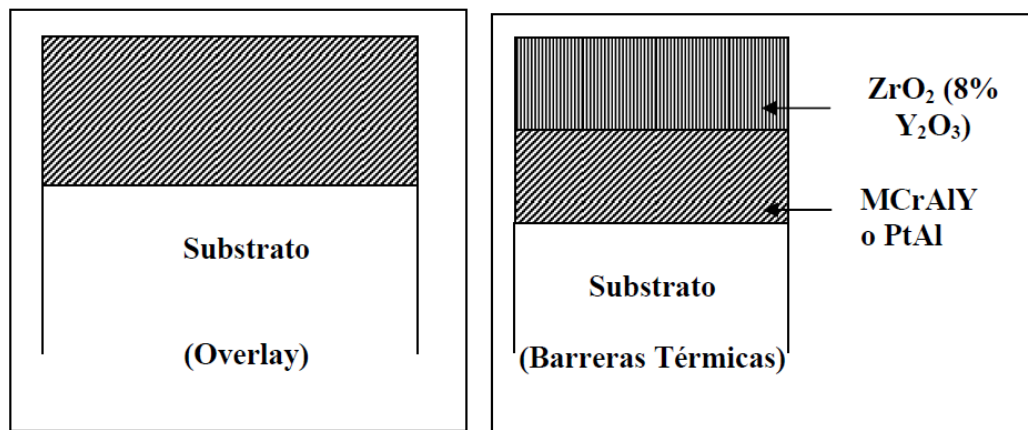


Figura 3.3 Esquema representativo de recubrimientos protectores “overlay” y barreras térmicas.

### 3.2.2 Capas de óxido protectoras en aceros inoxidable.

Un requerimiento importante que deben cumplir los materiales metálicos a elevadas temperaturas es que posean elevada resistencia a la oxidación a alta temperatura. Este hecho se manifiesta por la formación de capas de óxidos protectoras sobre la superficie del material metálico. Estas capas de óxidos actúan protegiendo la propia superficie pues actúan como barreras de difusión entre el medio agresivo y el propio material.

Los metales pueden protegerse frente a la corrosión mediante la formación de una película de óxido. Los óxidos que presentan una buena estabilidad con propiedades favorables contra la corrosión son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Las capas protectoras son aquellas que tienen un crecimiento parabólico con una elevada integridad y adherencia al sustrato. La velocidad de crecimiento se establece cuando hay un equilibrio entre el gas y el óxido, y entre el óxido y el metal hay una difusión catiónica y/o aniónica de elementos.

Las capas protectoras crecen lentamente cuando los coeficientes de difusión de los iones son bajos en la propia capa. La migración o movimiento de estos iones es función de la no estequiometría de los óxidos. Los óxidos que tienen alto grado de defectos (vacantes) presentan una velocidad de crecimiento de capa protectora superior a la que presentan aquellos que poseen baja concentración de defectos ya que en este caso la difusión de los cationes está favorecida. La incorporación de elementos (dopaje) en la capa puede variar la concentración de defectos y con ello, la difusión de iones en la capa protectora. Por ejemplo si se disuelve Cr en NiO se aumenta el número de vacantes catiónicas lo que permite un aumento de la difusión y con ello un aumento de la velocidad de oxidación. Además de ocurrir este fenómeno de difusión a través de vacantes puede existir de forma paralela la difusión a través de límites de grano. Este hecho es claramente significativo cuando el tamaño de grano es muy fino.

Las impurezas contaminantes que se depositan sobre la superficie de los materiales en servicio pueden provocar importantes problemas ya que pueden romper la capa de óxido protectora.

### **3.2.2.1 Propiedades de los óxidos protectores.**

#### **Óxido de aluminio, $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

La alúmina puede presentarse en diferentes formas alotrópicas. El polimorfismo es la existencia de diferentes formas cristalinas para una misma sustancia química. La estabilidad de un grupo de polimorfos en un rango de temperatura viene dado por su energía libre. De todos modos, el que posea menor energía libre será el más estable y las demás formas tenderán a transformarse en la primera. Se han encontrado hasta siete formas cristalográficas diferentes de la alúmina aunque las más comunes son básicamente cuatro:  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$  y  $\alpha$ .<sup>[48]</sup> La

fase  $\alpha$  ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), también llamada *corundum* o en su forma sencilla *zafiro*. La presencia de impurezas en esta especie química es inevitable, tanto en la matriz como segregadas en los límites de grano y afectan de forma crítica a las propiedades del óxido dependientes de los defectos de punto. En la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  los defectos iónicos son predominantes frente a los electrónicos.

La difusión de los cationes de Al es mucho más lenta comparada con la de los cationes de Cr o Si en el rango completo de temperaturas por debajo de  $1400^\circ\text{C}$  (Fig.1.4). Además existe un rango de temperaturas donde los coeficientes de difusión del Si y el Al son del mismo orden y siempre inferiores a los del Cr. En consecuencia, una película continua de alúmina crecerá de forma más lenta que una película de cromia o sílice. Por esto la adición de aluminio para formar capas protectoras es la elección más favorable para la protección.

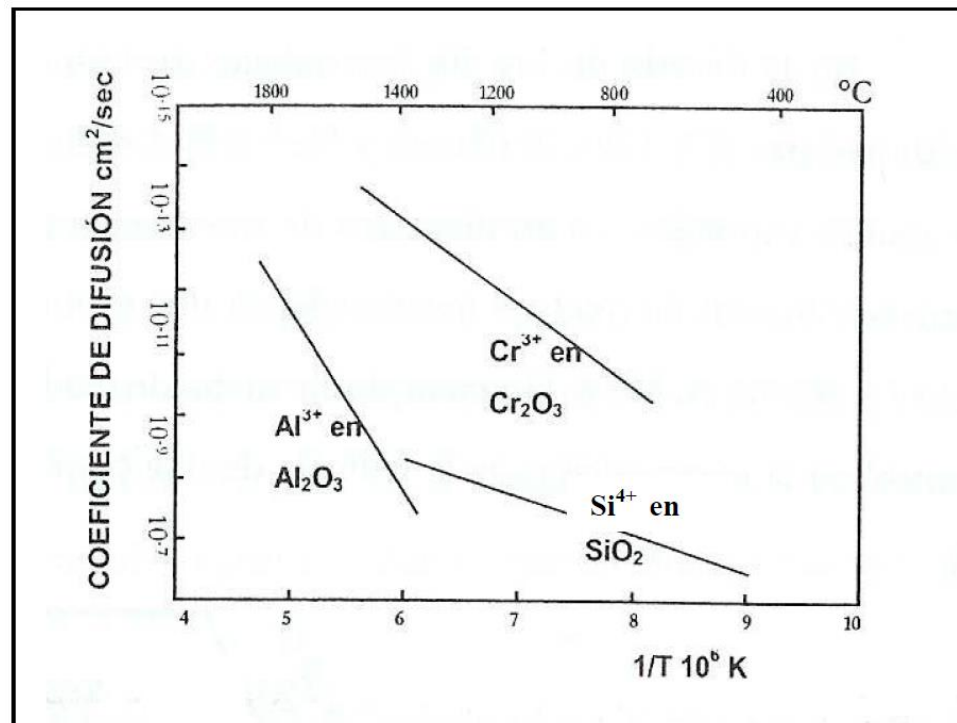


Figura 3.4. - Coeficientes de difusión para los diferentes óxidos protectores en función de la temperatura.<sup>[49]</sup>

En  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el transporte de oxígeno a través de los límites de grano es el factor controlante de la velocidad de crecimiento de estas capas a elevada temperatura. Sin

embargo, parecen existir también pruebas en ciertas aleaciones Ni-Al en las que se confirmaría que ambos procesos, es decir, difusión externa de cationes y difusión interna de oxígeno, tendrían lugar; pero por ejemplo, en las aleaciones Fe-Cr-Al a 1000-1100° C, la difusión predominante seguiría siendo la del oxígeno<sup>50</sup>. Las capas que se desarrollan en aleaciones M-Al o M-Cr-Al normalmente no tienen un espesor uniforme, sino que se presentan en la interfase capa/gas y/o entrantes en la interfase capa/metal. Se han discutido distintos mecanismos que explicarían estas observaciones, con engrosamientos localizados de la capa a través de las vías rápidas de difusión de los cationes o del oxígeno, o de ambos<sup>51</sup>.

### **Óxido de cromo, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

El Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee una estructura cristalina como la de la alúmina y es el único óxido de Cr estable a altas temperaturas. A temperaturas inferiores (por debajo de 400°C) son más estables otras fases ricas en oxígeno. Es un óxido semiconductor con un gran índice de refracción, lo que le hace idóneo en sistemas donde se necesite conductividad eléctrica o propiedades ópticas determinadas, como por ejemplo en las celdas de combustible sólido (SOFC).

Para el caso de una capa de óxido de cromo puro existe una difusión de iones metálicos de dentro hacia fuera principalmente a través de los límites de grano. Este óxido posee un alto rendimiento en la protección frente a la corrosión catastrófica. El inconveniente que presenta este óxido es su elevada tendencia a la vaporización a temperaturas cercanas a los 950°C<sup>52</sup>. Esto produce una pérdida de masa considerable de la película protectora de óxido lo que influye en la eficacia protectora. En las aleaciones M-Cr de estructura austenítica, la capa protectora de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se establece en primer lugar, en las intersecciones de los límites de grano de la aleación con la superficie, lo cual indica que los límites actúan como vías de circuito rápido para la difusión del cromo desde la aleación. A continuación, la capa protectora penetra desde las intersecciones a través de los granos de la aleación de forma gradual ya que el cromo difunde lateralmente desde estas posiciones. Esto ocurre principalmente en aleaciones con contenidos en cromo que oscilan entre el 10- 15 % ya que las aleaciones con contenidos más elevados pueden establecer la capa protectora por difusión desde la aleación, con una menor influencia de los límites de grano. En las aleaciones

ferríticas, en las que los coeficientes de difusión del cromo son mucho más elevados que en las austeníticas, los límites de grano de la aleación juegan un papel menor en suministrar cromo desde la aleación hacia la superficie, por lo que no se observan las características del establecimiento gradual citado anteriormente. En la figura 1.5 se esquematiza el proceso de generación de capa de óxido de Cr. Una vez formada la capa protectora rica en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la mayor velocidad de oxidación generalmente viene controlada por el transporte a través de la capa, principalmente a temperaturas inferiores al valor a partir del cual se puede formar el  $\text{CrO}_3$  volátil. No obstante, el proceso es muy complejo y han aparecido publicadas numerosas constantes de velocidad de oxidación que varían entre sí hasta un orden de magnitud o más. Aparte de los problemas de volatilización del óxido, existen otros muchos factores que pueden influenciar en la velocidad de oxidación como por ejemplo, las diferencias en la preparación superficial y las técnicas o modos de exposición del material frente al medio; estos factores pueden afectar a la distribución de núcleos de óxido en los primeros estadios de la oxidación y por lo tanto, también varía el tiempo necesario para establecer la capa protectora.

Se han descrito numerosas morfologías de las capas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En algunas situaciones se establece una interfase capa-metal con buen contacto entre la capa y el sustrato mientras que en otras, se forma una capa ondulada y desprendida del sustrato. Estas últimas se atribuyen a procesos de crecimiento de la capa.<sup>[53]</sup> Por ejemplo, se ha propuesto que los cationes migren hacia el exterior muy rápidamente a través de las vías rápidas y que la competencia con la difusión hacia el interior del oxígeno induce la formación de un nuevo óxido dentro de los límites de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , provocando la aparición de tensiones de compresión y el despegue de las capas por fluencia.<sup>[54]</sup>

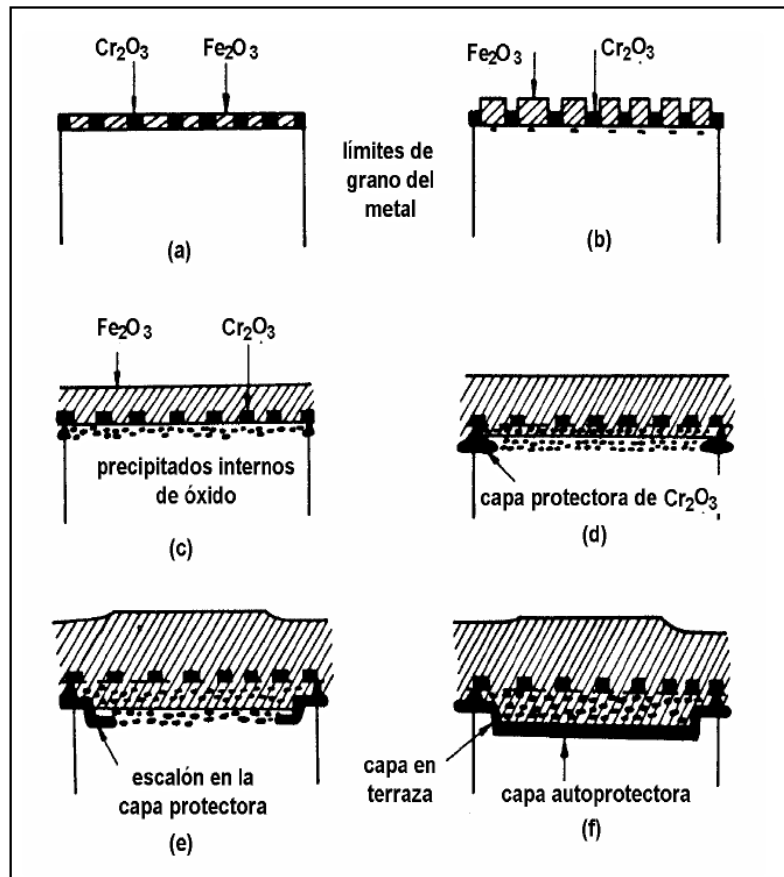


Figura 3.5. Esquema de la nucleación y crecimiento progresivo de una capa protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una aleación base hierro: (a) formación de los dos óxidos principales, (b) crecimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (c) precipitación interna de óxidos; (d) formación de capa continua de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; (e) formación de escalón a medida que crece la capa y (f) capa protectora final.



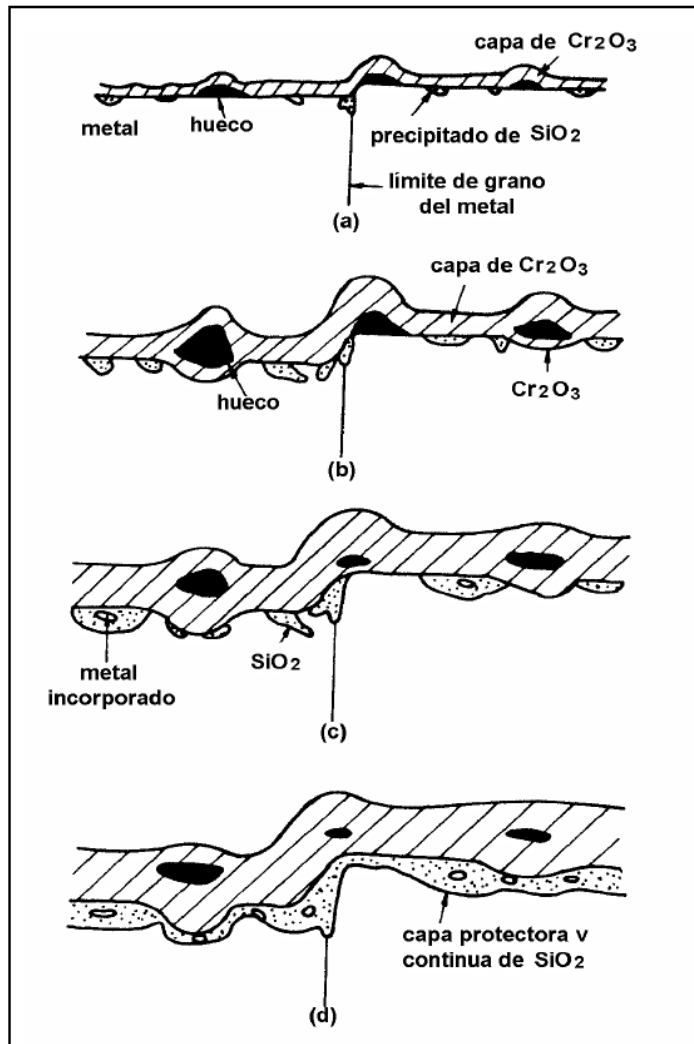


Figura 3.6. - Esquema del crecimiento progresivo de una capa protectora de SiO<sub>2</sub> en una aleación Fe-26% Cr-1% Si a 1000° C, donde se han omitido los óxidos ricos en hierro para mayor claridad.

### Óxido de silicio, SiO<sub>2</sub>.

Las aleaciones formadoras de capas protectoras de SiO<sub>2</sub> encuentran menor aplicación práctica que las que forman Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El silicio tiene un efecto perjudicial en las propiedades mecánicas de las aleaciones base hierro, níquel y cobalto, pero al igual que en el caso del aluminio, se necesitan cantidades muy pequeñas de silicio para que se forme la capa protectora en presencia de un tercer elemento, como el cromo ya que parece ser que se forma una posible capa de SiO<sub>2</sub> entre la capa principal y la aleación. La presencia de cromo

evita además la formación de fayalita ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), que es una barrera protectora muy poco eficaz.<sup>[55]</sup>

Durante los estadios transitorios de la oxidación de las aleaciones Fe-Cr-Si, con un 15-30%Cr y suficiente silicio como para formar la capa de  $\text{SiO}_2$ , se desarrolla una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tras la nucleación de óxidos de todos los elementos de aleación. Sin embargo, el silicio es mucho menos efectivo que el aluminio a la hora de desarrollar rápidamente la capa protectora, ya que tiende a formarse más lentamente. Por ello, es necesaria una etapa más larga de oxidación transitoria, incluyendo la formación y crecimiento de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  antes de que se genere la capa protectora en estado estacionario mediante la coalescencia lateral de los precipitados internos de óxido de silicio (Figura 1.6).

### **3.2.3 Generación de óxidos protectores.**

La capa protectora que se forma sobre el hierro puro a temperaturas por debajo de  $570^\circ\text{C}$  es fundamentalmente una capa interna de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) y otra externa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) y sólo a temperaturas superiores se produce una capa más interna de  $\text{FeO}$  (wustita)<sup>56</sup>. Existen elementos como el Mo, Cr, Ni y V que aumentan la temperatura de formación de la wustita, mientras que otros como el Mn la disminuyen.

El Cr es el aleante más importante para generar capas de óxidos protectoras en el caso de los aceros. En los aceros de baja aleación el Cr se presenta en la capa protectora en forma de una espinela. La wustita puede aparecer a elevada temperatura en la zona intermedia entre la espinela y la magnetita. Aumentando el contenido en Cr en los aceros puede formarse  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la interfase óxido/substrato, incluso si la cantidad de Cr es suficientemente alta se puede inhibir la formación de capas de óxido de hierro<sup>57</sup>.

Cuando los aceros poseen además una cantidad de Mn significativa puede desarrollarse la espinela de Cr y Mn. En la figura 1.7 se ha representado la secuencia de la formación de los diferentes óxidos para un acero con Cr.<sup>[56]</sup> Además del Cr puede incorporarse como elemento aleante el Al que mejora al acero en su comportamiento a elevada temperatura. A temperaturas por encima de los  $1000^\circ\text{C}$  los aceros desarrollan además de la capa de óxido de cromo una espinela Fe-Cr-Al, en la zona más interna. Sólo después de

mucho tiempo de exposición al ambiente oxidante puede desarrollarse una capa de alúmina. La tendencia a formarse la capa protectora de alúmina aumenta con el contenido en aluminio en la aleación.

Por último si el acero contiene silicio se aumenta la resistencia a la corrosión ya que por un lado evita la carburización y por otro cuando la cantidad de silicio supera un cierto nivel puede formarse una capa de sílice.

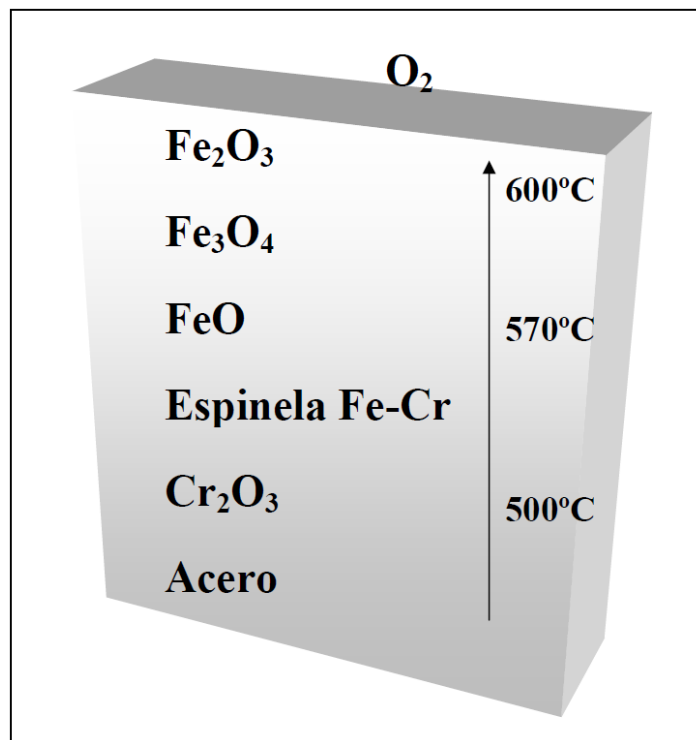


Figura 3.7 Generación de capas de óxido en aceros inoxidables.

### 3.2.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos.

Trabajos recientes sobre las propiedades mecánicas de los materiales se dirigen hacia el estudio de los posibles efectos de fatiga y ruptura que los recubrimientos puedan desarrollar, así como la resistencia que presentan frente a los ciclos térmicos. En la mayoría de los casos los ciclos de fatiga a los que han sido sometidos los materiales a nivel de laboratorio indican que el fallo que pudiera aparecer no es debido a la existencia de recubrimiento protector, sino que es el propio material base el que falla<sup>[58]</sup>, generalmente por

un debilitamiento en el límite de grano donde precipitan los carburos. Por otro lado la fatiga térmica aparece en aquellas estructuras que no han sido tratadas térmicamente. En este caso la ruptura y desprendimiento de recubrimiento protector puede producirse de manera catastrófica.

El comportamiento mecánico que presentan las capas de difusión de aluminio es atribuido precisamente a la presencia de NiAl que es la fase predominante en los recubrimientos, éste presenta un comportamiento frágil. A partir de 1970 se introdujo la posibilidad de tratamiento térmico que hiciera posible la transición frágil-dúctil en este tipo de recubrimientos, con lo que se mejoró considerablemente el comportamiento mecánico.<sup>[59]</sup>  
<sup>60]</sup> Además debe tenerse en cuenta la diferencia de coeficientes de expansión térmica que presentan recubrimiento y sustrato, así como los límites de fatiga que ambos exhiben. La diferencia entre estas propiedades físicas de los materiales debe minimizarse, para ello pueden emplearse elementos refractarios que mejoren el comportamiento mecánico.<sup>[61]</sup>

Las propiedades que deben considerarse en el diseño y preparación de capas protectoras son:

- **Espesor.** El espesor que debe tener un determinado recubrimiento no es una variable fija, este depende exclusivamente de cual sea su aplicación final en la puesta en servicio del material.
- **Adhesión.** El término adhesión se refiere a la interacción entre dos superficies en contacto, por ejemplo: un recubrimiento y su sustrato. La adhesión esta definida como la condición por la cual dos superficies se mantienen juntas por fuerzas de valencia, anclaje mecánico o ambas. La adhesión se puede estudiar en términos de su efecto sobre la calidad de la película, durabilidad, estabilidad ambiental, estabilidad en el tiempo, etc. Este punto de vista permite evaluar grandes áreas para obtener la fuerza o la energía necesaria para desprender la película de un sustrato.

Hay que considerar sin embargo el comportamiento mecánico del sistema recubrimiento-sustrato bajo el efecto de las fuerzas externas en condiciones de trabajo, las tensiones inducidas por la deformación del conjunto pueden producir falla cohesiva (Ej: fracturas) tanto en el recubrimiento como en el sustrato, con eventual propagación en la

interfase.<sup>[62]</sup> El objetivo de un recubriendo es el de proporcionar al material que protege unas propiedades superiores. Una capa protectora falla cuando en el momento de la puesta en servicio se desprende total o parcialmente del sustrato, dejando por lo tanto de ser protectora. Este hecho puede ocurrir por la falta de adherencia entre ambas fases. La falta de adherencia puede ocurrir la mayoría de las veces por un fallo en el proceso de recubrimiento<sup>[63, 64, 65]</sup>:

- Por el propio sustrato.
- Por la naturaleza química del recubrimiento.
- Por la limpieza previa del sistema.
- Unión inicial entre película y sustrato y posterior crecimiento de capa.
- Compatibilidad entre sustrato y capa en las condiciones de operación.
- Expansión térmica. La elevada diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento es una causa importante de generación de tensiones que pueden romper y desprender la capa protectora. Este aspecto es especialmente importante en capas protectoras cerámicas donde la diferencia entre coeficientes de expansión térmica con los aceros es importante. En este caso es conveniente la generación de una interfase de óxido que minimice esta diferencia. La rotura por fatiga térmica depende de la incompatibilidad entre coeficientes de expansión térmica.
- Tensiones internas. Las tensiones internas que se generan en la interfase son un parámetro que debe considerarse, esto es así pues marcará la resistencia que presente el recubrimiento frente a tensiones exteriores en la puesta en funcionamiento. Así mismo la temperatura a la cual opera el recubrimiento que puede producir un alivio de tensiones que favorezca la eficacia de la película protectora.
- Ductilidad. La ductilidad es una propiedad que debe controlarse en la conformación del recubrimiento, puesto que éste no puede presentar una fractura frágil a la temperatura de trabajo. Desde este punto de vista es importante el estudio de la distribución de granos, las impurezas retenidas en el recubrimiento y la tendencia de formación de microgrietas en la capa protectora.
- Dureza. La dureza que exhibe un material viene determinada por el tipo de enlace químico que presente (metálico, covalente o iónico). Existe una relación directa entre la

dureza y el punto de fusión que presentan los materiales lo que beneficia la capacidad protectora del recubrimiento. Por otro lado y en sentido inverso el coeficiente de expansión térmica disminuye con la dureza.

- Interdifusión. La mayoría de los tratamientos superficiales depende de la difusión de elementos químicos entre el substrato y el material a recubrir. Por ejemplo la difusión del C y N es muy rápida en aceros ferríticos incluso a temperaturas bajas, sin embargo el Al y el Cr difunden de forma más lenta. Cuando se pretende realizar un recubrimiento de protección contra la corrosión a elevada temperatura no se debe pasar por alto que el recubrimiento obtenido debe además poseer una resistencia mecánica óptima. Esto es así pues las condiciones de operación del material hacen que este deba soportar además de ambientes agresivos, condiciones mecánicas y de desgaste durante su utilización en funcionamiento.

## Referencias

- [1] Stringer J. "Surface and Coatings Technol." (1998) p. 1.
- [2] Battelle Memorial Intitute, "Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States", Research Report (1996).
- [3] Pryhantha N. Jayaweera P. Sanjurjo A. Lau K. "Surface and Coatings Technol." 163-164 (2003) p. 31.
- [4] Gasparac R. Martín C.R. "J. Electrochem. Soc." 148 (2001).
- [5] Aramaki K. "Corrosion Science". 56 (2000) p 901.
- [6] Williams G. McMurray H.N. "J. Elctrochem. Soc." 148 (2001) B377.
- [7] Sanjurjo A. Mackubre M.C.H. Craig D.G. "Surface and Coatings Technol." 39-40 (1989) p.691.
- [8] Kessler O.H. Hoffmann F.T. "Surface and Coatings Technol." 86-87 (1996) p. 366.
- [9] Cheon J. Gozum J.E. Girolami G.S. "Chem. Mater." 9 (1997) p. 1847.
- [10] Tortorelli P.F. Natesan K. "Materials Science and Engineering" 258 (1998) p. 115.
- [11] Castle A.R. Gabe D.R. "International Materials Reviews" 44. 2 (1999) p.37.
- [12] Hirvonen J.K. Sartwell B.D. "ASM Handbook" 5, ASM Intnal. Ohio (1995) p. 605.
- [13] Goward G.W. "Surface and Coatings Technol." 108-109 (1998) p.73.
- [14] Van aller T. US Patent 1, 155, 974 (1915).
- [15] Allison H.B.C. Howkins L.A. "General Electric Rev." 17 (1914) p. 947.
- [16] Wilson E.G. US Patent 1, 091,057 (1914).
- [17] Ruder E "Trans. Am. Electrochem. Soc." 21 (1915) p. 253.
- [18] Kelley F.D. "Trans. Am. Electrochem. Soc." 43 (1923) p. 351.
- [19] Meher. Homji C.B. "Mechanical Eng." (1997) p. 88.
- [20] Seelig R.P. Steuber R.J. "High Temp-High Press." 10 (1978) p. 207.
- [21] Nichols E.S. Burguer J.A. Hanink D.K. "Mech. Eng." (1965) p. 52.
- [22] Joseph A.D. US Patent 3,102,044 (1960).
- [23] Gibson T. US Patent 2,809,127 (1957).
- [24] Barners B.M. Punola D.C. "Surface and Coatings Technol." 95 (1997) p.1.
- [25] Galmiche P.M. US Patent 3,900,613 (1975).
- [26] Parzuchowsky R.B. Benden R.B. US Patent 4,148,275 (1979).
- [27] Burgel R. "Material Sci. Technol." 2 (1986) p. 302.

- [28] Brill-Edwards H.W. US Patent 3,801,353 (1974).
- [29] Bauer R. Grundling H. "Thin Solid Films" 1 (1982) p. 3.
- [30] Lehnard G. Meindhart H. "Electrodepos. Surf. Treat." 1 (1972) p.189.
- [31] Strangman T.E. US Patent 5,514,482 (1996).
- [32] Goward G.W. Cannon L. "J. Eng. Gas Turbine Power" 110 (1998) p. 150.
- [33] Bianco R. Rapp R.A. "Metallurgical and Ceramic Coatings" Cap.9 (1993).
- [34] Kandeboo S.W. "Aviation Week" 148 (1998) p. 34.
- [35] Griffiths W.T. Pfeil L.B. UK Patent 459 (1937) p. 848.
- [36] Wukusik C.S. Collins J.F. "Mater. Res. Standards" 4 (1964) p. 637.
- [37] Talboom F.P. Grafwallner J. US Patent 3,542,5330 (1970).
- [38] Hecht R.J. Goward G.W. Elam R.C. US Patent 3,928,026 (1975).
- [39] Taylor T.A. ASM Handbook, Vol. 5, ASM Intl., Ohio (1994) p.654.
- [40] Meier S.M. Gupta D.K. "Trans. AIME" 116 (1994) p.250.
- [41] Buergel R. "Materials Science and Technology" 2 (1986) p. 302.
- [42] Wortman D. Nagaraj B.A. "Materials Science and Engineering" A121 (1989) p. 433-440.
- [43] Quadackers W.J. Holzbrecher H. Breifs K.G. Beske H. "Oxid. Met." 32 (1989) p. 67.
- [44] Evans D.J. Elam R.C. US Patent 3,676,085 (1972).
- [45] Gupta D.K. Duval D.S. US Patent 4,585,481 (1986).
- [46] Sims C.T. Stoloff N.S. "Willey-Interscience Publication" (1987) ISBN: 0-471-01147-9.
- [47] Ruckle D.L. "Thin Solid Films" 64 (1979) p. 327.
- [48] Khor K.A. Dong Z.L. Gu Y.W. "Thin solid Film"368 (2000) p. 86.
- [49] Yang C. Schumann E. Levin I. "Acta Materielia" 46-6 (1998) p. 2195.
- [50] F. Pedraza. UCM Tesis Doctoral (2000).
- [51] Hindam H. Smeltzer W.W. "J. Electrochem. Soc." 127 (1980) p. 1630.
- [52] Wallwork G.R. Hed A.Z. "Oxidation of Metal" 3-2 (1971) p. 171.
- [53] Howes V.R. "Corros. Sci." 10 (1970) p. 99.
- [54] Shütze M. "Protective Oxide Scales and Their Breakdown" D.R. Holmes, Ed., John Wiley & Sons, Chichester (1991) p. 20.
- [55] Evans H. E. Hilton D.A. Holm R.A. Webster S.J. "Oxid. Met." 19 (1983) p. 1.



- [56] Sherwood W. Shatynski S. R. "Surface Technology" 21 (1984) p. 39.
- [57] Wood G.C. "Corrsion Science" 6 (1966) p. 129.
- [58] Kang S.B, Kim Y.G. "Mater. Sci. Eng." 83 (1986) p. 75.
- [59] Goward G.W. "J. Met." (1970) p. 1.
- [60] Czech N, Schmitz F, Stamm W. "Surf. and Coat. Technol." 76 (1995) p. 28.
- [61] Taylor T.A, Betteridge D.F. "Surf. and Coat. Tecnol." 87-88 (1996) p. 9.
- [62] [www.nemo.univalle.edu.com](http://www.nemo.univalle.edu.com)
- [63] Hochking M.C. Vasantasrre V. Sidky P.S. "Metallic and Ceramic Coatings"  
Longman Scientific and Technical. Cap.7
- [64] Tomsia P. Loehman R. "Surface Modification Technologies" VII (1994) p. 327.
- [65] Lira J. "Handbook of Metallurgical Design" (2002).

# Capítulo 4

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental que se siguió para la obtención de los resultados y cumplir con los de la investigación. Se hará una breve descripción de las técnicas utilizadas. Las cuales son: microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido (MEB), difracción de rayo X, entre otras. En la Figura 4.1 se puede apreciar un diagrama esquemático del procedimiento experimental que se siguió de manera general, el cual consiste en la selección del material, su seccionamiento en la geometría de las muestras con las que se trabajó, un tratamiento térmico, preparación metalográfica estándar, el proceso de aluminizado en las muestras, caracterización de las muestras después del aluminizado (tanto de la superficie como de la sección transversal), pruebas de oxidación en el recubrimiento, y caracterización de las muestras después de la oxidación (tanto de la superficie como de la sección transversal).

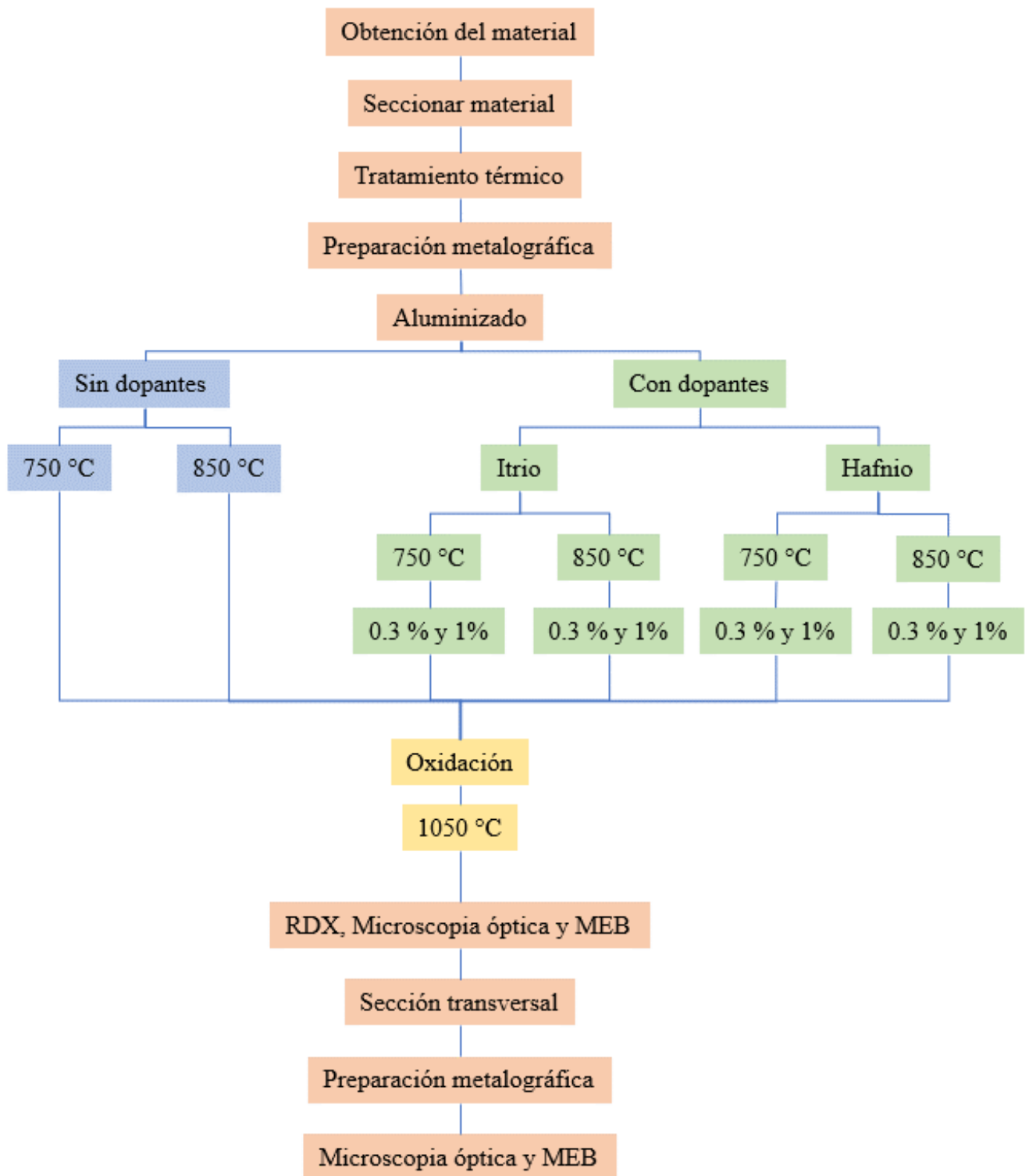


Figura 4.1 Procedimiento experimental.

#### 4.1 Material de estudio.

En el presente trabajo de tesis se seleccionó la superaleación base níquel, Haynes 282, la cual fue introducida para aplicaciones de ingeniería al mercado alrededor del año 2007. Esta aleación es considerada como una superaleación de 3<sup>a</sup> ó 4<sup>a</sup> generación y fue desarrollada con la intención de ser utilizada en la industria de generación de energía, petroquímica, entre otras, se ha buscado introducirla a la industria aeroespacial, en las alabes de turbina. Por estas razones este trabajo de investigación se centra en la creación y prueba de un recubrimiento,  $\beta$ -NiAl sobre la superficie del material, con el fin de prevenir la corrosión causada por las altas temperaturas de la turbina y servir como recubrimiento principal para la creación de óxidos crecidos térmicamente y recubrimientos de barrera térmica los cuales también son aplicados en las turbinas como ya ha sido comentado con anterioridad. La composición química nominal de la aleación se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición química de la superaleación Haynes 282.

Elemento	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C
% wt	57	20	10	8.5	2.1	1.5	1.5	0.3	0.15	0.06

#### 4.2 Preparación de las muestras.

Una vez que se obtuvo el material, se procedió a seccionarlo para obtener las muestras que serían recubiertas, las muestras fueron cortadas en secciones de 10x10x5mm. En la Figura 4.2 se puede observar el esquema simple de la morfología de las muestras.

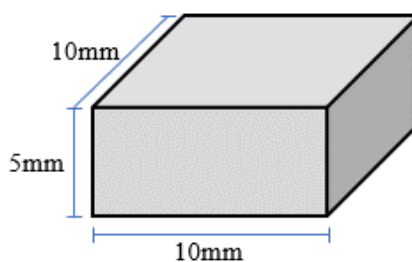


Figura 4.2 Morfología de las muestras utilizadas en el estudio.

Una vez que seccionadas las muestras, se procedió a realizarles un tratamiento térmico con la intención de homogenizar la estructura. El tratamiento térmico que se realizó incluyó: un revenido a 1154 °C por 2 horas con enfriamiento al aire después de este tiempo. Después, las muestras fueron sometidas a un primer envejecido realizado a 1015 °C por 2 horas también con enfriamiento al aire después de este tiempo, para después dar un segundo y final envejecido a 793 °C por 8 horas. Después de este tiempo, las muestras fueron enfriadas en aire.

Después de los tratamientos térmicos, se procedió con la preparación metalográfica de las muestras por métodos convencionales, los cuales consisten en el desbaste de todas las caras de las muestras utilizando lijas de carburo de silicio SiC, de diferentes granulometrías (desde grado 80 hasta grado 800).

Una vez que las piezas fueron desbastadas estas se pesaron en una balanza electrónica, la cual cuenta con una precisión de  $1 \times 10^{-5}$  g, esto con el fin de registrar la masa de cada una antes de realizar el proceso de aluminizado. Una vez realizado el proceso de aluminizado las muestras fueron pesadas nuevamente en la balanza, con el fin de registrar la ganancia de masa de las mismas, siguiendo este procedimiento para todas las muestras y condiciones de aluminizado, y con el fin principal de poder obtener la cinética de crecimiento de la capa del recubrimiento en la muestra. En la figura 4.3 se observa un esquema simple de la morfología de las muestras con el recubrimiento en la superficie.

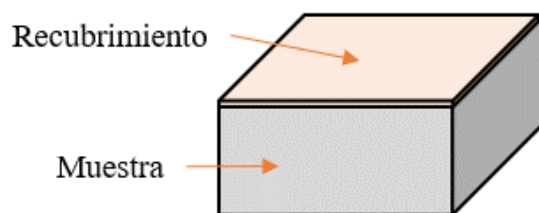


Figura 4.3 Morfología de la muestra después del proceso de aluminizado.

Después de realizar el aluminizado, se seleccionó la condición de muestra que mostrara la capa más estable, la cual fue la que presentara el mayor espesor sin grietas ni poros en la capa, para ser sometida a condiciones de oxidación a alta temperatura, simulando

condiciones en las que se podrían encontrar componentes de una turbina. Siguiendo la ruta de proceso para obtener una muestra con un aluminizado estable (es decir, libre de poros y defectos), se aplicó el recubrimiento en una cantidad considerable de muestras que serían sometidas a oxidación, registrando sus valores de masa después del aluminizado, antes de ser sometidas a alta temperatura y, después de este proceso con el fin de cuantificar la oxidación, proceso que se llevó a cabo a diferentes tiempos de exposición a alta temperatura (1000 °C) utilizando aire de laboratorio quieto. En la Figura 4.4 se presenta un esquema simple de la morfología de la muestra después de la oxidación a alta temperatura.

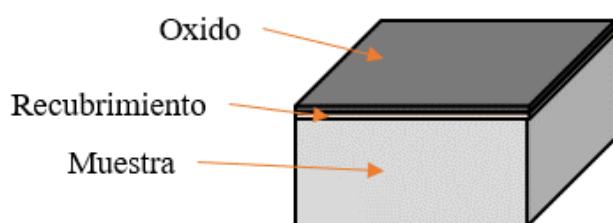


Figura 4.4 Esquema de las muestras después del aluminizado y la oxidación a alta temperatura.

La preparación de las muestras para el análisis de sección transversal se llevó a cabo de la siguiente manera: una vez que las muestras fueron aluminizadas y/o oxidadas, y después que la superficie de las muestras fue analizada por microscopía óptica, MEB, y difracción de rayos-X, las muestras se recubrieron con tintura de plata para proteger el aluminizado y la capa de oxido formada. Después se procedió a empaquetar las muestras aluminizadas en baquelita, y las muestras oxidadas en material epóxico. Las muestras fueron seccionadas en una cortadora de presión marca Struers modelo Secotom-15 utilizando disco de diamante y copiosas cantidades de líquido de enfriamiento durante el corte a una velocidad de avance de 0.005 mm/s. Una vez cortadas las muestras se procedió con la preparación metalográfica de la sección transversal con lijas de granulometría fina (de grado 500 hasta grado 2400), y posterior al desbaste se procedió a pulir las muestras con paños y solución de polvo de diamante con espesores de partícula de 6  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestra un esquema de la sección transversal de la muestra aluminizada y oxidada después de ser aluminizada respectivamente, después de ser cortada.

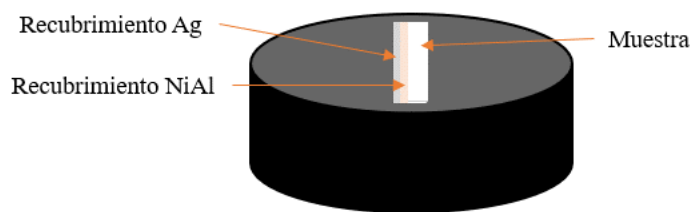


Figura 4.5 Esquema de la sección transversal de la muestra aluminizada.

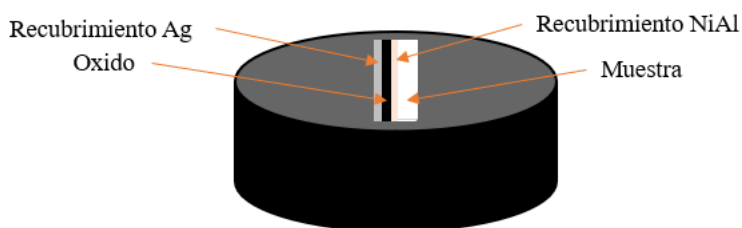


Figura 4.6 Esquema de la sección transversal de la muestra aluminizada después de la oxidación a alta temperatura.

### 4.3. Aluminizado.

El aluminizado de materiales es una práctica que se ha llevado a cabo desde hace algún tiempo con la intención de proveer a los materiales con resistencia a la oxidación y corrosión a alta temperatura, esta práctica se utiliza de manera común junto con técnicas como el boronizado y carburizado que son tratamientos de difusión ampliamente utilizados en componentes de las industrias de generación de energía, petroquímica y aeronáutica. Existen varios métodos para la fabricación de recubrimientos aluminizados, como son el aluminizado en paquete, deposición química en fase vapor, deposición química en fase plasma, por medio de pastas y polvos, entre otras. Para este estudio, la técnica seleccionada fue la de aluminizado en paquete.

En su forma más simple, el aluminizado en caja consiste en preparar una mezcla de polvos reactivos ricos en aluminio y materiales que “activan” la superficie a aluminizar. Con dicha mezcla se prepara una cama de polvos en un crisol donde se colocan las muestras a recubrir, para después ser cubiertas en su totalidad por una capa densa de polvos reactivos

los cuales se compactan para eliminar el aire que pudiera quedar atrapado dentro del empaquetado. Como fue mencionado, la mezcla de polvos reactivos incluye: el material base con que se va a recubrir (aluminio), material de relleno (para crear densidad), y una sal activadora de la superficie a recubrir. Para este trabajo de investigación la composición de polvos consistió en el uso de polvo de aluminio con 99.95 de pureza, cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ ) como sal activadora, óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) como el material de relleno. La mezcla de polvos utilizados en esta investigación se puede apreciar en la Tabla 4.2, esta incluye a su vez los materiales dopantes.

Tabla 4.2 Composición química de la mezcla de polvos para llevar a cabo la cementación en paquete.

Elemento	Al	$Al_2O_3$	$NH_4Cl$	Hf	Y
% wt	3	Bal.	5	0.3-1	0.3-1

El aluminizado del material se llevó a cabo en diferentes condiciones y tiempos de reacción como se muestra en la Tabla 4.3, esto se realizó con la intención de obtener la cinética del crecimiento del recubrimiento sobre la superficie del material. El dopaje del recubrimiento es una práctica que se ha realizado por algún tiempo, esto con la intención de proveer de estabilidad química al recubrimiento y mejorar sus propiedades, en este trabajo de investigación se estudió el efecto de los elementos Itrio y Hafnio como materiales dopantes para la mezcla con la que se realizó el aluminizado en las cantidades que se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.3 Esquema de trabajo del aluminizado.

Tiempo (h)	Temperatura °C		Concentración de Itrio		Concentración de Hafnio	
0.5	750	850	0.30%	1%	0.30%	1%
1	750	850	0.30%	1%	0.30%	1%
1.5	750	850	0.30%	1%	0.30%	1%
2	750	850	0.30%	1%	0.30%	1%
2.5	750	850	0.30%	1%	0.30%	1%
3	750	850	0.30%	1%	0.30%	1%



El aluminizado en caja del material se realizó utilizando retortas de acero inoxidable con dimensiones de 25x25x25 mm, el calentamiento de las retortas se llevó a cabo colocando las muestras en un horno tipo túnel, utilizando una atmósfera inerte de argón dentro del horno con la intención de prevenir la oxidación del material. Dicha atmósfera se mantuvo durante la prueba al cerrar herméticamente la entrada y la salida del horno. Es importante mencionar que, la intención de prevenir la oxidación de la muestra a aluminizar durante la prueba, se colocaron dos piezas de titanio colector de oxígeno dentro de la retorta, una debajo y otra sobre el empaquetado. En la Figura 4.7 se puede apreciar el empaquetado de la muestra.

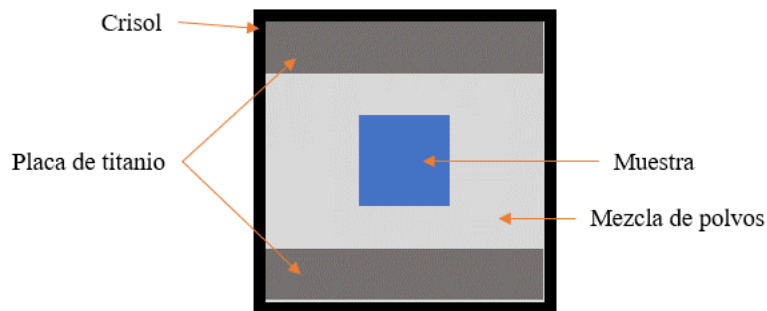


Figura 4.7 Esquema del aluminizado en caja.

El proceso de enfriamiento de las muestras se realizó dejando las muestras dentro del horno por 1 hora en una zona de baja temperatura ( $50^{\circ}\text{C}$ ), por lo que se le podría considerar que las muestras fueron enfriadas en un régimen de convección natural.

#### **4.4 Limpieza de las muestras después del aluminizado.**

Una vez concluido el proceso de aluminizado las muestras se sumergieron en acetona y se colocaron en un baño de ultrasonido por 20 minutos, esto con la intención de remover partículas que quedaron adheridas a la mezcla de polvos con los que se realizó el aluminizado en caja y que pudieran promover el desarrollo de fenómenos no deseados cuando se realice el tratamiento térmico después del aluminizado o las pruebas de oxidación a alta temperatura.

#### **4.5. Tratamiento térmico posterior.**

Las muestras que no fueron dopadas con itrio o hafnio fueron sometidas a un tratamiento térmico posterior, el tratamiento térmico consistió en 4 horas a 1000 °C en una atmosfera inerte de argón, para este tratamiento se utilizó el mismo sistema mostrado anteriormente. Este tratamiento térmico se realizó con la finalidad de generar la fase  $\beta$ -NiAl en el recubrimiento creado, ya que el proceso antes descrito genera el compuesto  $Ni_2Al_3$ , en la superficie del recubrimiento, y este compuesto es inestable cuando es expuesto a altas temperaturas, y se desea tener una fase  $\beta$ -NiAl en la superficie, ya que esta fase es estable a altas temperaturas.

Después de realizado el tratamiento térmico, las muestras fueron enfriadas en un flujo de argón gas hasta temperatura ambiente.

#### **4.6. Experimentación de oxidación a alta temperatura.**

En general, la resistencia a la oxidación es una propiedad muy importante para los materiales, y mas en aquellos que se utilizan para la fabricación de componentes expuestos a altas temperaturas. Por esta razón es fundamental realizar pruebas de exposición a alta temperatura, para obtener las condiciones a las que pueden operar sin necesitar de mantenimiento o reemplazo.

En la investigación, la oxidación de las muestras aluminizadas se llevó a cabo de manera que se simulara la temperatura presente en el ciclo de trabajo de la turbina de un motor de aeronave en funcionamiento. Por lo tanto, se desarrollaron pruebas de oxidación sencillas, las cuales fueron realizadas al exponer las muestras a 1000 °C dentro de un horno tipo mufla condiciones de aire quieto y por diferentes tiempos que variaron, desde 5 horas hasta 25 horas de exposición.

Para determinar la cinética de oxidación de las muestras, se registro el valor de masa antes y después de las pruebas de oxidación en intervalos de 5 horas, el esquema de la oxidación se puede apreciar en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Esquema de trabajo de la prueba de oxidación a alta temperatura.

Tiempo (h)	NiAl	NiAlY 0.3%	NiAlY 1%	NiAlHf 0.3%	NiAlHf 1%
5	X	X	X	X	X
10	X	X	X	X	X
15	X	X	X	X	X
20	X	X	X	X	X
25	X	X	X	X	X

El enfriamiento de las muestras se realizó de la misma manera que el aluminizado, dejando las muestras en el mismo lugar por una hora, por lo que de igual manera se puede considerar como convección natural.

La segunda medición que se realizó a las muestras tanto para el recubrimiento como para la oxidación fue el medir el cambio de espesor de la capa creada con respecto al tiempo, esto se puede realizar con un microscopio óptico o un microscopio de barrido de electrones.

#### **4.7 Técnicas de caracterización.**

La caracterización de la morfología superficial de los productos del aluminizado y oxidación así como de las secciones morfológicas transversales de las aluminizadas y aluminizadas con oxidación a diferentes tiempos, se llevó a cabo utilizando las siguientes técnicas:

- Microscopía óptica.
- Microscopía electrónica de barrido (Electrones retrodispersados, Electrones secundarios, y energía dispersa de rayos X “EDX”).
- Difracción de rayos X.

##### **4.7.1 Microscopía óptica.**

Esta técnica se utilizó para obtener la microestructura del material, analizar las capas superficiales del aluminizado y los óxidos que se generaron en el material, además permitió observar y medir la capa de recubrimiento y la capa de óxido generado.

El equipo empleado fue un microscopio metalográfico de la marca Olympus, dicho equipo permite trabajar con diferentes técnicas de observación como lo son: campo claro,

campo oscuro, y luz polarizada. Además, se encuentra enlazado a una computadora, en la cual, con ayuda de un programa, se pueden obtener imagen, así como también mediciones de espesores de capa, tamaño de partícula, tamaño de grano entre otras.

#### **4.7.2. Microscopio electrónico de barrido.**

La microscopía electrónica de barrido (MEB) utiliza un haz localizado de electrones de alta energía que en la superficie del material generan diferentes señales, como son electrones retrodispersados, electrones secundarios, y energía dispersa por rayos X. Estas señales revelan información crucial sobre la superficie del material, como la textura, composición química, orientación y estructura cristalina. Esta técnica permite tomar imágenes en áreas desde 1 cm hasta los 5  $\mu\text{m}$ , lo que equivale a magnificaciones desde 1x hasta 30,000x.

El MEB utilizado en este trabajo es un modelo TESCAN 3SBH termoiónico con filamento de tungsteno. Este MEB tiene la capacidad de analizar señales de electrones retrodispersados, electrones secundarios, así como también realizar análisis semicuantitativos de composición química utilizando energía dispersa por rayos. Durante el análisis de todas las muestras ya sea en superficie o sección transversal, se utilizaron diferentes voltajes de aceleración y distancia de trabajo con el fin de obtener la mejor calidad de imagen. Los análisis semicuantitativos solo fueron realizados en sitios de interés en modo puntual, área o de mapeo de elementos de composición química.

Previo al análisis de las muestras y para facilitar los procesos de inspección en el MEB, las muestras para análisis superficial y de sección transversal en todas las condiciones fueron recubiertas con una capa delgada de oro utilizando una recubridora QUANTUM, la cual deposita este metal por el principio de evaporación iónica. Este procedimiento se realizó con la intención de favorecer y aumentar la conducción electrónica durante el análisis, ya que al momento de oxidar las muestras se crea un compuesto cerámico, y los compuestos cerámicos no tienden a conducir electrones o bien lo hacen a una tasa de movilidad mucho menor. Al recubrir las muestras con oro se aumenta la conducción y es posible obtener buena señal para imágenes de alta resolución.

### 4.7.3. Difracción de rayos X.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones con una determinada frecuencia y longitud de onda sobre la superficie del material. Los electrones difractarán en la superficie con un cierto nivel de energía a un cierto ángulo, cabe mencionar que solo los electrones que satisfagan la Ley de Bragg serán difractados:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad \text{Ec. (25)}$$

donde:

- $n$  es el número de longitudes de onda del haz.
- $\lambda$  es la longitud de onda.
- $d$  es la distancia entre planos.
- $\theta$  es el ángulo de incidencia.

Al conocerse " $n$ ", " $\lambda$ ", y " $\theta$ " se puede determinar la distancia entre los planos cristalinos y por lo tanto saber que fases se encuentran presentes en la superficie del material.

El difractor utilizado fue un equipo de la marca BRUKER modelo D8 Advance el cual cuenta con una lámpara de cobalto (Co  $k\alpha$ ) como fuente de radiación ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Realizando análisis a lo largo de una distancia  $2\theta$  desde  $20^\circ$  a  $100^\circ$ , con un incremento de paso de  $0.02^\circ$ , con un voltaje máximo fue de 40 kV y una corriente de 30 mA. Los datos obtenidos de los espectros de difracción y que son relativos a los compuestos encontrados en las muestras fueron analizados por el programa proporcionado por el instrumento el cual contiene la base de datos con las cartas que proporciona el centro internacional de datos de difracción (ICDD).

# **CAPITULO 5**

## **RESULTADOS Y DISCUSION**

### **DEL ALUMINIZADO.**

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de la superficie y sección transversal del recubrimiento  $\beta - NiAl$  realizado a las temperaturas de 750°C y 850°C, con elementos dopantes Itrio (Y) y Hafnio (Hf). Inicialmente, se presentarán los resultados obtenidos sobre el recubrimiento creado sin elementos dopantes. Después, en la segunda sección se presentarán los resultados de la caracterización del aluminizado que poseen como elemento dopante hafnio en los que se incluyen las dos temperaturas y las dos concentraciones a las que se añadió 1% y 0.3% wt. Finalmente, en la tercera parte, se presentan los resultados de la caracterización del recubrimiento que tiene como elemento dopante itrio y en los que se incluyen las dos temperaturas de fabricación y las dos concentraciones en las que se añadió este elemento a los polvos de aluminizado (1% y 0.3% wt). Todas las muestras fueron analizadas por medio de difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido de electrones y estos, se llevaron a cabo en dos fases, en donde se analizaron las características de superficie de las muestras, y la segunda en la que se analizaron los componentes de las capas creadas del recubrimiento, pero mediante el análisis de la sección transversal de las mismas.

## 5.1 Recubrimiento $\beta$ – NiAl

### 5.1.1 Cinética de crecimiento del recubrimiento.

Como se mencionó en el capítulo anterior, se realizó el proceso de aluminizado sobre la aleación Haynes 282 a dos temperaturas (850 °C y 750 °C), por diferentes tiempos ( 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 horas). Los resultados encontrados para estas condiciones se presentan en la Tabla 5.1, donde se aprecia el cambio en masa para cada una de las condiciones de estudio.

Tabla 5.1 Cambio en masa de las muestras aluminizadas.

Temperatura (°C)	750°C	850°C
$\Delta m$ 0.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	0.525	2.85
$\Delta m$ 1 hora $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	1.65	4.675
$\Delta m$ 1.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	3.3	4.75
$\Delta m$ 2 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	4.975	5.325
$\Delta m$ 2.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	6.3	7.2
$\Delta m$ 3 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	8.375	10.075

En la Figura 5.1 se presenta los resultados de evolución gravimétrica de los recubrimientos fabricados sin elementos dopantes. En cual se puede apreciar que los recubrimientos generados a 850 °C tuvieron una ganancia de masa mayor que los recubrimientos generados a 750 °C, lo cual era de esperar ya que la difusión de aluminio al material es mayor ya que a temperaturas más altas la energía y la vibración en la estructura del material se incrementa lo cual promueve al aluminio a difundir e interactuar con el Ni.

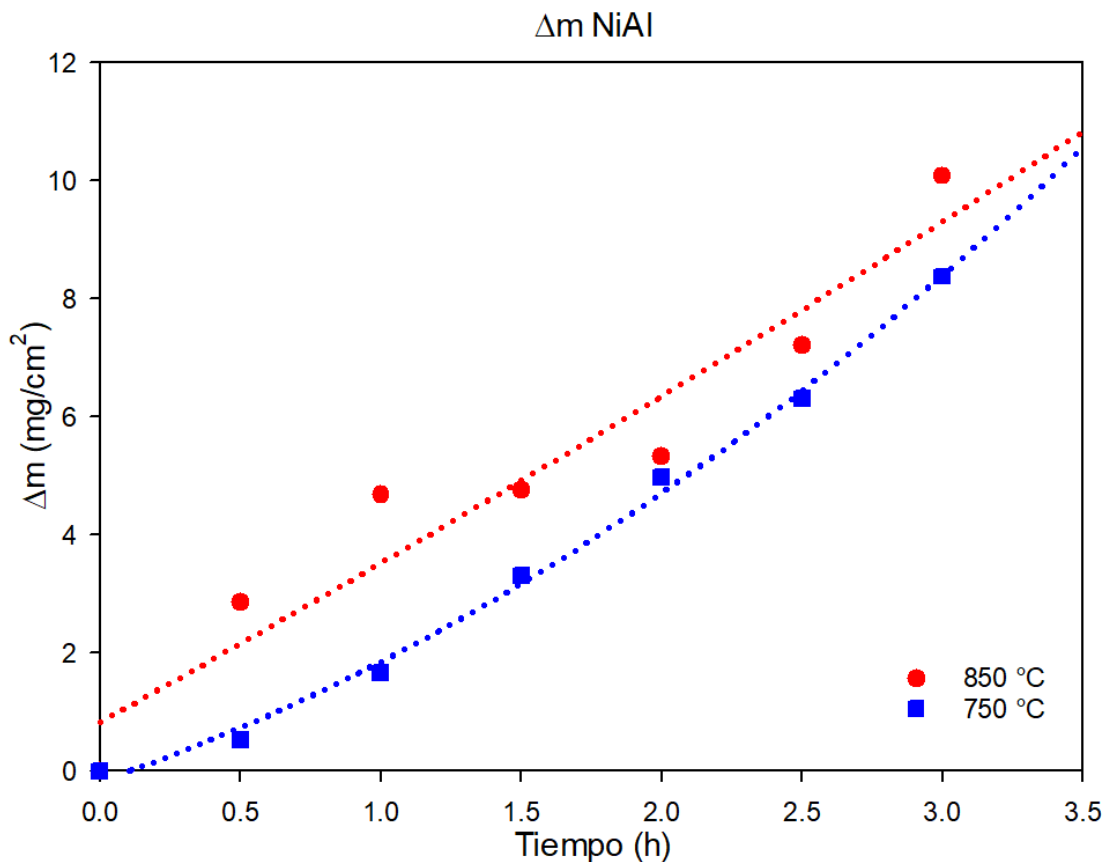


Figura 5.1 Cinética de crecimiento del recubrimiento sin elementos dopantes.

En la Tabla 5.2 se muestran los  $k_p$  obtenidos para cada esta condición de recubrimiento.

Tabla 5.2  $k_p$  obtenidos para el recubrimiento NiAl sin elementos dopantes.

Temperatura (°C)	$K_p$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>1/2</sup> )
750	23.9E <sup>-03</sup>
850	30.4E <sup>-03</sup>

La Figura 5.2 muestra el gráfico donde se obtuvo la energía de activación del recubrimiento NiAl sin elementos dopantes en un rango de temperaturas de 750 a 850°C. El valor de la energía de activación del proceso de fabricación del recubrimiento se obtuvo



graficando el  $\log^{10}k_p$  respecto al inverso de la temperatura en valor absoluto (K). Una vez graficando los datos mencionados se obtuvo la línea de tendencia y se determinó la ecuación de la recta ( $y=mx+b$ ) donde “m” es el valor utilizado para determinar la energía de activación “Q”.

$$m = Q / R \quad \text{Ec 5.1}$$

Donde “R” es la constante universal de los gases, en este caso se utilizó el valor correspondiente al aire (8.314472 J/K\*mol).

Despejando Q queda lo siguiente:

$$Q = R * m \quad \text{Ec 5.2}$$

$$Q = (8.314472 \text{ J/K*mol})(1200.45) \quad \text{Ec 5.3}$$

$$Q = 9975.81 \text{ J/mol}$$

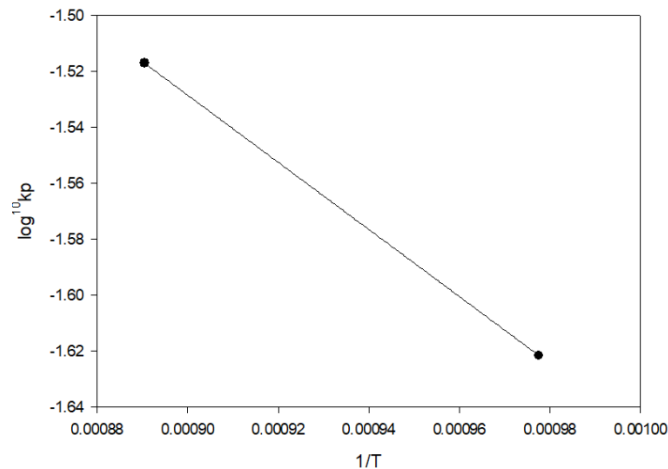


Figura 5.2 Determinación de la energía de activación.

### 5.1.2 Análisis superficial.

Como se mencionó anteriormente el análisis superficial de las muestras recubiertas se llevó a cabo utilizando microscopía óptica, difracción de rayos-X, MEB, y detector de EDX.

### 5.1.2.2 Resultados de las pruebas de difracción de Rayos-X.

Las condiciones bajo las cuales se realizó el análisis de difracción por rayos-X se mencionaron en el capítulo 3 y los difractogramas de todas las condiciones de recubrimiento que se estudiaron se muestran en el Anexo 1 de este trabajo.

El análisis de difracción de rayos-X se realizó con el fin de determinar los productos generados durante el proceso de aluminizado de la superaleación. Tomando en cuenta la composición química de la muestra, la composición de los polvos utilizados durante el aluminizado en caja para generar el recubrimiento y la atmósfera inerte en la cual se generó el recubrimiento, se pudo pronosticar que en la superficie de las muestras se formaría una capa del compuesto  $Ni_2Al_3$ , por lo que, fue necesario un tratamiento térmico (TT) posterior, con la finalidad de conseguir la fase  $\beta$ -NiAl.

En la Figura 5.3 se muestra una comparación de los diagramas de difracción de las muestras con recubrimiento generado a  $750^{\circ}\text{C}$  sin elementos dopantes, con tiempos de 1, 2, y 3 horas para generar la capa de recubrimiento. En el difractograma se puede apreciar que después del TT al recubrimiento efectivamente se obtuvo la deseada fase  $\beta$ -NiAl, además de los elementos de la matriz presentes como son el Ti y el Cr, además se observan picos de óxido de Al, esto probablemente se deba a que este óxido se utiliza como material de relleno en la mezcla de polvos para la cementación en paquete y a que el enfriamiento de las retortas se realiza en aire.

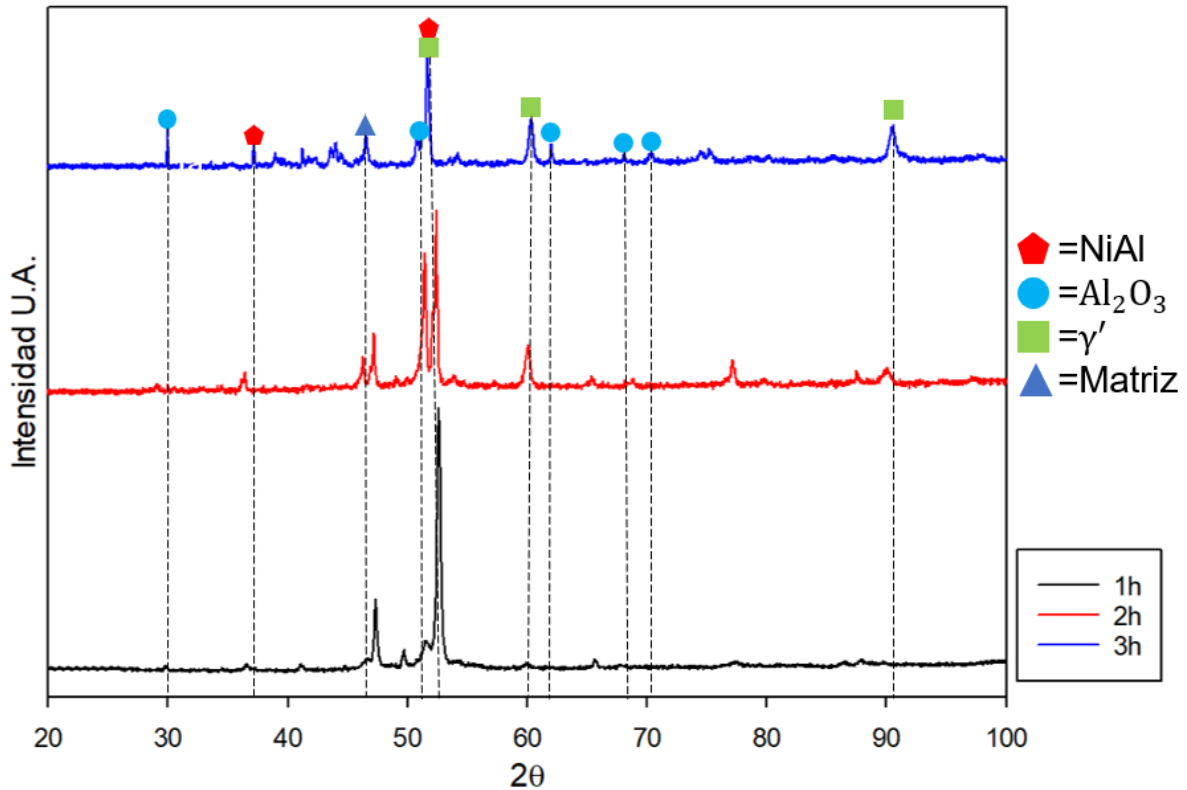


Figura 5.3 Difractograma de las muestras recubiertas a 750°C sin elementos dopantes.

En la Figura 5.4 se hace una comparación de los diagramas de difracción de las muestras con recubrimiento generado a 850°C sin elementos dopantes, con tiempos de 1, 2, y 3 horas para generar la capa de recubrimiento. Al igual que en el caso anterior se logró obtener la fase  $\beta$ -NiAl después del TT de las muestras, así como el óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, generado por las mismas razones antes expuestas. Cabe mencionar que el óxido de Al presenta picos de mayor intensidad en tiempos bajos y conforme pasa el tiempo los picos de este casi desaparecen y los de la fase NiAl crecen lo cual indica que esta fase se encuentra de una manera estable en la superficie de la aleación.

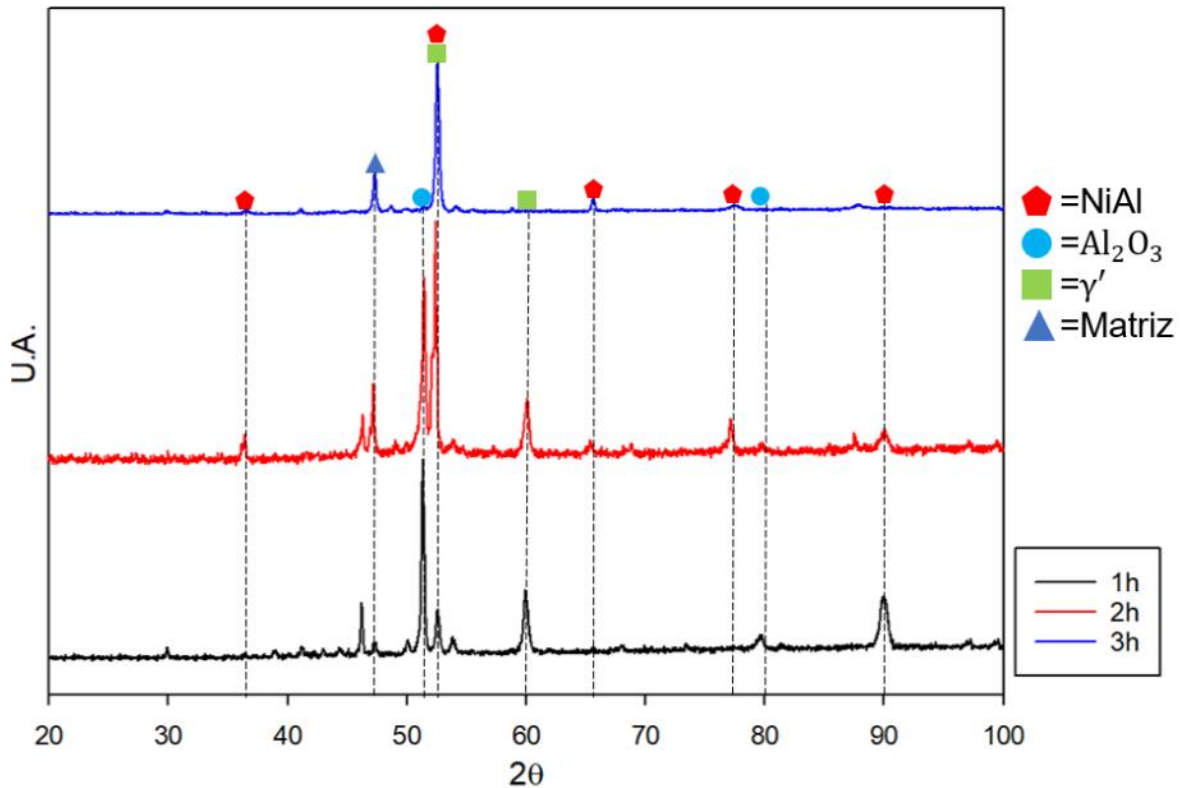


Figura 5.4 Difractograma de las muestras recubiertas a 850°C sin elementos dopantes.

### 5.1.2.3 Análisis de las muestras por medio de microscopía electrónica de barrido MEB.

Posterior al análisis de difracción de rayos-X las muestras se analizaron usando MEB tanto para el estudio de la superficie como para el estudio de la sección transversal de las mismas. Con este análisis se pretendía observar a detalle la morfología y composición química de los productos generados por el recubrimiento a diferentes tiempos.

En la Figura 5.5 se puede apreciar el análisis por medio de MEB-EDX realizado en la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora sin elementos dopantes, se observó que el difractograma efectivamente mostraba los elementos y fases correctos ya que en el análisis se apareció tanto nódulos de la fase deseada NiAl (Punto1), elementos que indicaban la presencia de la superaleación como el Ti, Cr, Mo y Co (Punto 2), y oxido de aluminio (Punto 3), Como puede apreciarse en la figura el recubrimiento fabricado para estos tiempos y temperaturas no fue exitoso, ya que solo pudo ubicarse en algunas zonas.

Adicionalmente, en la Figura 5.6 se presenta el análisis realizado en la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas sin elementos dopantes, en la cual se pueden observar cristales del recubrimiento con la fase NiAl (Punto 1). La muestra presenta además, nódulos de polvo de Al en la superficie que ciertamente no lograron difundir y reaccionar con el Ni, los cuales se convirtieron en nódulos de óxido de Al durante el proceso de fabricación a alta temperatura (Punto 3) y zonas que no se recubrieron y se presentan los elementos de la matriz de la superaleación como el son el Ti, Cr, Co y Mo (Puntos 2 y 4).

Continuando con el análisis, en la Figura 5.7 se presentan los resultados del análisis realizado en la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora sin elementos dopantes, como en los casos anteriores se observan zonas de la matriz (Punto 1), nódulos de Al (Punto 2) y zonas que presentan el recubrimiento con la fase NiAl (Punto 3).

Adicionalmente, en la Figura 5.8 se presentan los resultados del análisis realizado en la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas sin elementos dopantes, en la cual se observó que la generación de una gran cantidad nódulos de Al (Punto 2) en toda la zona analizada, y estos nódulos están rodeados por el recubrimiento con la fase NiAl, y además zonas donde se presenta la matriz de la superaleación (Punto 1 y 3).

Continuando con los análisis, en la Figura 5.9 se presentan los resultados del análisis de mapeo elemental realizado en la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora sin elementos dopantes, en donde se confirma la presencia del recubrimiento NiAl, se observaron cristales de NiAl rodeados de matriz. Como se menciono anteriormente, este tiempo y temperatura para generar el recubrimiento no fue exitoso, ya que solo se ubico en ciertas zonas.

En la Figura 5.10 se presentan los resultados del análisis de mapeo elemental realizado en la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas sin elementos dopantes, en la cual se observo que en la superficie de la muestra hay una gran cantidad de Al y que este se encuentra mezclado a partes iguales con Ni esto debido al principio de difusión. Es importante mencionar que conforme el tiempo de exposición a los polvos se incrementa mayor será la interacción entre Al y Ni, por lo que será mayor la presencia del recubrimiento.

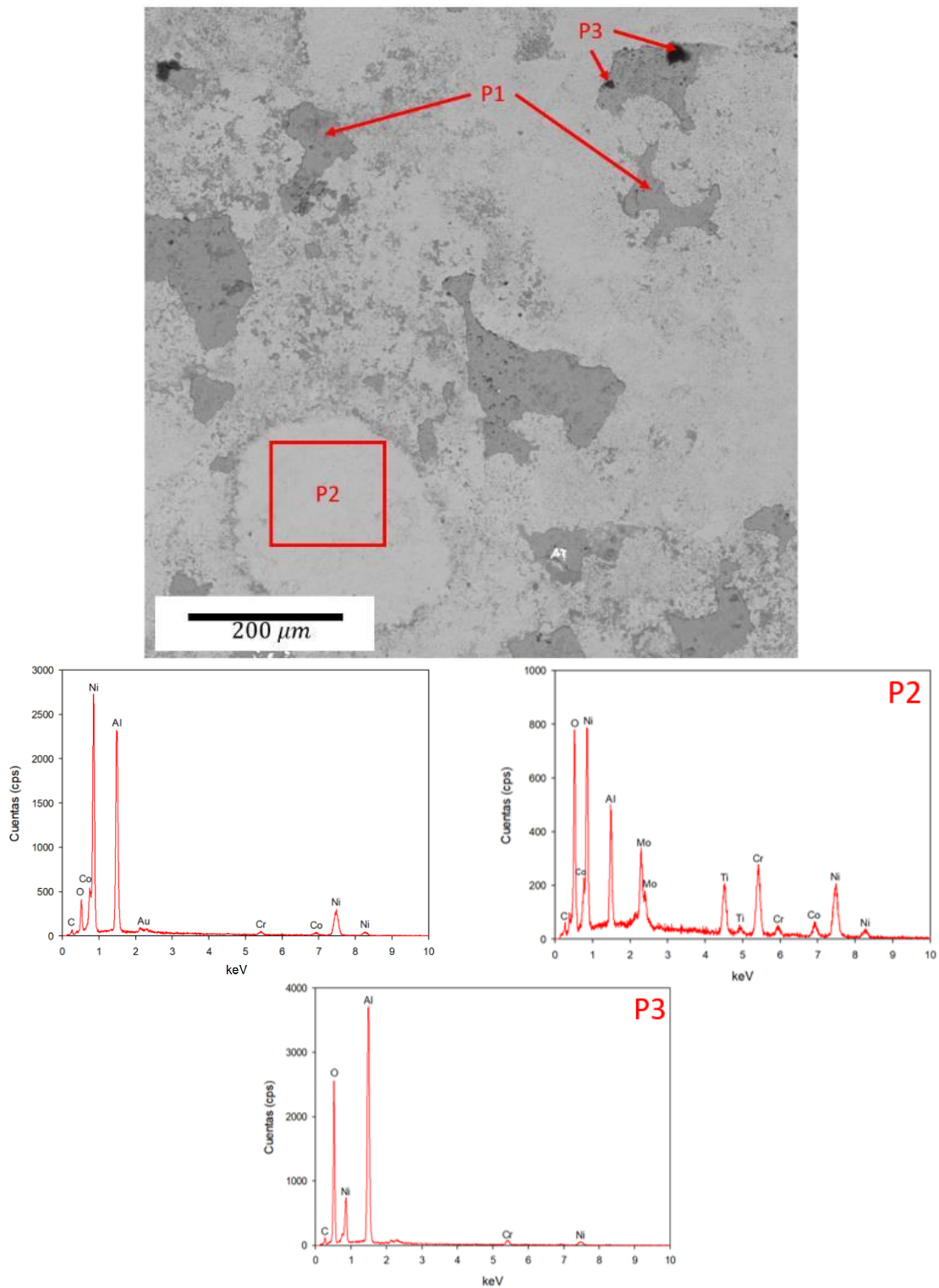


Figura 5.5 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora sin elementos dopantes (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).

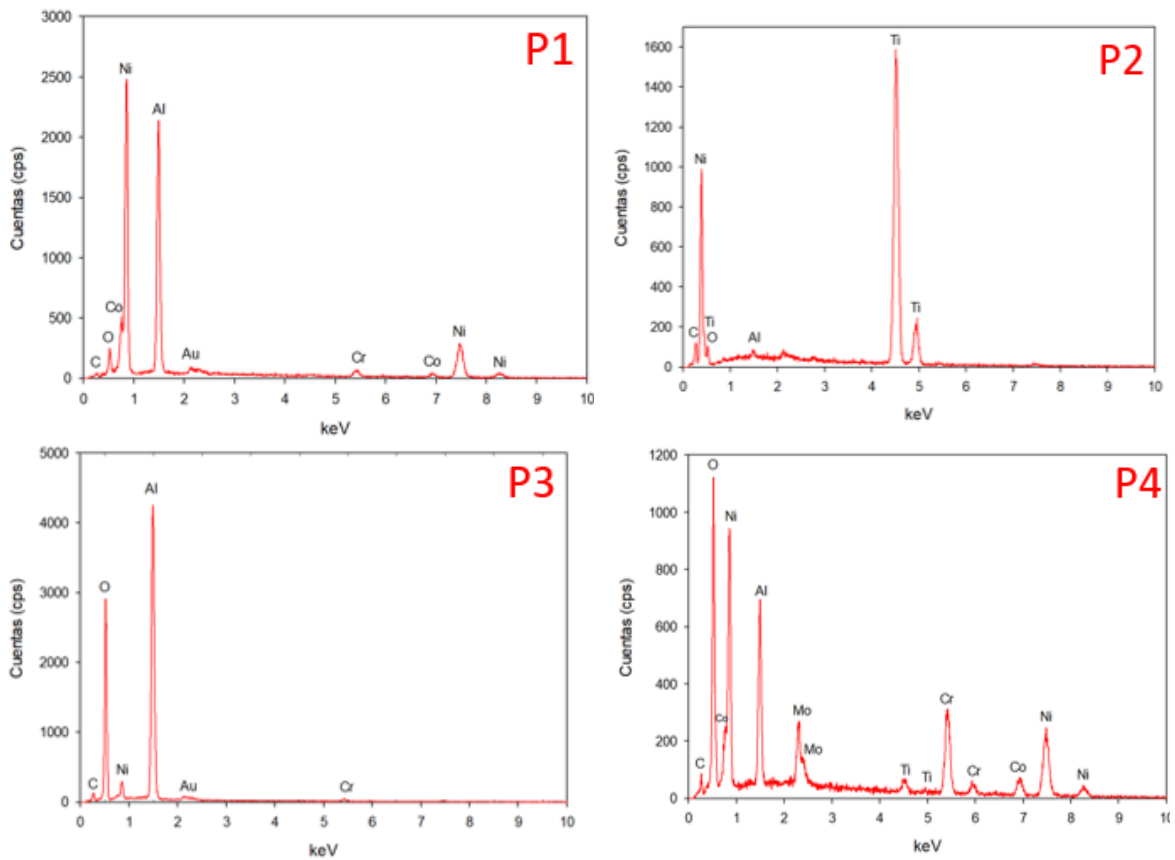
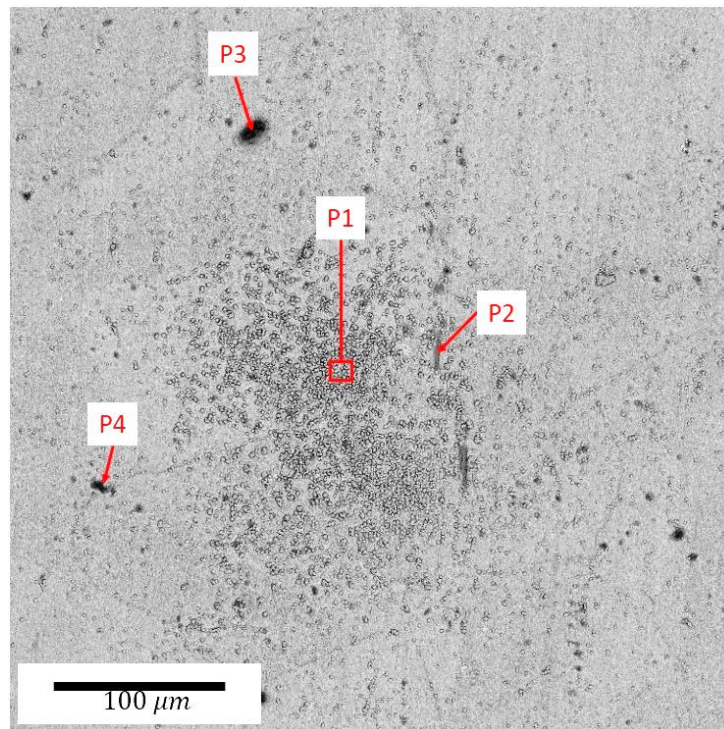


Figura 5.6 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas sin elementos dopantes (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3, P4=Punto4).

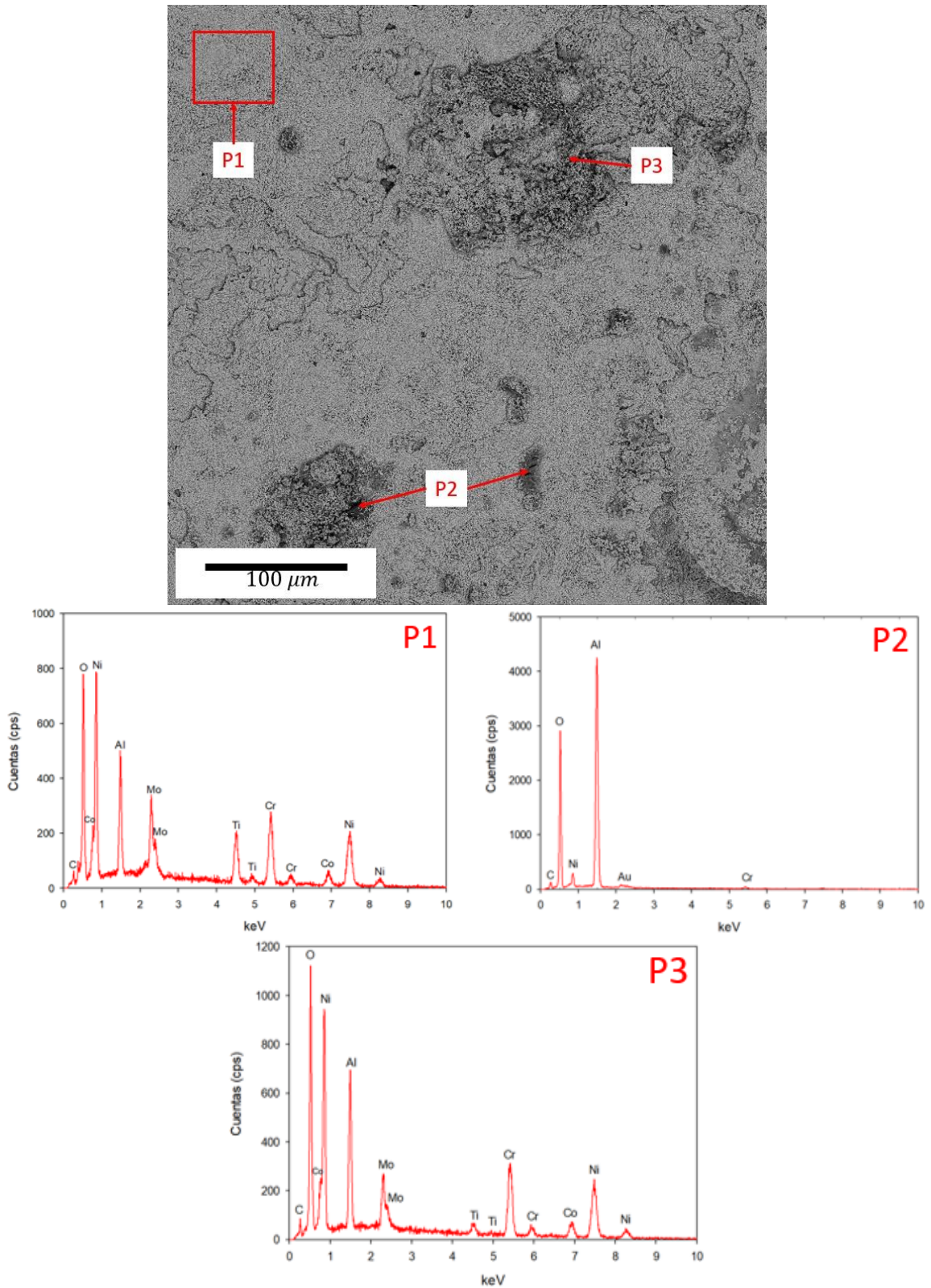


Figura 5.7 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora sin elementos dopantes (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).



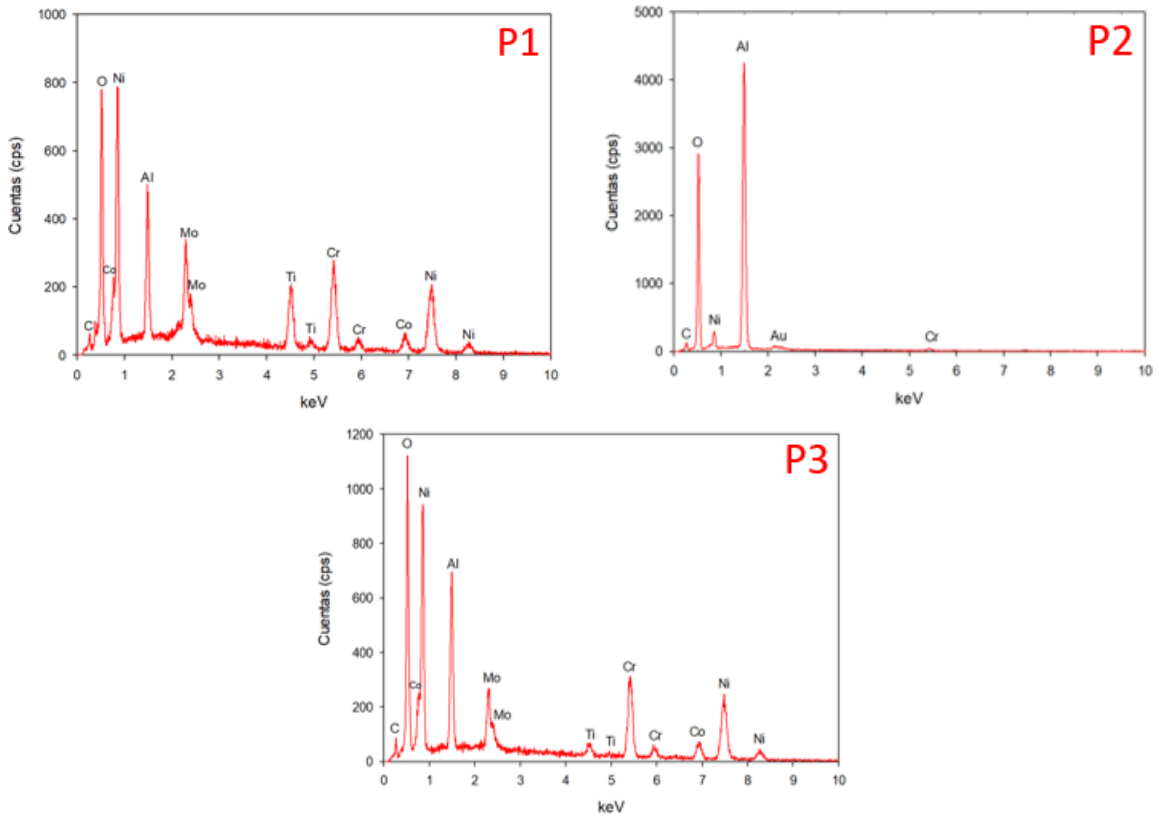
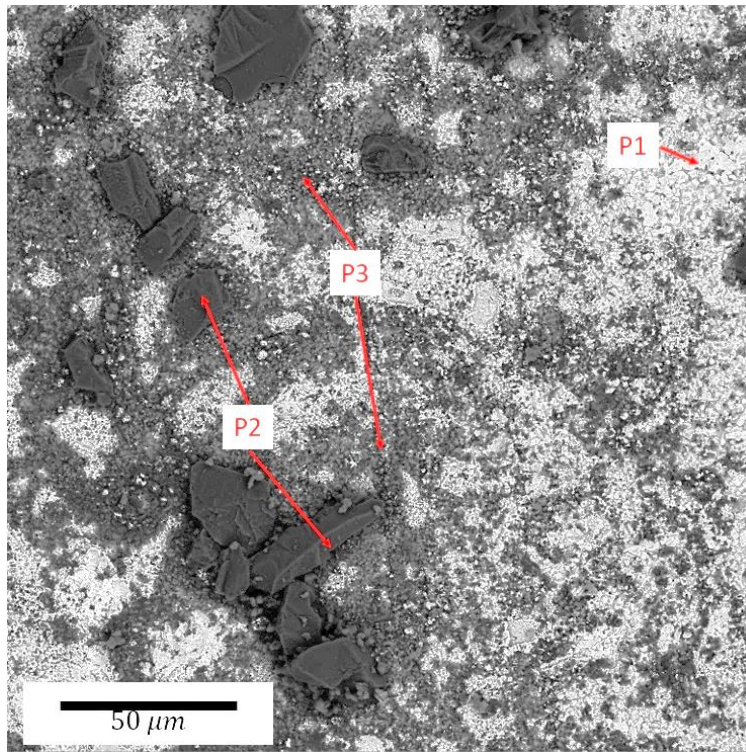


Figura 5.8 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas sin elementos dopantes (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).

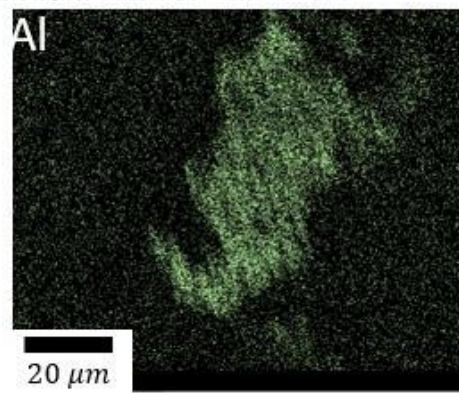
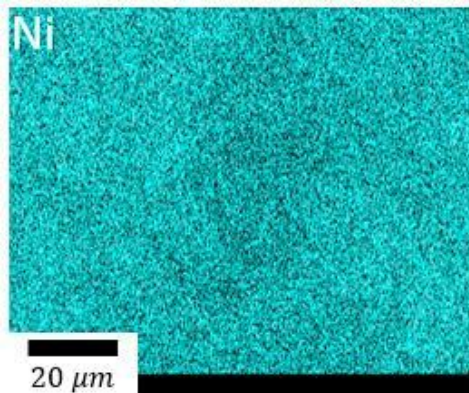
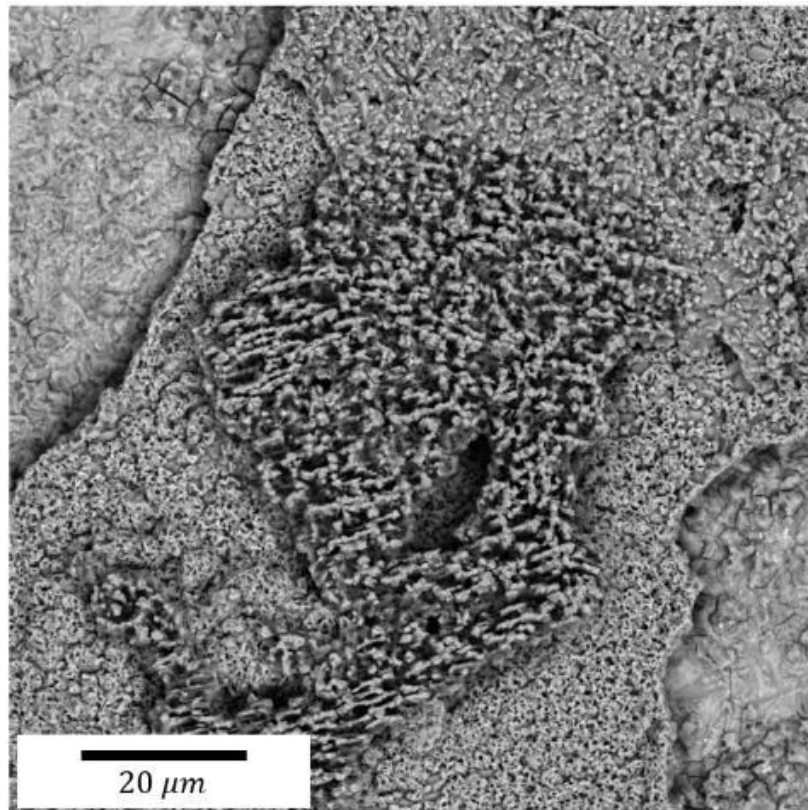


Figura 5.9 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora, sin elementos dopantes.

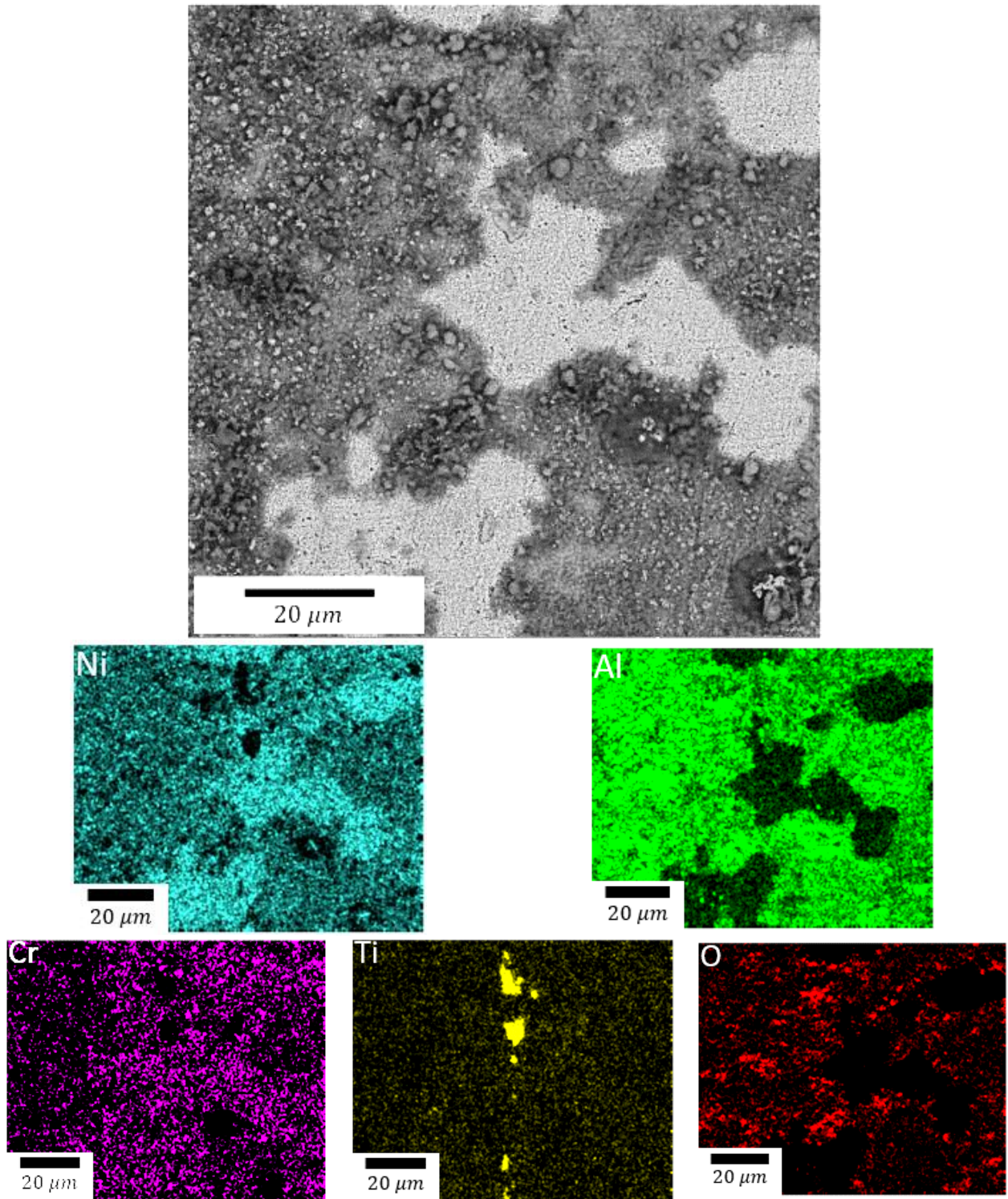


Figura 5.10 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas, sin elementos dopantes.

Finalmente, en la Figura 5.11 se presentan los resultados del análisis de mapeo elemental realizado en la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora sin elementos dopantes, se observó que aun con tiempo bajo se presenta la interacción de Al con Ni esto debido a que la temperatura para generar el recubrimiento es mayor por lo que la energía y vibración de las moléculas es mayor y permite al Al difundir a la superficie de la muestra.

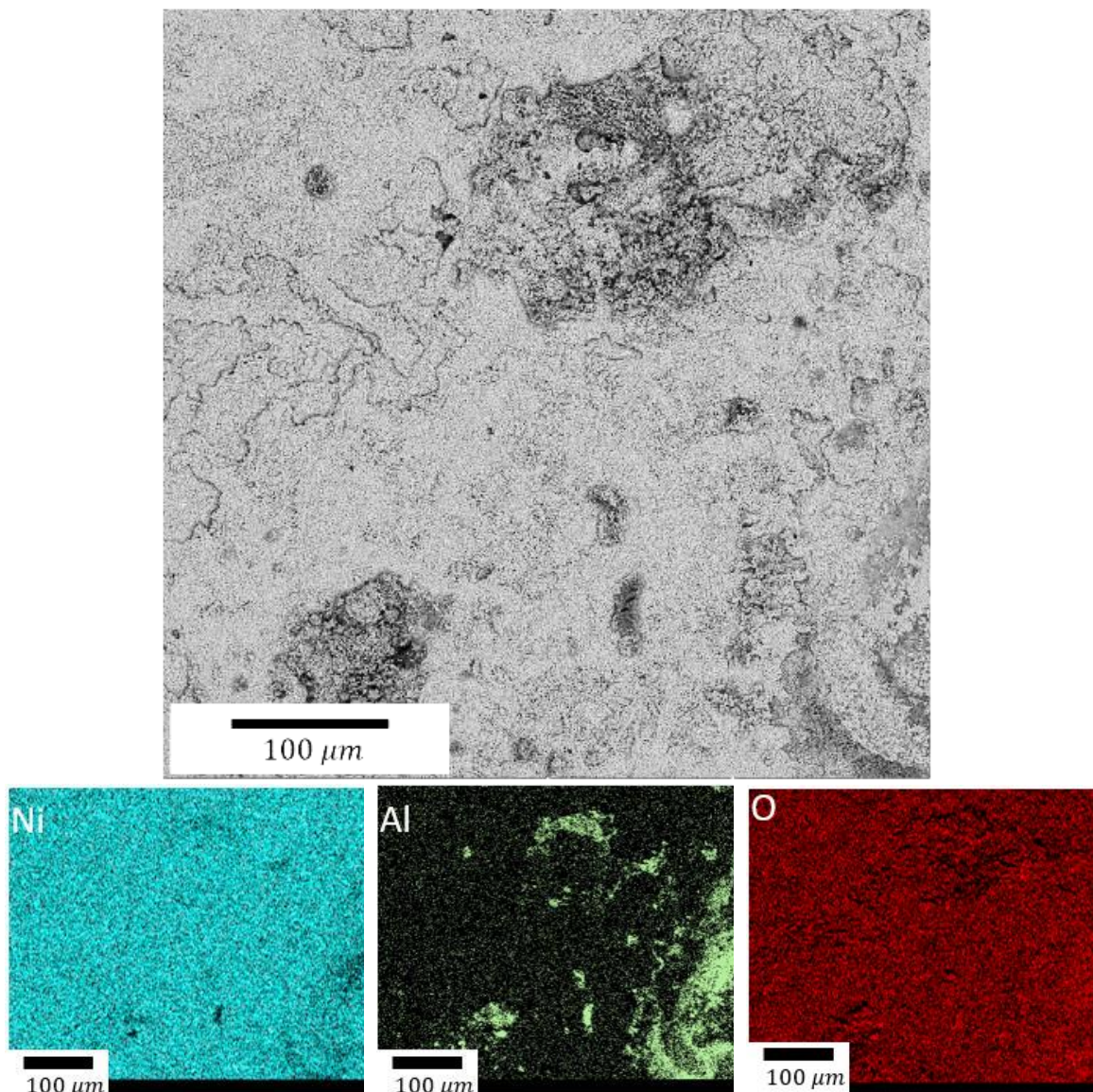


Figura 5.11 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora, sin elementos dopantes.

### 5.1.3 Análisis de sección transversal.

Posterior al análisis superficial por medio de DRX y MEB-EDX, se realizó el análisis de la sección transversal de las muestras, esto con el fin de observar los productos del recubrimiento, y así determinar la dimensión de la capa del recubrimiento generada en el material, además de poder corroborar las fases formadas en la superficie.

En la Figura 5.12 se muestra la sección transversal del recubrimiento fabricado después de una hora a 750°C. En la micrografía de electrones retrodispersados tomada en el MEB se muestra un recubrimiento compacto con buena adhesión al sustrato del cual se pueden observar cuatro zonas bien definidas marcadas como puntos P1 a P4. El análisis de composición química por energía dispersa EDX de cada una de estas zonas se muestra en las figuras 5.19 b a f. Particularmente para la zona 1 marcada con el punto P1 puede observarse que el recubrimiento está formado totalmente por los elementos Ni y Al, como era de esperarse con pequeñas trazas de los elementos principales que componen la aleación, y que son Ti, Cr y Co. De igual manera, el punto 2 presenta una composición que no difiere mucho del punto 1 y que sugieren que en esta zona también es parte del recubrimiento. Los puntos 3 y 4 además de mostrar la presencia de los elementos Ni y Al, muestra que los elementos que componen la aleación se presentan con más intensidad, probablemente porque estas regiones están más cerca del sustrato metálico en donde la difusión de Al es probablemente más reducida.

Posteriormente, en la Figura 5.13 se presenta el análisis de sección transversal del recubrimiento fabricado a 750°C por 2 horas. Al igual que en la muestra anterior los resultados se dividieron en zonas marcadas por puntos P1 a P3. El análisis de composición química por energía dispersa EDX se presenta en las figuras 5.20 b a d. En la zona P1 se aprecia que el recubrimiento está formado completamente por los elementos Ni y Al, con un leve asomo de los elementos que conforman la aleación como son el Ti, Cr y Co. Los puntos P2 y P3 no muestran un cambio significativo en la presencia del Ni y Al, pero la intensidad de los elementos que conforman la aleación aumenta, esto probablemente se deba a la cercanía al sustrato, y la difusión del Al disminuye.

Continuando con el análisis, en la Figura 5.14 se presenta el análisis de sección transversal del recubrimiento fabricado a 850°C por 1 hora. De igual manera que en

las muestras anteriores los resultados se dividieron en zonas marcadas por puntos P1 a P3. El análisis de composición química por energía dispersa EDX se presenta en las figuras 5.21 b a d. La muestra presenta una capa de recubrimiento compacta y bien adherida a la superficie de la aleación con un espesor de 200  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, lo cual es el doble que el recubrimiento generado a 750°C por 1 hora. En el punto P1 se observó que el recubrimiento está compuesto principalmente por los elementos Ni y Al, con muy poca presencia de los elementos que componen la aleación. Los puntos P2 y P3 muestran de igual manera que los elementos Ni y Al tienen una gran intensidad por lo que aun son parte del recubrimiento, solamente que la intensidad de los elementos como Ti, Cr y Co, aumenta conforme nos acercamos al sustrato.

Seguidamente en la Figura 5.15, se presenta el análisis de sección transversal del recubrimiento fabricado a 850°C por 2 horas. Los resultados se dividieron en zonas marcadas por puntos P1 a P3. El análisis de composición química por energía dispersa EDX se presenta en las figuras 5.22 b a d. En el punto P1 se observó que el recubrimiento está formado por los elementos Ni y Al. En los puntos P2 y P3 la presencia de los elementos Ni y Al continúa con una intensidad alta, conforme los análisis se acercaron al sustrato la intensidad de los elementos que conforman la aleación se intensificó.

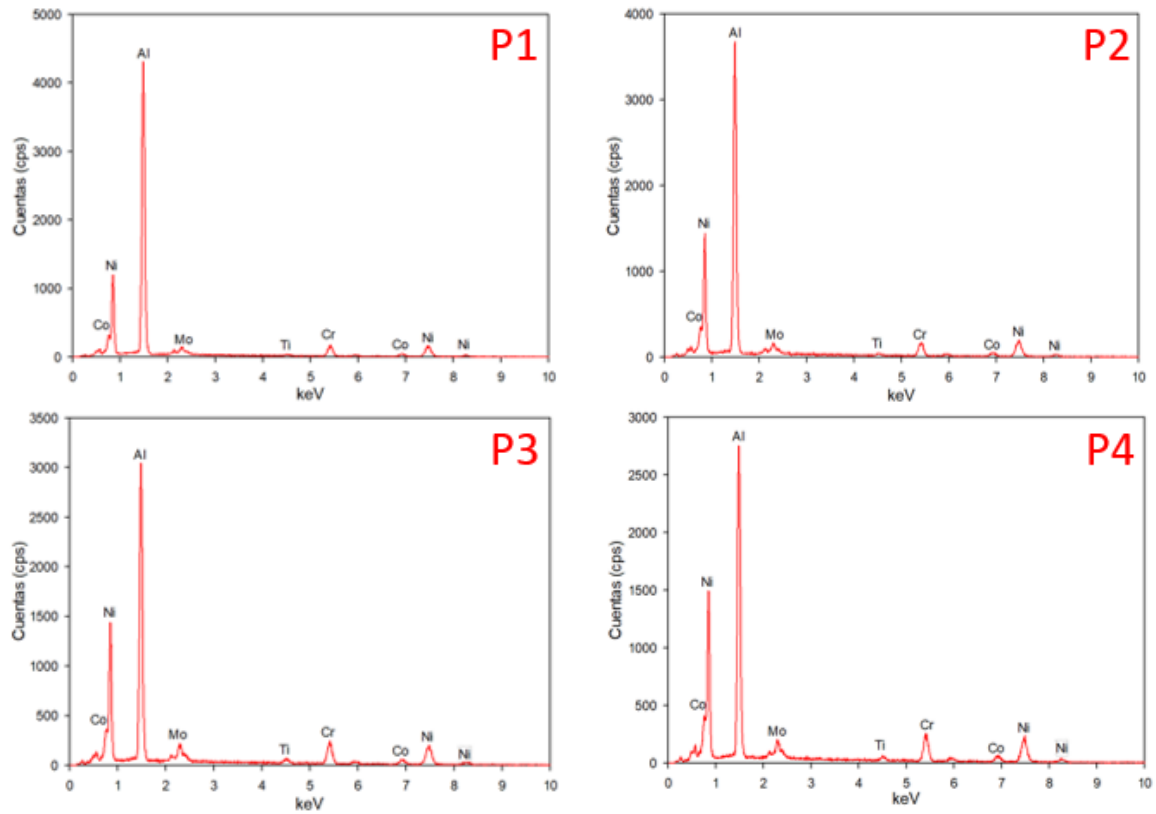
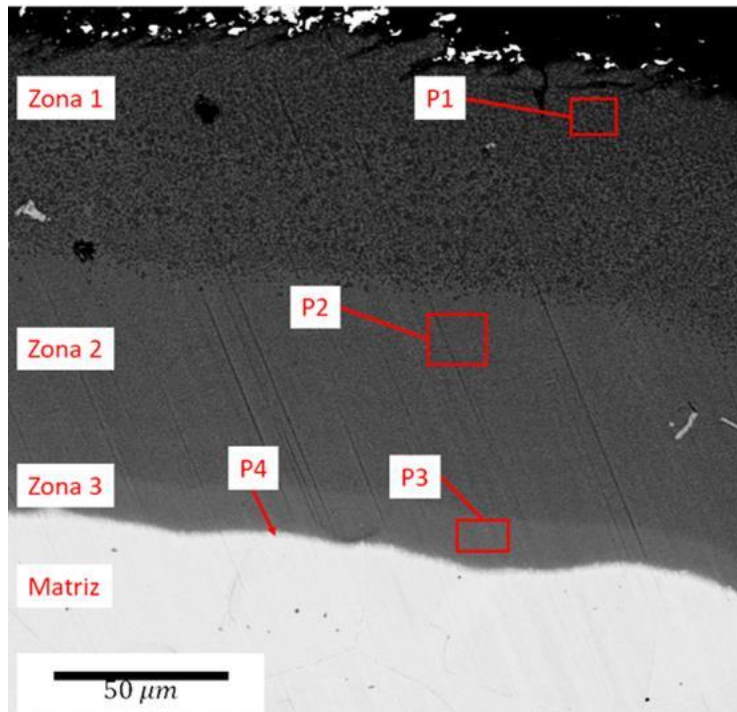


Figura 5.12 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora, sin elementos dopantes.

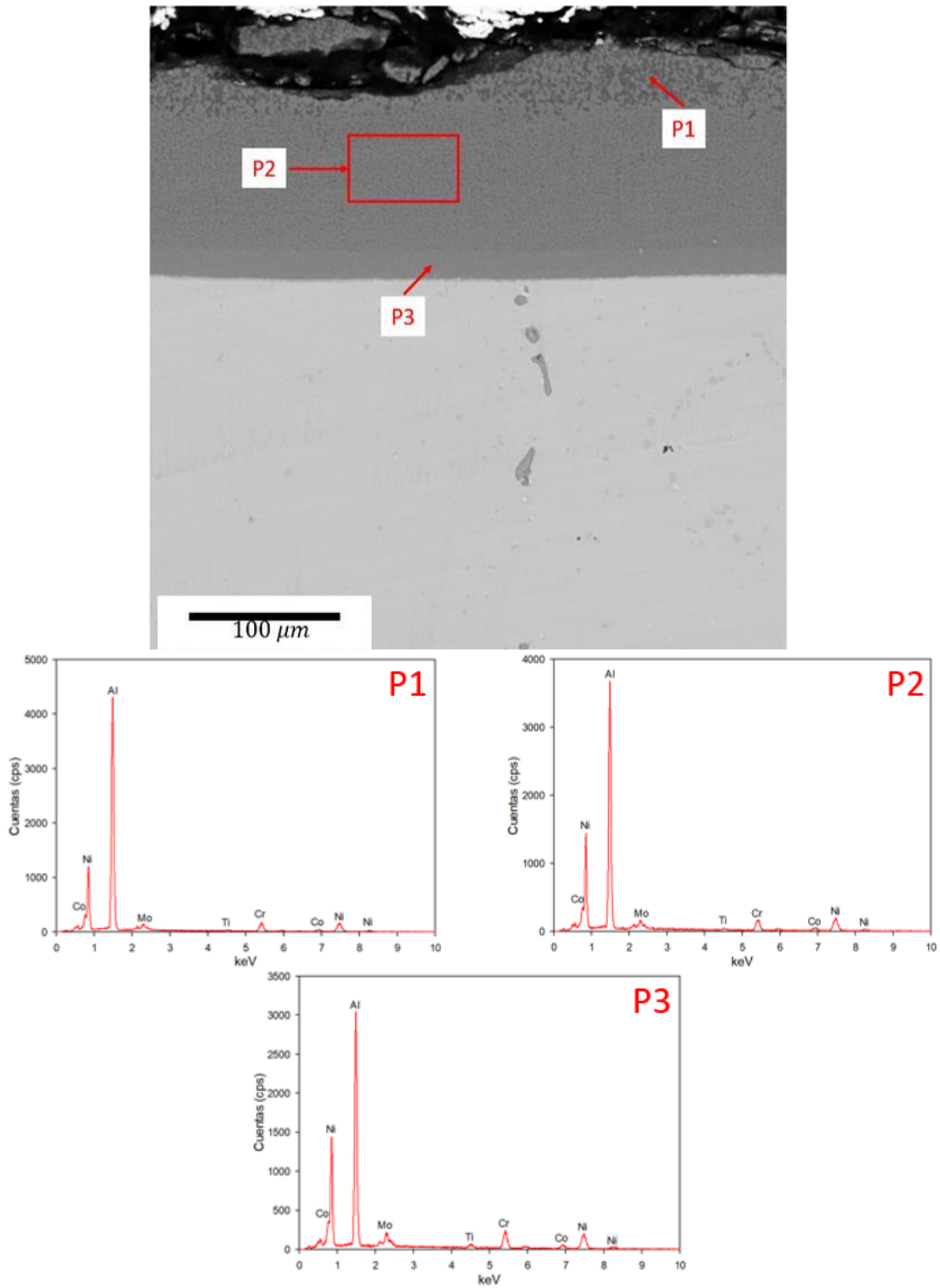


Figura 5.13 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas, sin elementos dopantes.



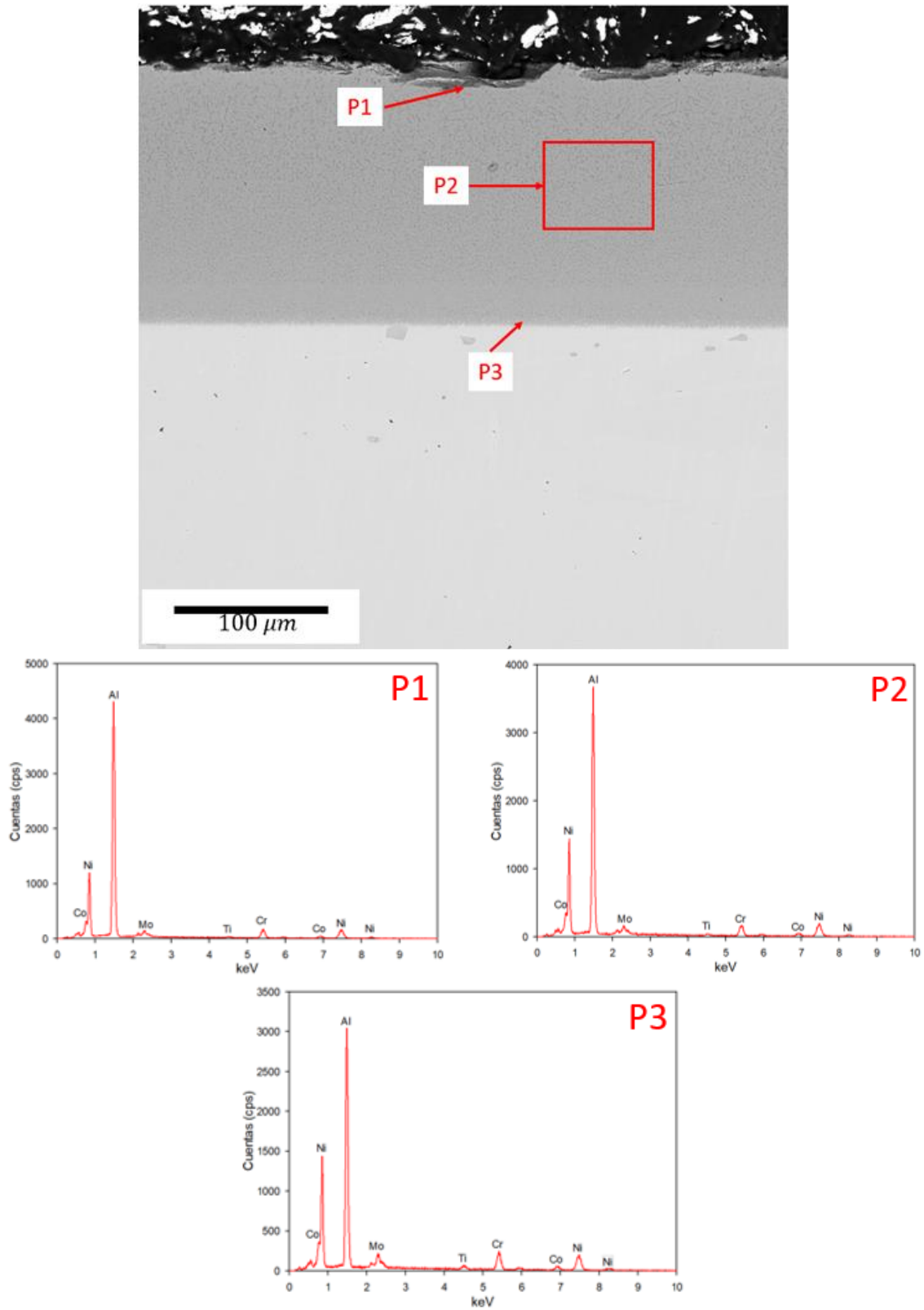


Figura 5.14 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora, sin elementos dopantes.

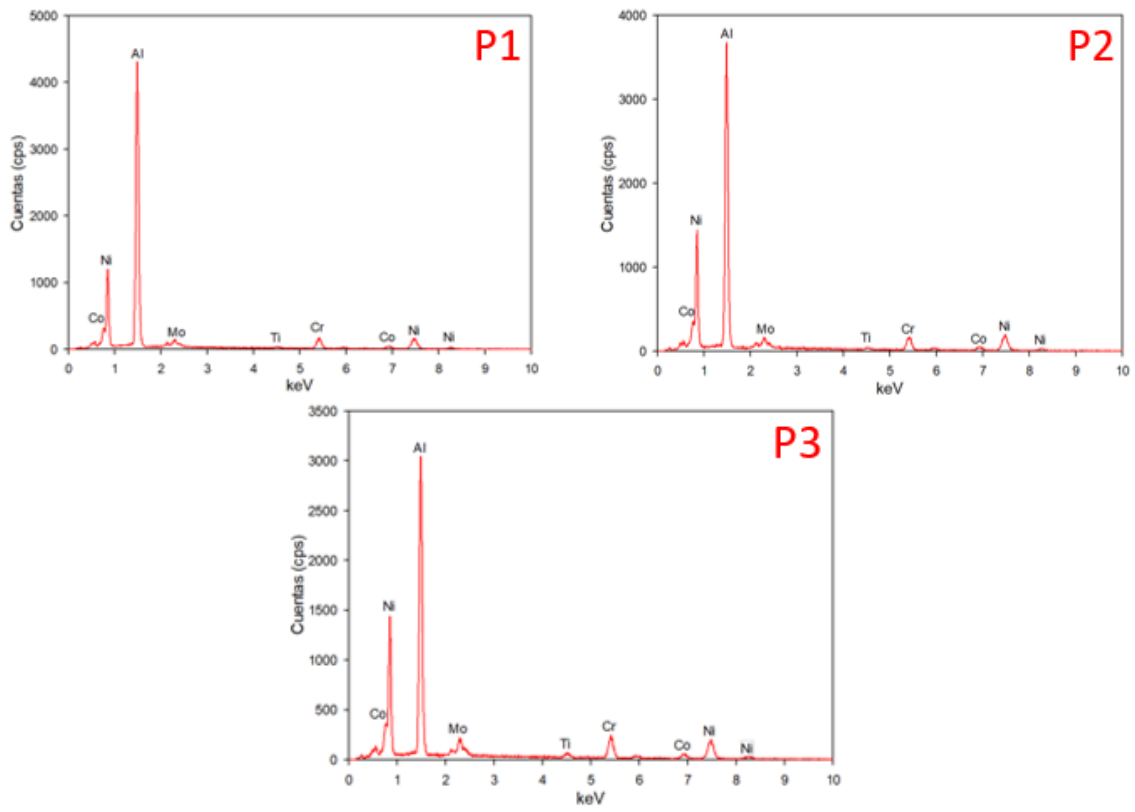
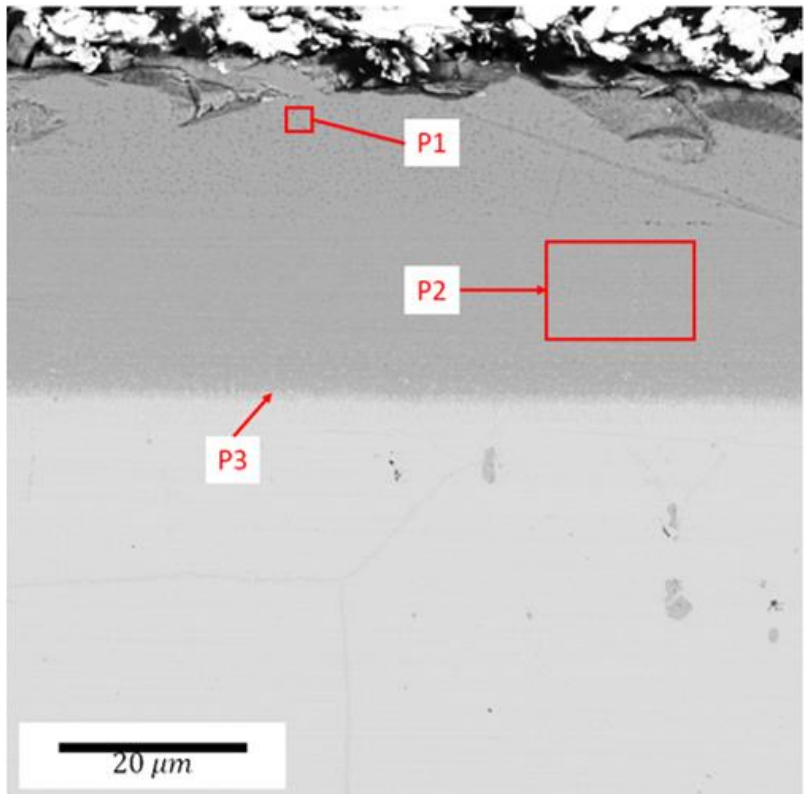


Figura 5.15 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas, sin elementos dopantes.

En la Figura 5.16 se presenta el mapeo de composición química del recubrimiento fabricado a 750°C por 1 hora sin elementos dopantes. El mapeo confirma el análisis de composición química por energía dispersa realizado en el recubrimiento, ambos análisis indican la presencia de Ni y Al en toda la capa generada, con leves trazas de los elementos que forman la aleación, en este caso el Cr. La intensidad de los elemento Ni y Al disminuye conforme la capa se aproxima al sustrato y la intensidad del Cr aumenta, probablemente por reducción en la difusión del Al.

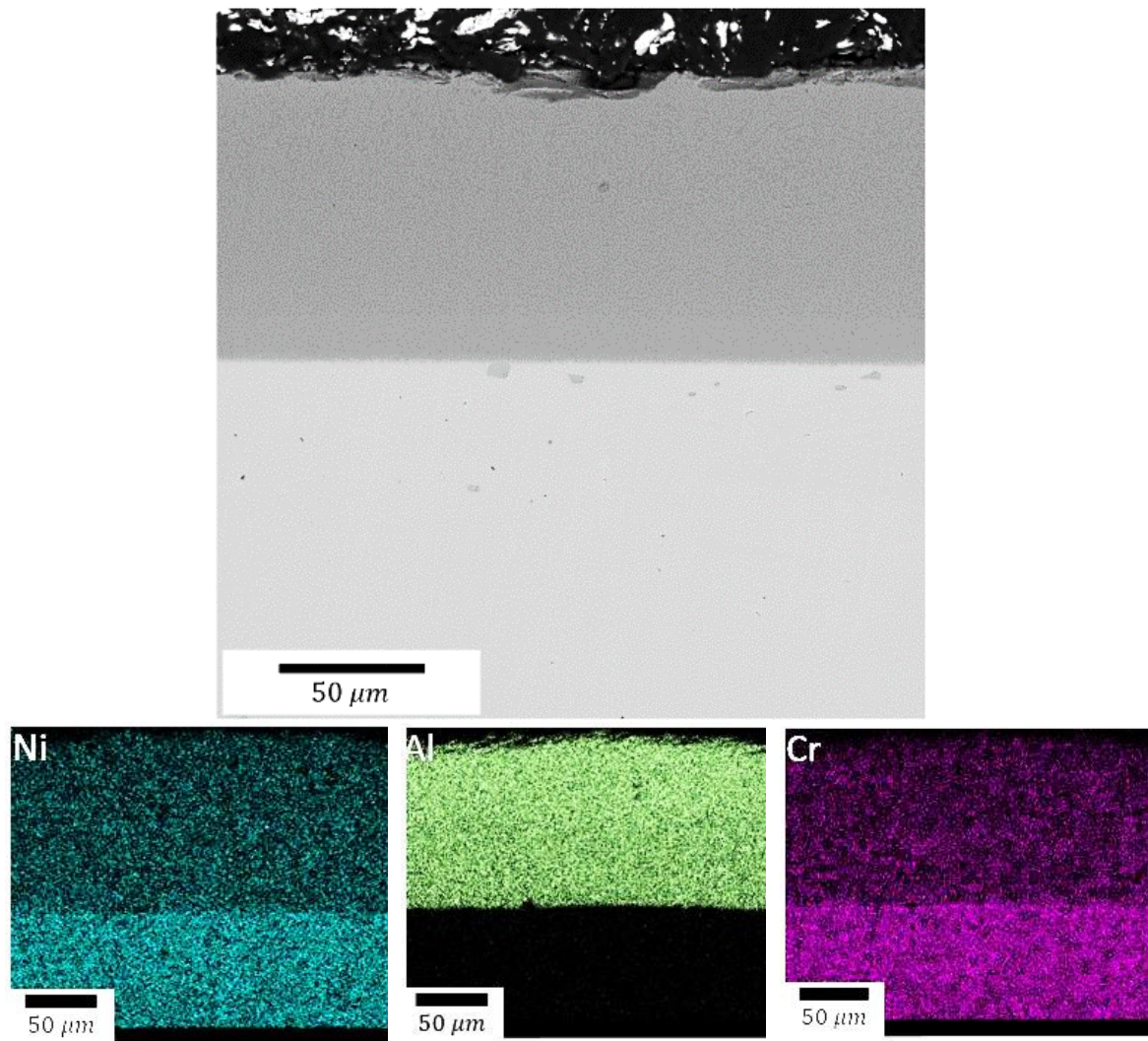


Figura 5.16 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora sin elementos dopantes.

Finalmente, en la Figura 5.17 se presenta el mapeo de composición química del recubrimiento fabricado a 850°C por 2 horas. En este análisis se observó que el recubrimiento está formado por Ni y Al y la presencia del Al disminuye conforme la capa se aproxima al sustrato.

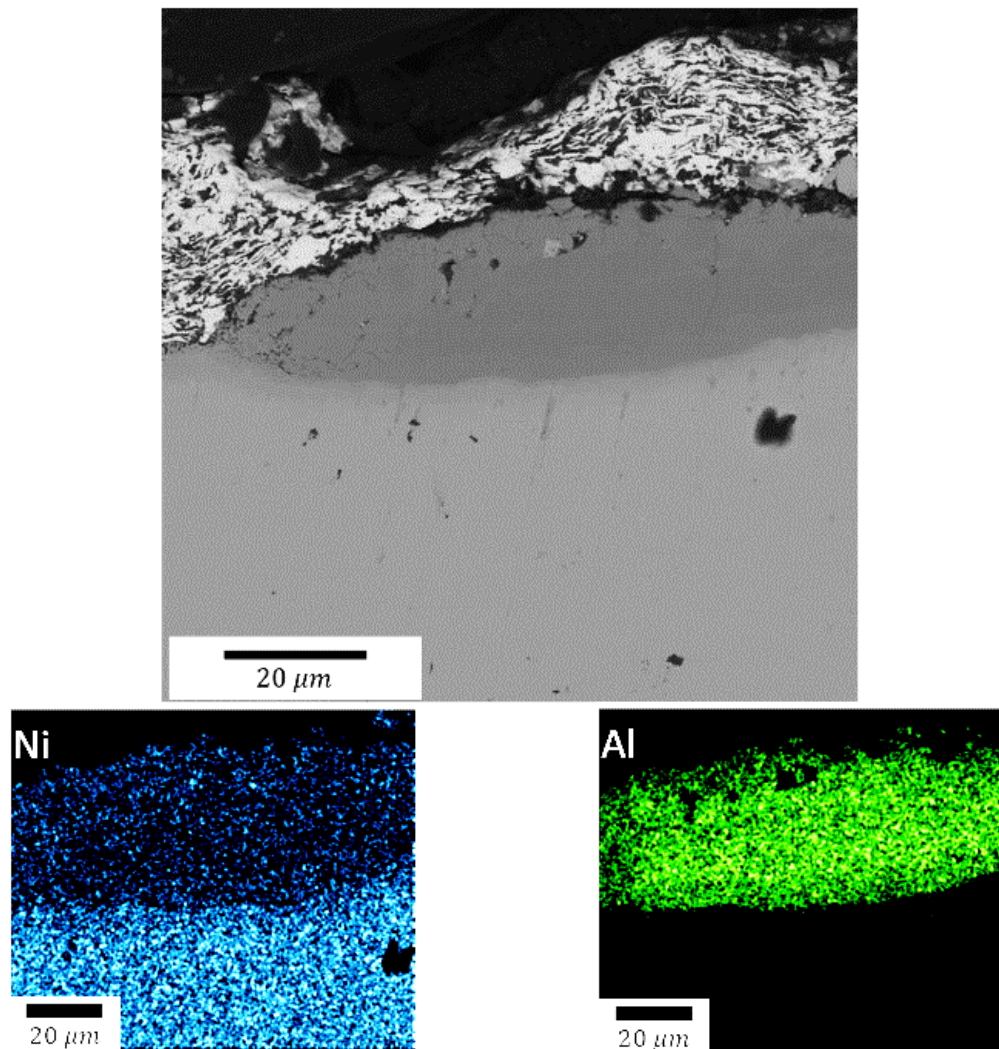


Figura 5.17 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas sin elementos dopantes.

## 5.2 Recubrimiento $\beta$ – NiAl con Hf como elemento dopante.}

### 5.2.1 Cinética del crecimiento de la capa del recubrimiento.

Al igual que con las muestras que fueron aluminizadas sin elementos dopantes, las muestras con Hf como elementos dopante fueron aluminizadas a dos temperaturas (750 y 850°C) con dos concentraciones de Hf (1% y 0.3%), por diferentes tiempos (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, y 3 horas). Las muestras fueron pesadas antes y después del proceso de aluminizado, esto con la intención de medir el cambio en masa y con esto obtener la cinética de crecimiento de la capa del recubrimiento.

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos del cambio en masa para cada condición de aluminizado.

Tabla 5.3 Cambio en masa de las muestras aluminizadas con Hf como elemento dopante.

Temperatura (°C)	750 1% wt	750 0.3% wt	850 1% wt	850 0.3% wt
$\Delta m$ 0.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	2.425	2.525	2.55	2.625
$\Delta m$ 1 hora $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	2.85	2.675	3.35	3.025
$\Delta m$ 1.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	3.525	3.4	4.075	3.7
$\Delta m$ 2 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	3.95	3.925	4.6	4.4
$\Delta m$ 2.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	4.65	4.475	4.9	4.825
$\Delta m$ 3 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	5.425	4.9	6.11	5.525

En la Figura 5.18 se presentan los resultados de evolución gravimétrica de los recubrimientos aluminizados con 0.03 y 1% de Hafnio. En las graficas puede observarse que independientemente de la temperatura de prueba, la adición de Hafnio en los distintos procesos contenidos reduce de igual manera la cinética de ganancia en peso, es decir, hace que el proceso de formación del compuesto principal NiAl sea mas lento. Los valores de ganancia en masa para cada temperatura son muy parecidos en ambos casos y mucho

menores que los valores de masa para el compuesto sin la adición de este elemento como dopante.

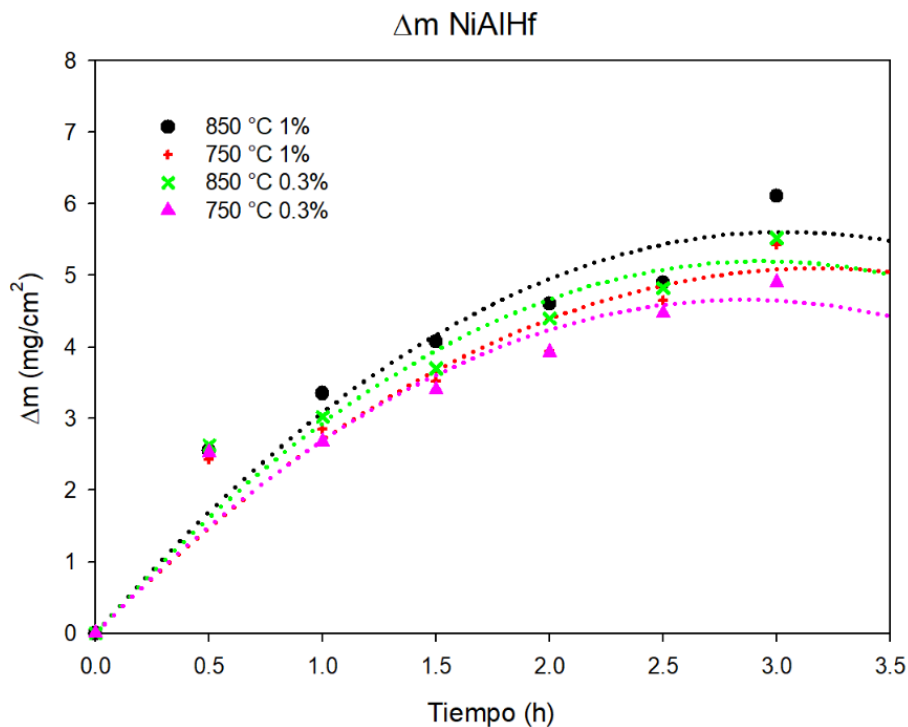


Figura 5.18 Cinética de crecimiento del recubrimiento de las muestras con Hf como elemento dopante.

En la Tabla 5.4 se muestran los  $k_p$  obtenidos para cada esta condición de recubrimiento.

Tabla 5.4  $k_p$  obtenidos para el recubrimiento con 1 y 0.3% wt de Hf como elemento dopante.

Temperatura (°C)	$K_p$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>1/2</sup> )
750 1% wt	11.5E <sup>-03</sup>
750 0.3% wt	9.9E <sup>-03</sup>
850 1% wt	12.8E <sup>-03</sup>
850 0.3% wt	11.5E <sup>-03</sup>

El valor de la energía de activación se calculo de la misma manera que en el recubrimiento sin elementos dopantes.

En la Figura 5.19 se muestra el grafico donde se obtuvo la energía de activación del recubrimiento con 1%wt de Hf como elemento dopante en un rango de temperaturas de 750 a 850°C.

En la Figura 5.20 se muestra el grafico donde se obtuvo la energía de activación del recubrimiento con 0.3%wt de Hf como elemento dopante en un rango de temperaturas de 750 a 850°C.

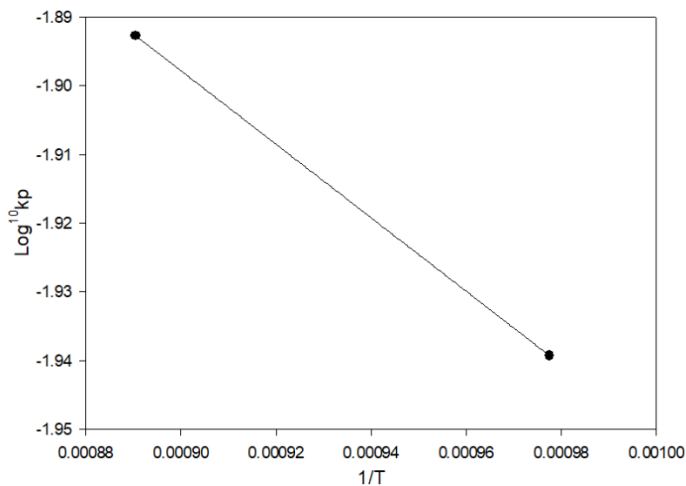


Figura 5.19 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 1%wt de Hf como elemento dopante.

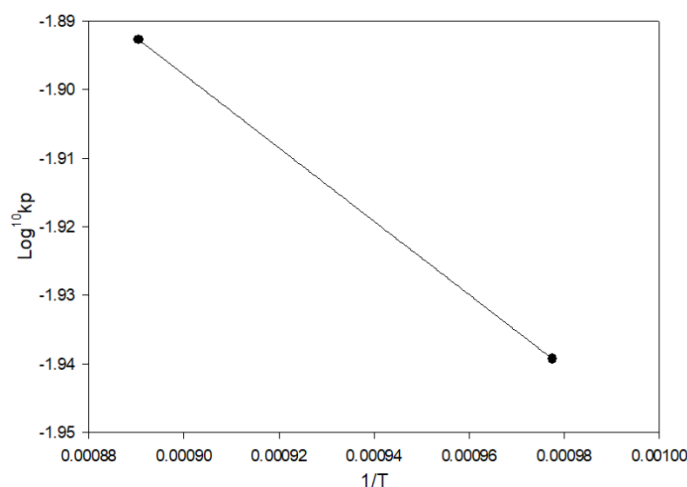


Figura 5.20 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 0.3% wt de Hf como elemento dopante.

### 5.2.2 Difracción de rayos-X.

El análisis de difracción de rayos-X se llevó a cabo con el fin de conocer los productos generados por el proceso de aluminizado en la superaleación. Tomando en cuenta la composición química de la muestra, la composición de los polvos utilizados durante el proceso para generar el recubrimiento y la atmosfera inerte en la cual se generó el mismo.

En la Figura 5.21 y 5.22 se hace una comparación de los diagramas de difracción de las muestras aluminizadas a 750°C con 1% y 0.3% de Hf como dopante, respectivamente, a diferentes tiempos (1, 2, y 3 horas). En la Figura 5.21 se observa que en las superficie de la muestra se formó la deseada fase NiAl sin necesidad de realizar un TT posterior a la fabricación del recubrimiento a la muestra, y además se observa reacción del elemento Hf con el recubrimiento formando una fase en la superficie lo cual podría afectar el desarrollo de las pruebas de oxidación a alta temperatura ya que, debido al gran tamaño del átomo del elemento Hf se podrían generar vacancias por las cuales el Cr y Ti pueden difundir hacia la superficie e interactuar con oxígeno formando óxidos de Cr y Ti. En el difractograma, también se pueden observar los elementos y fases presentes en la matriz de la superaleación como el Ti, Cr, y la fase  $\gamma'$ . Es importante señalar que, las reflexiones características de la



matriz metálica van perdiendo intensidad al aumentar el tiempo de difusión del tratamiento para generar el aluminizado.

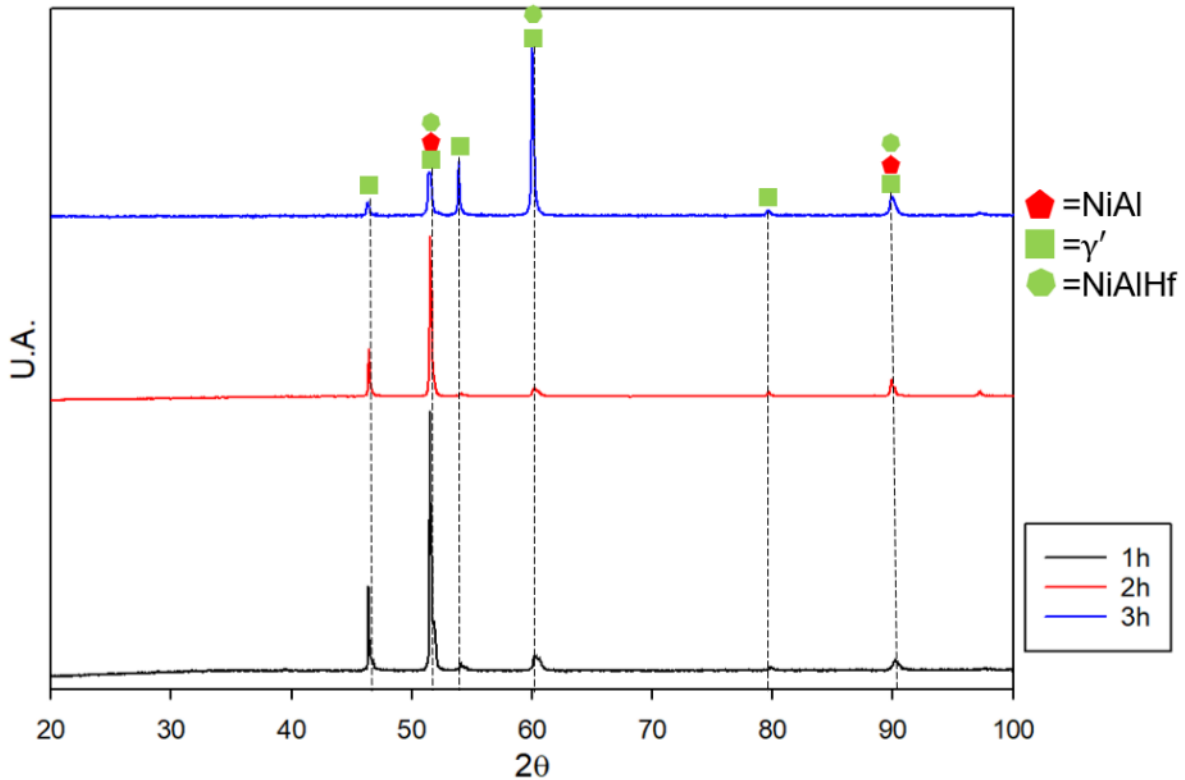


Figura 5.21 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 1% Hf como elemento dopante.

Siguiendo con el análisis de difracción de rayos-X, en la Figura 5.22 que es el recubrimiento dopado con 0.3% wt Hafnio se puede observar que, al igual que en la Figura 5.21 se presentan las fases  $\beta$ -NiAl y la interacción del Hf en la superficie para formar un compuesto NiAlHf. Es importante mencionar que, durante este análisis se detectó la presencia de óxido de Al cuyas reflexiones aumentan conforme se incrementa el tiempo del aluminizado. Adicionalmente se puede comentar que, las reflexiones también aumentaron con respecto al tiempo de aluminizado, estos dos fenómenos se puede deber al aumento del porcentaje de Hf en el aluminizado, ya que este interactúa en la superficie y forma fases no estequiométricas con el Ni Al, y debido al gran tamaño del átomo de Hf con respecto al Al y Cr evita que el Al interactúe con el Ni y permite que el Cr difunda a la superficie; al igual

que en la muestra anterior se presentan los elementos y fases de la matriz como son el Ti, CR y la fase  $\gamma'$ .

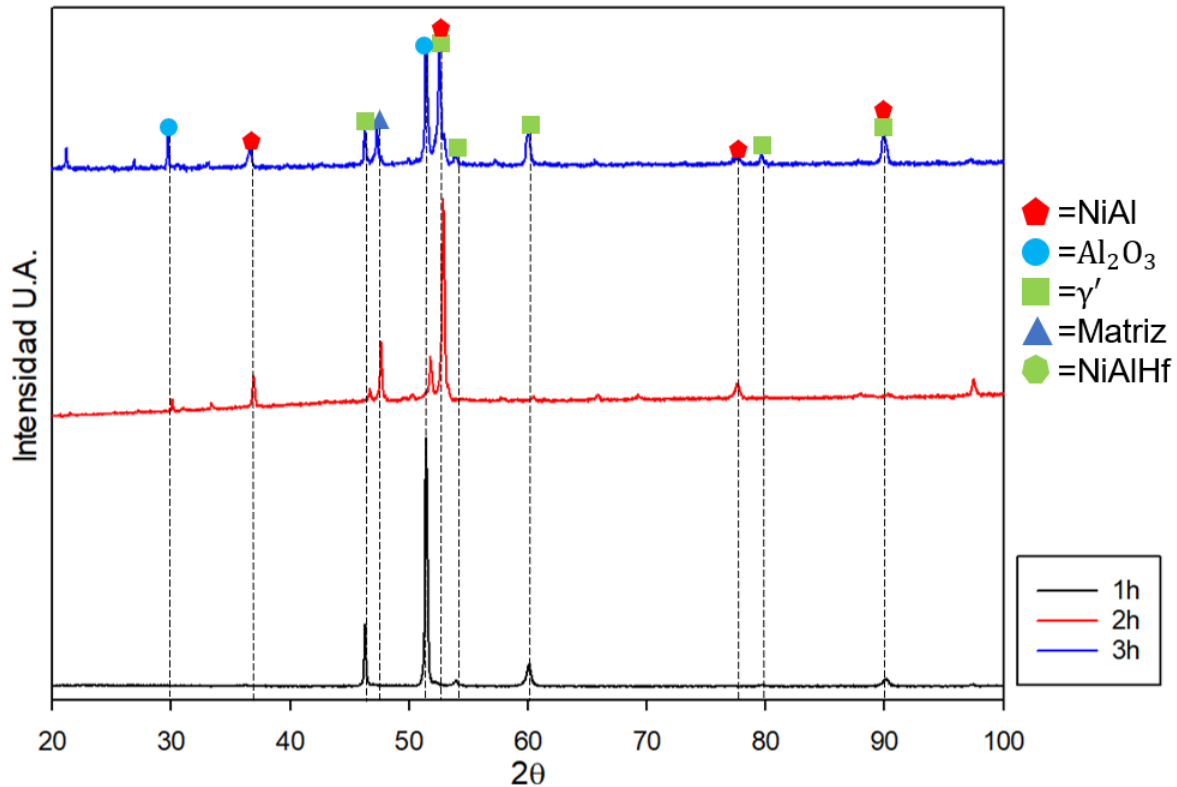


Figura 5.22 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 0.3% Hf como elemento dopante.

En las Figuras 5.23 y 5.24 se muestran los espectros de difracción de las muestras aluminizadas a 850°C con 1 y 0.3% wt de Hf como dopante, respectivamente, a diferentes tiempos (1, 2, y 3 horas). En la Figura 5.23 se observa que al igual que las muestras que fueron aluminizadas a 750°C se formó la fase  $\beta$ -NiAl sin necesidad de un TT posterior. De igual manera, en los difractogramas se indica la presencia de óxido de Al pero las reflexiones de este disminuyen conforme se aumenta el tiempo del aluminizado. Durante el análisis también fue posible identificar reflexiones características de la matriz y la fase  $\gamma'$ .

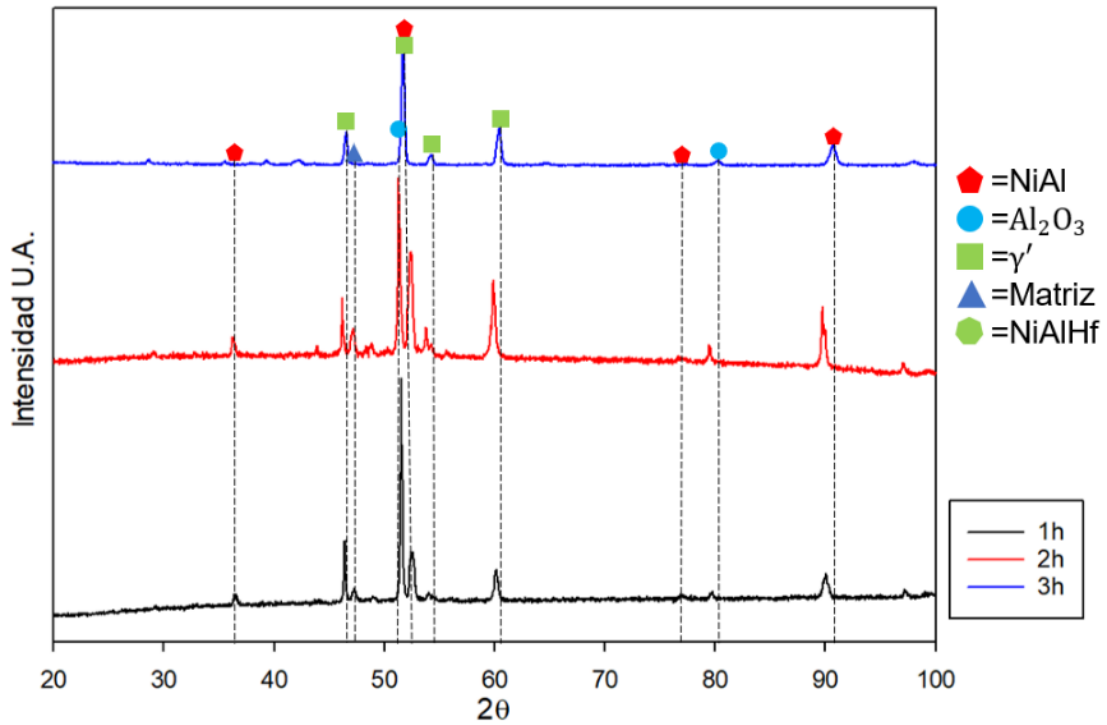


Figura 5.23 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 1% Hf como elemento dopante.

En la Figura 5.24 se presentan los mismos casos que en la muestra con 1% de Hf como dopante.

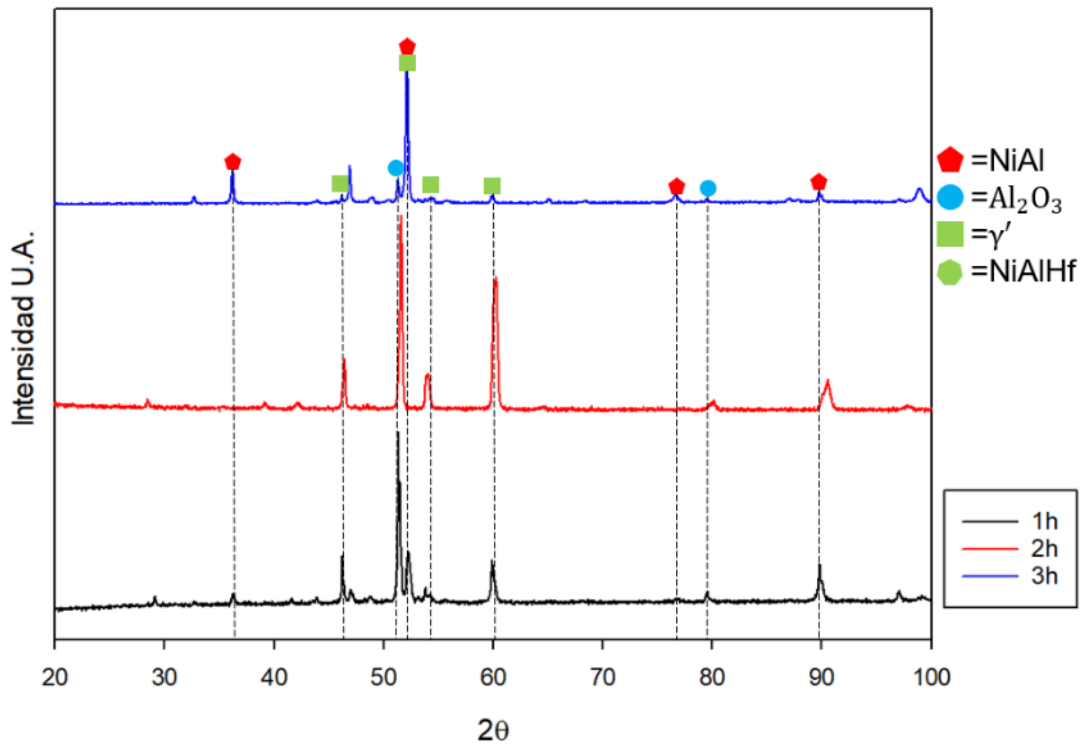


Figura 5.24 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 0.3% Hf como elemento dopante.

### 5.2.2.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido.

Posterior al análisis de difracción de rayos-X se analizaron las muestras mediante MEB tanto la superficie como la sección transversal de estas, con el fin de observar a detalle la morfología de los compuestos formados en la superficie y por medio del EDX corroborar la composición química de los productos generados por el proceso de aluminizado a diferentes tiempos.

Con el fin de corroborar la información que se obtuvo en los análisis mediante difracción de rayos-X se realizaron análisis de composición química en la superficie con el detector de EDX integrado al MEB.

En la Figura 5.25 se presentan los resultados de los análisis de EDX en la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante; en el Punto 1, Punto 2, y Punto 3 se observa que hay estructuras ricas en el elemento Al en la superficie y que estas están rodeados por la fase deseada NiAl, en el Punto 4 se muestra que no toda la muestra fue recubierta por completo y que a pesar de este tiempo, existen zonas en la

superficie de la aleación que no lograron formar el recubrimiento y que al momento de sacar la retorta del horno estas, al encontrarse aun a alta temperatura, reaccionaron con el oxígeno del ambiente y a formaron óxidos en la superficie como se indica en los espectros de EDX donde se aprecia dicho elemento.

En la Figura 5.26 se presentan los resultados de los análisis de EDX en la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante; como se mencionó se presentan solo óxidos de Cr y oxido de Ti en la superficie de la muestra, esto se debe por lo mencionado anteriormente por que el Hf interactuó con el recubrimiento formando una fase no estequiométrica y debido a las vacancias que genero por su gran tamaño con respecto a los átomos de Cr y Ti permitió a estos difundir a la superficie e formar óxidos al interactuar con el oxígeno.

En la Figura 5.27 se presentan los resultados de los análisis de EDX en la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante; en el Punto se presenta un nódulo de Al en la superficie del material que proviene del Al que no interactuó con el Ni para formar NiAl, en el Punto 2 se presenta Cr que difundió a la superficie y formo oxido de Cr, debido a las vacancias que dejo el Hf, en el Punto 3 se presenta que el recubrimiento difundió a los limites de grano debido a que es la zona de mayor energía y también se presenta que el Ti difundió a esta zona como es común con el.

En la Figura 5.28 se presenta el mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Hf; se puede observar que el Al esta presente en casi toda la superficie de la muestra pero también existen los nódulos de oxido de Al que se formaron debido al Al que no interactuó con Ni para formar la fase NiAl, también se observa que el Cr y Ti difundieron a la superficie de la muestra e interactuaron con el oxígeno formando óxidos de Cr y Ti.

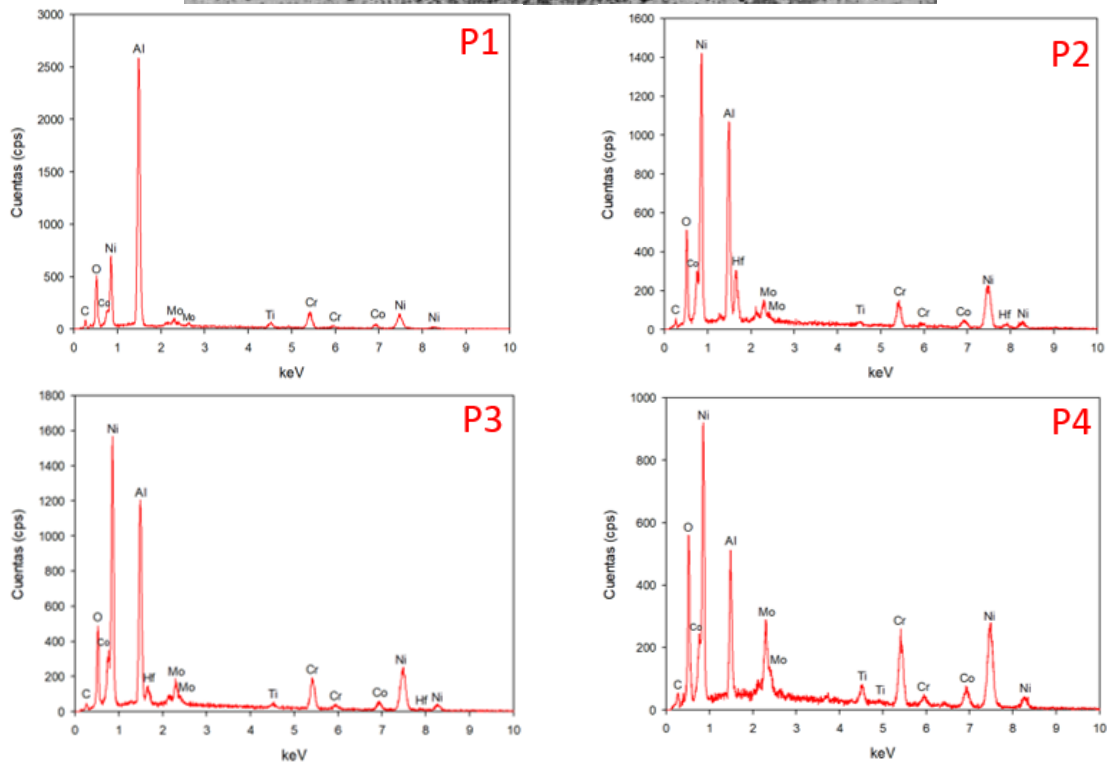
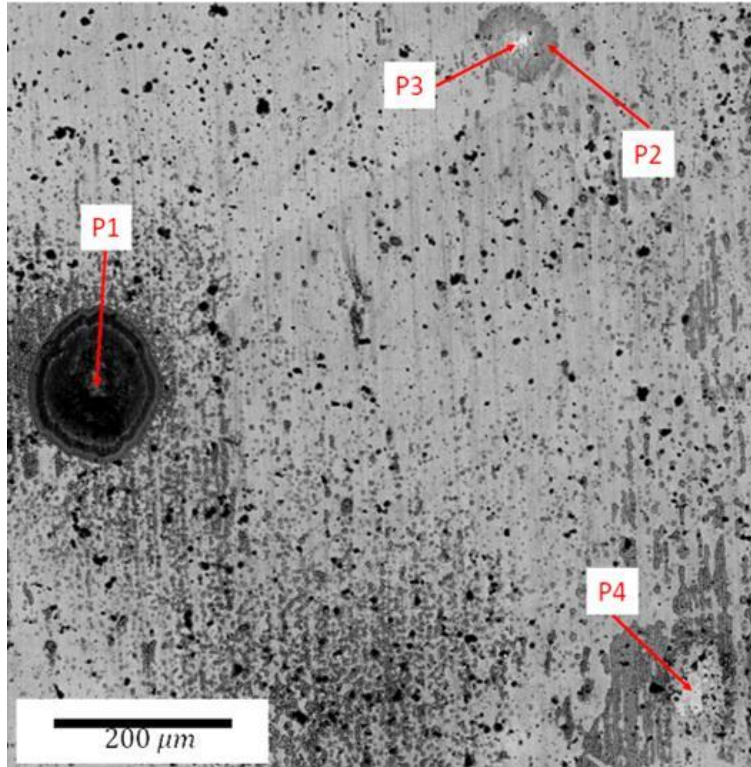


Figura 5.25 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3, P4=Punto4).

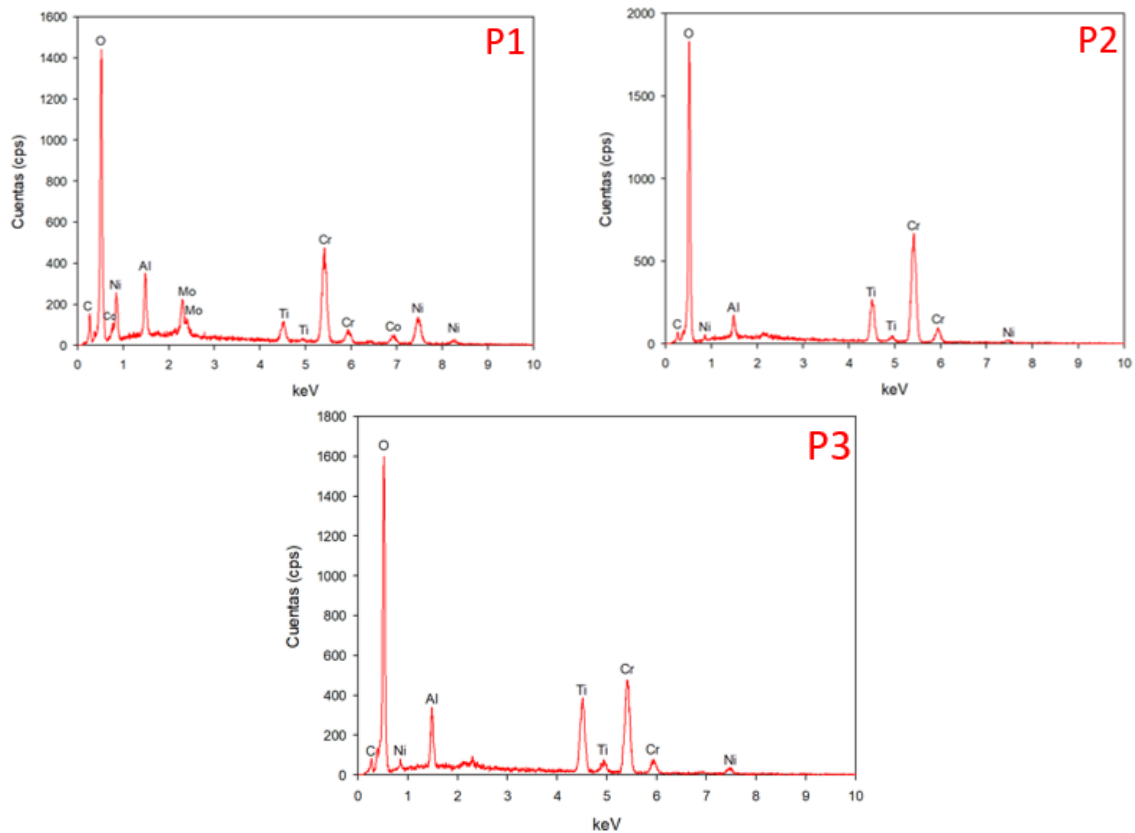
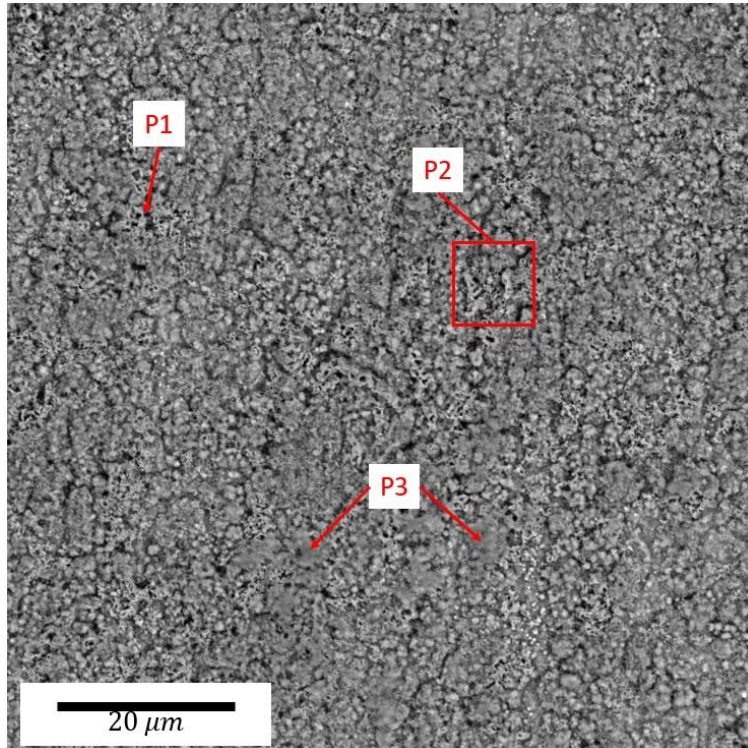


Figura 5.26 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).

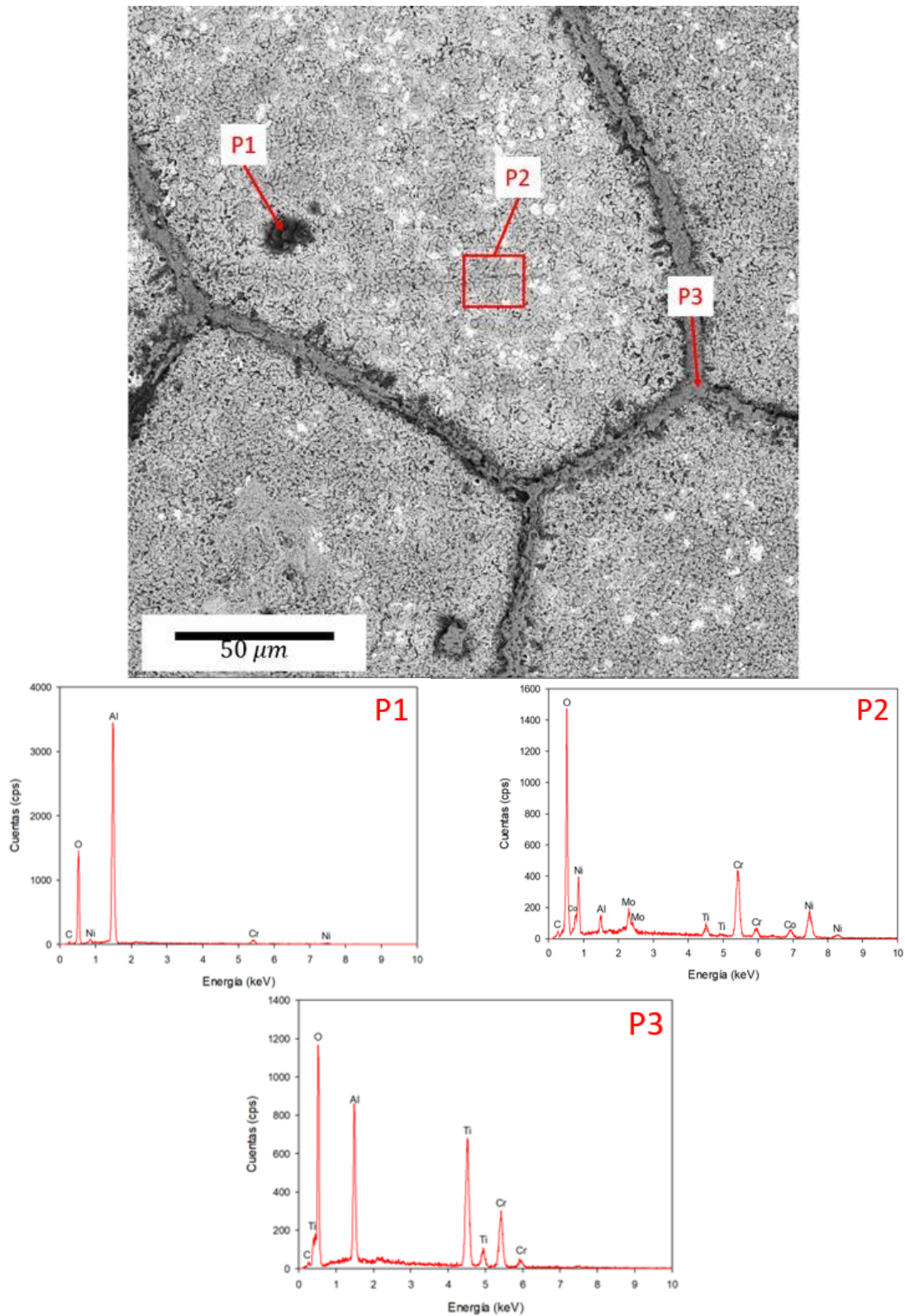


Figura 5.27 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).



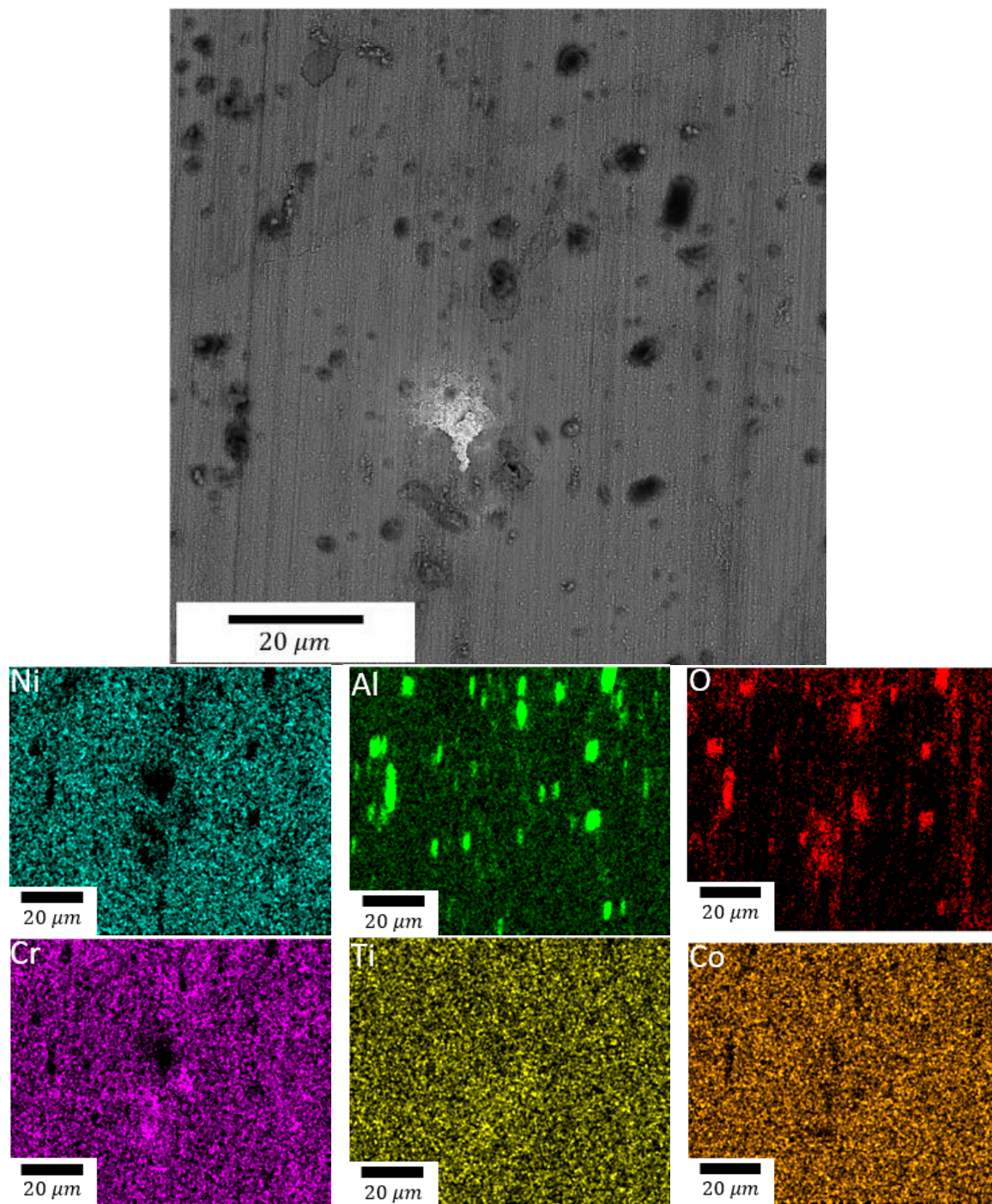


Figura 5.28 Mapeo de composición química mediante MEB.EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante.

En la Figura 5.29 se presenta el mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Hf; el análisis de esta muestra indica que una

gran cantidad de la superficie se cubre de óxido de Cr y óxido de Ti principalmente, aunque también aparece el Al en ciertas zonas junto con el elemento Ni, lo que sugiere que efectivamente el Cr y Ti difundieron a la superficie y desplazaron al recubrimiento dentro de la muestra.

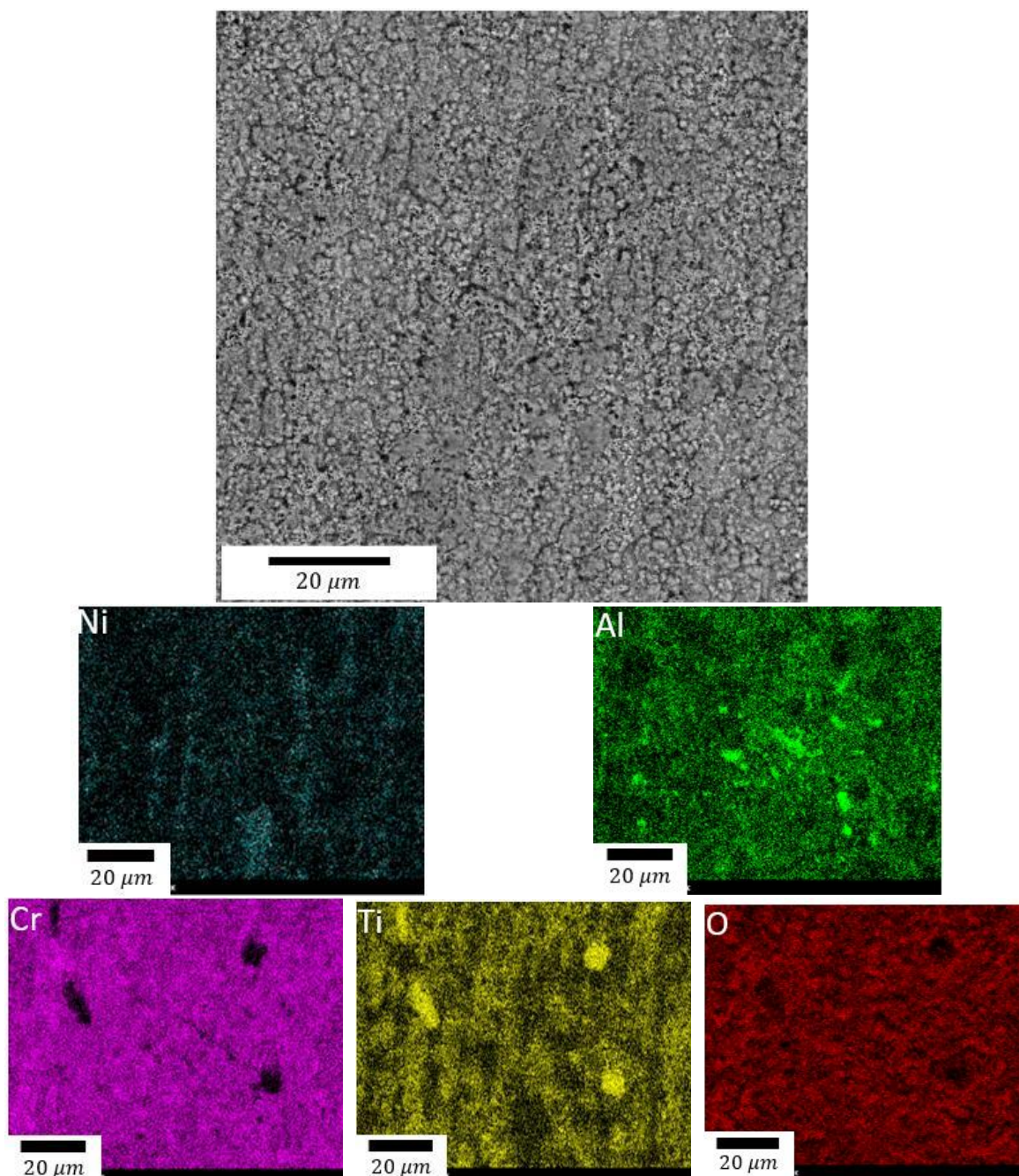


Figura 5.29 Mapeo de composición química mediante MEB.EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante.

En la Figura 5.30 se presenta el mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 850°C durante 2 horas con 0.3% de Hf; donde se observa que tanto el Ti y el recubrimiento difundieron a los límites de grano por que como se mencionó anteriormente es la zona de mayor energía, en la superficie se puede observar que el Cr difundió a la superficie interactuando con el oxígeno formando óxido de Cr esto debido a las vacancias generadas por la interacción del Hf con el recubrimiento.

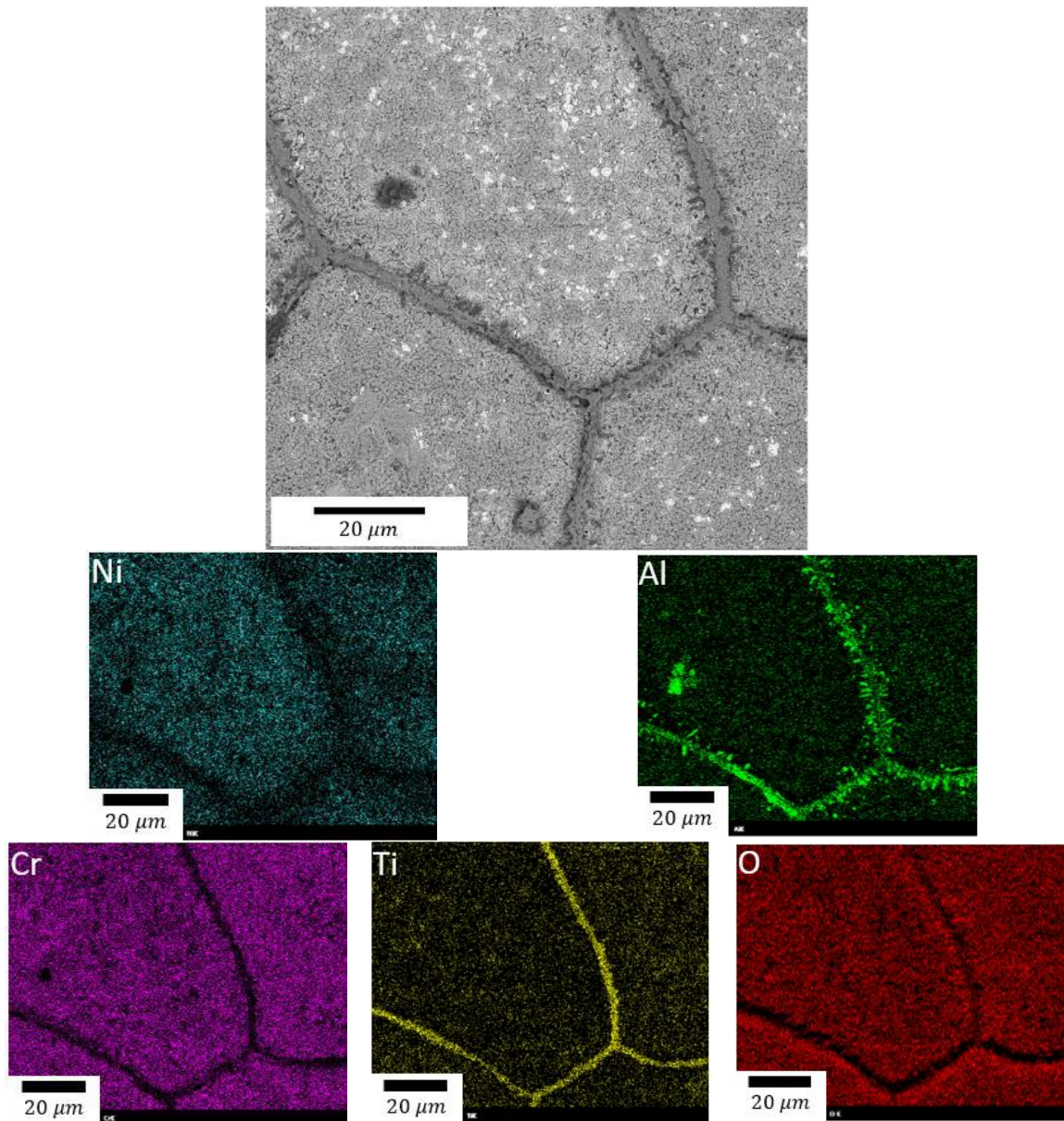


Figura 5.30 Mapeo de composición química mediante MEB.EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante.

### **5.2.3 Análisis de sección transversal.**

Posterior al análisis superficial por medio de DRX, MEB-EDX, se realizó el análisis de la sección transversal de las muestras, esto con el fin de observar los productos del recubrimiento, y así determinar la dimensión de la capa del recubrimiento generada en el material, además de poder corroborar las fases formadas en la superficie.

En la Figura 5.31 se presenta el análisis de composición química que se realizó a la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante; en la cual se puede ver que en los tres Puntos que se analizaron se las zonas presentan la fase NiAl, siendo el Punto 1 rico en Al, y hay poco Ti y Cr presente en la capa del recubrimiento aun en la zona de interdifusión.

Finalmente, en la Figura 5.32 se presenta el mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante; se observa que en la capa del recubrimiento se observa la interacción NiAl, que esta dividida en zonas siendo la mas cercana a la superficie la mas rica en Al, y que el Cr y Ti tiene baja presencia en esta.

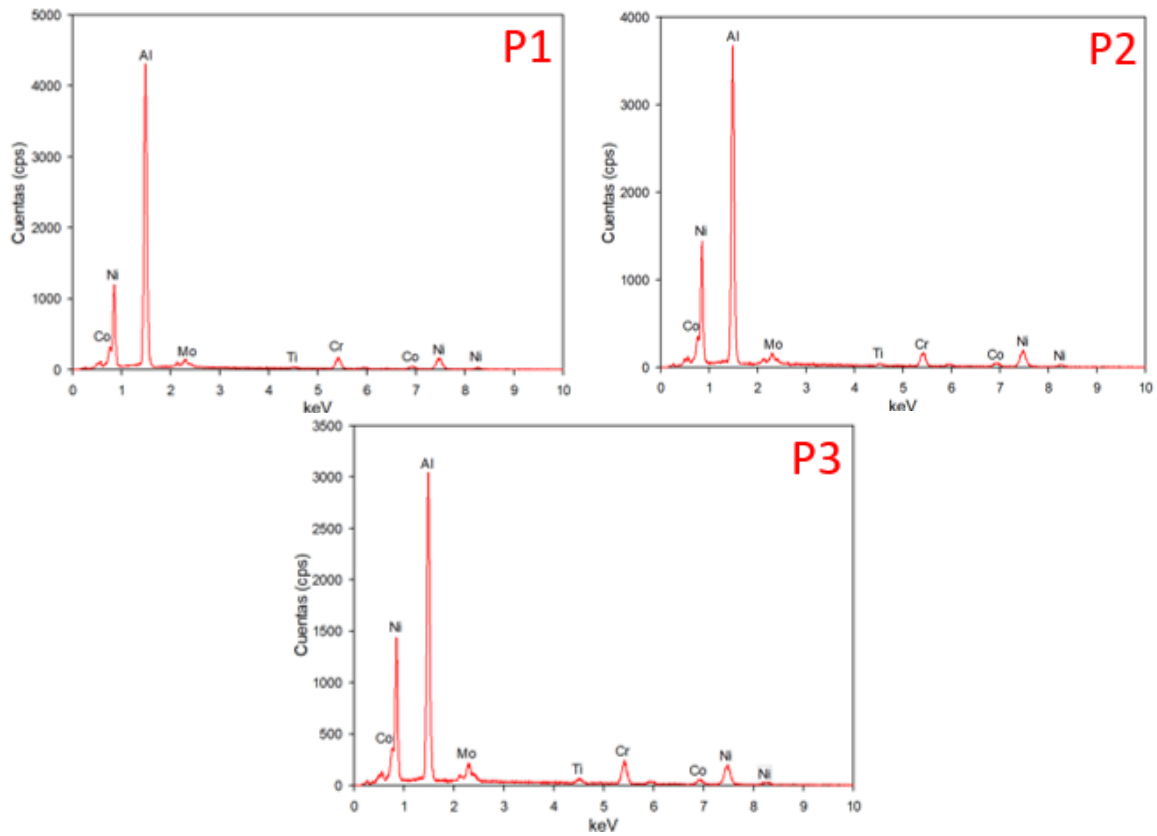
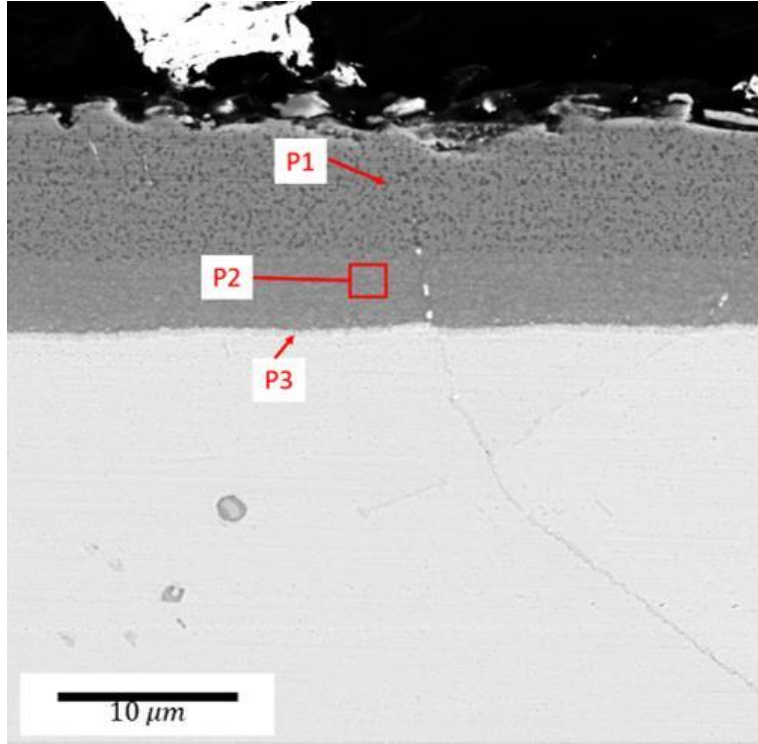


Figura 5.31 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).

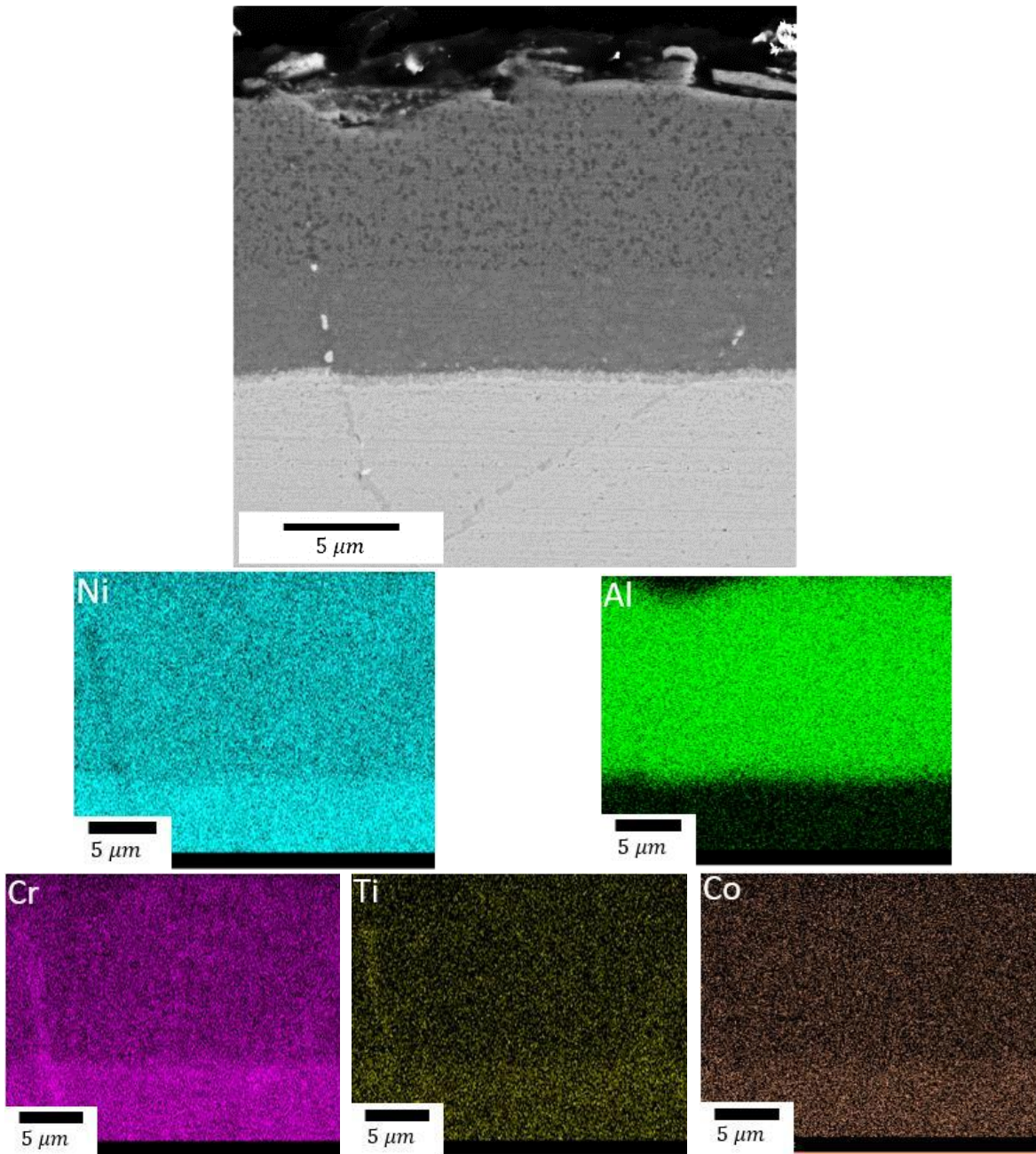


Figura 5.32 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante.

### 5.3 Recubrimiento $\beta$ – NiAl con Y como elemento dopante.

#### 5.3.1 Cinética de la capa del recubrimiento.

Al igual que con las muestras anteriores, las muestras con Y como elementos dopante fueron aluminizadas a dos temperaturas (750 y 850°C) con dos concentraciones de Hf (1% y 0.3%), por diferentes tiempos (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, y 3 horas). Las muestras fueron pesadas antes y después del proceso de aluminizado, esto con la intención de medir el cambio en masa y con esto obtener la cinética de crecimiento de la capa del recubrimiento.

En la Tabla 5.3 se presentan los resultados del cambio en masa obtenido para cada condición del aluminizado.

Tabla 5.5 Cambio en masa de las muestras aluminizadas con Y como elemento dopante.

Temperatura (°C)	750 1% wt	750 0.3% wt	850 1% wt	850 0.3% wt
$\Delta m$ 0.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	2.8	2.85	3.1	3.1
$\Delta m$ 1 hora $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	3.125	3.475	3.75	3.975
$\Delta m$ 1.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	3.525	4.325	4.45	4.8
$\Delta m$ 2 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	4.25	5.075	5.15	5.475
$\Delta m$ 2.5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	5.1	5.775	5.6	5.9
$\Delta m$ 3 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	6.25	6.7	6.25	7.725

Los resultados de la cinética del aluminizado se presenta en la Figura 5.41, en la cual se puede observar que las muestras aluminizadas a 850°C tienen una ganancia en masa mayor que las aluminizadas a 705°C, esto se debe a que en el proceso de difusión entre mas temperatura mayor es la energía del sistema, esto promueve la vibración de los átomos y permite que el Al difunda en mayores cantidades al interior de la muestra, de las muestras aluminizadas a 850°C la que tuvo una mayor ganancia en masa fue la que tiene 0.3% de Y como elemento dopante.

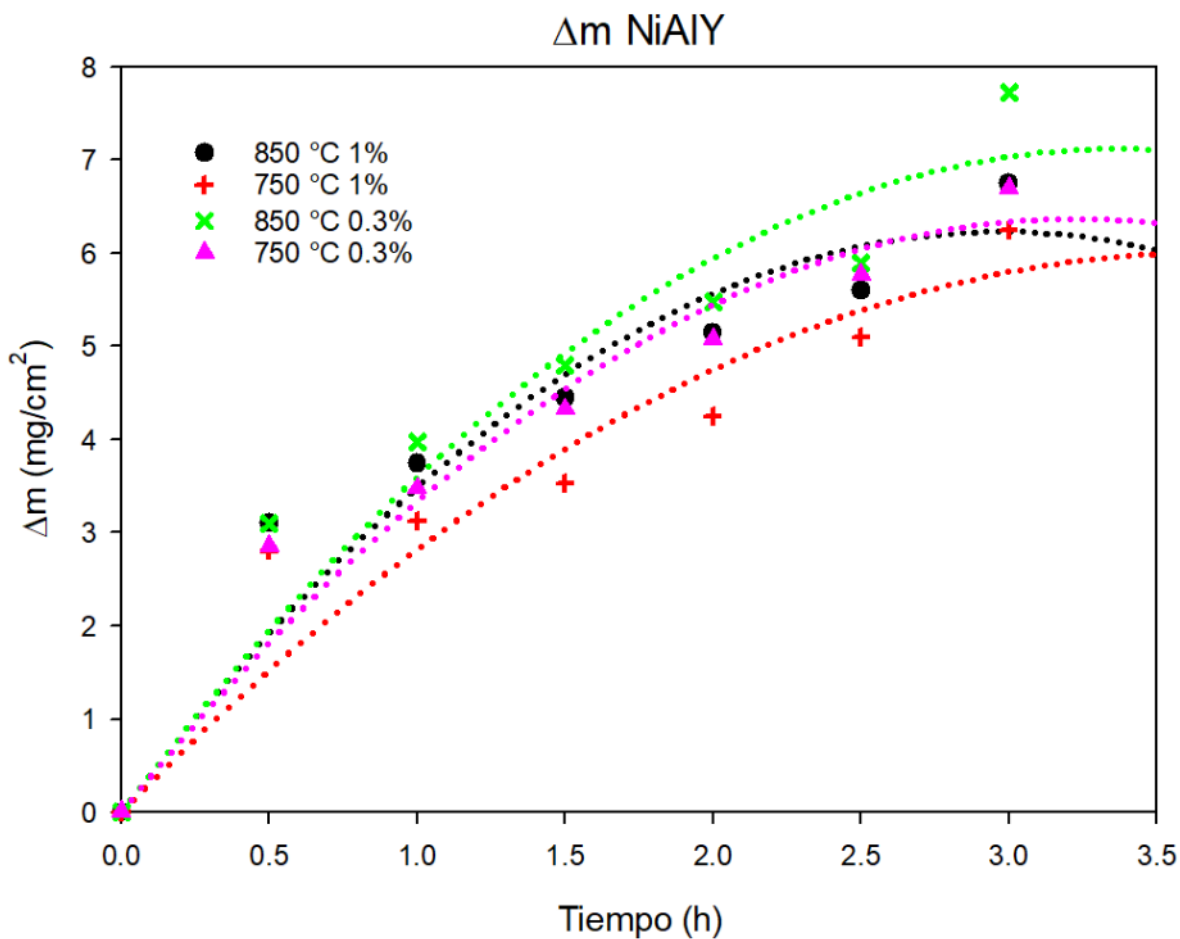


Figura 5.33 Cinética de crecimiento del recubrimiento en las muestras con Y como elemento dopante.

En la Tabla 5.6 se muestran los  $k_p$  obtenidos para cada esta condición de recubrimiento.

Tabla 5.4  $k_p$  obtenidos para el recubrimiento con 1 y 0.3% wt de Y como elemento dopante.

Temperatura (°C)	$K_p$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>1/2</sup> )
750 1% wt	13E <sup>-03</sup>
750 0.3% wt	15E <sup>-03</sup>
850 1% wt	13.6E <sup>-03</sup>
850 0.3% wt	16.4E <sup>-03</sup>



El valor de la energía de activación se calculó de la misma manera que en el recubrimiento sin elementos dopantes.

En la Figura 5.34 se muestra el grafico donde se obtuvo la energía de activación del recubrimiento con 1%wt de Y como elemento dopante en un rango de temperaturas de 750 a 850°C.

En la Figura 5.35 se muestra el grafico donde se obtuvo la energía de activación del recubrimiento con 0.3%wt de Hf como elemento dopante en un rango de temperaturas de 750 a 850°C.

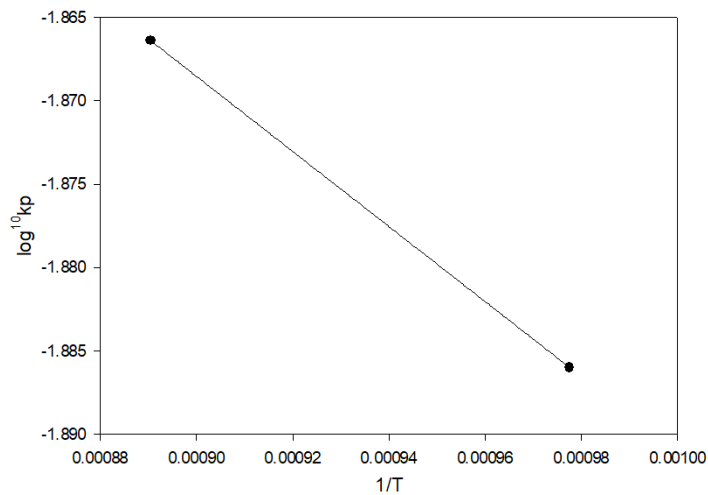


Figura 5.34 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 1%wt de Y como elemento dopante.

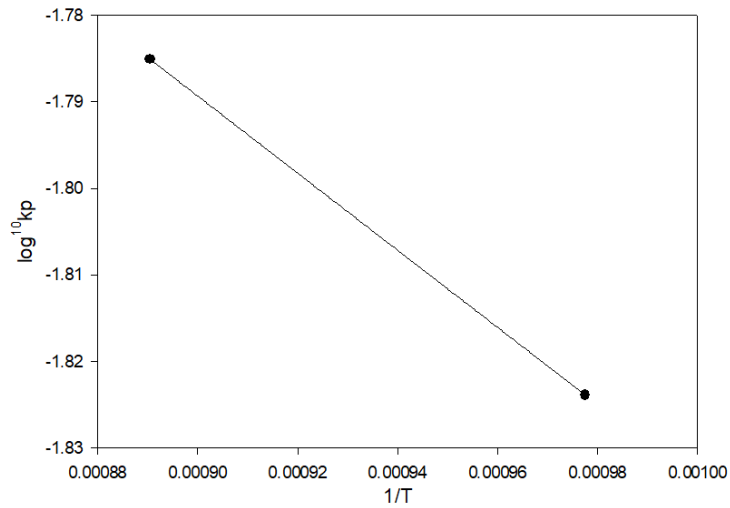


Figura 5.35 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 0.3% wt de Hf como elemento dopante.

### 5.3.2 Análisis superficial

Como se mencionó anteriormente el análisis de las muestras recubiertas se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X, MEB y EDX.

#### 5.3.2.1 Difracción de rayos-X

En la Figura 5.36 se muestra una comparación de los diagramas de difracción de las muestras recubiertas a 750°C con 1% wt Y como elemento dopante, con tiempos de 1, 2, y 3 horas. En el difractograma se observó la presencia de la fase NiAl sin la necesidad de realizar un TT posterior al aluminizado cuando se obtiene la fase  $Ni_2Al_3$ . Además, se encuentra la presencia del óxido de Al así como las reflexiones que corresponden a la matriz y a la fase  $\gamma'$ .

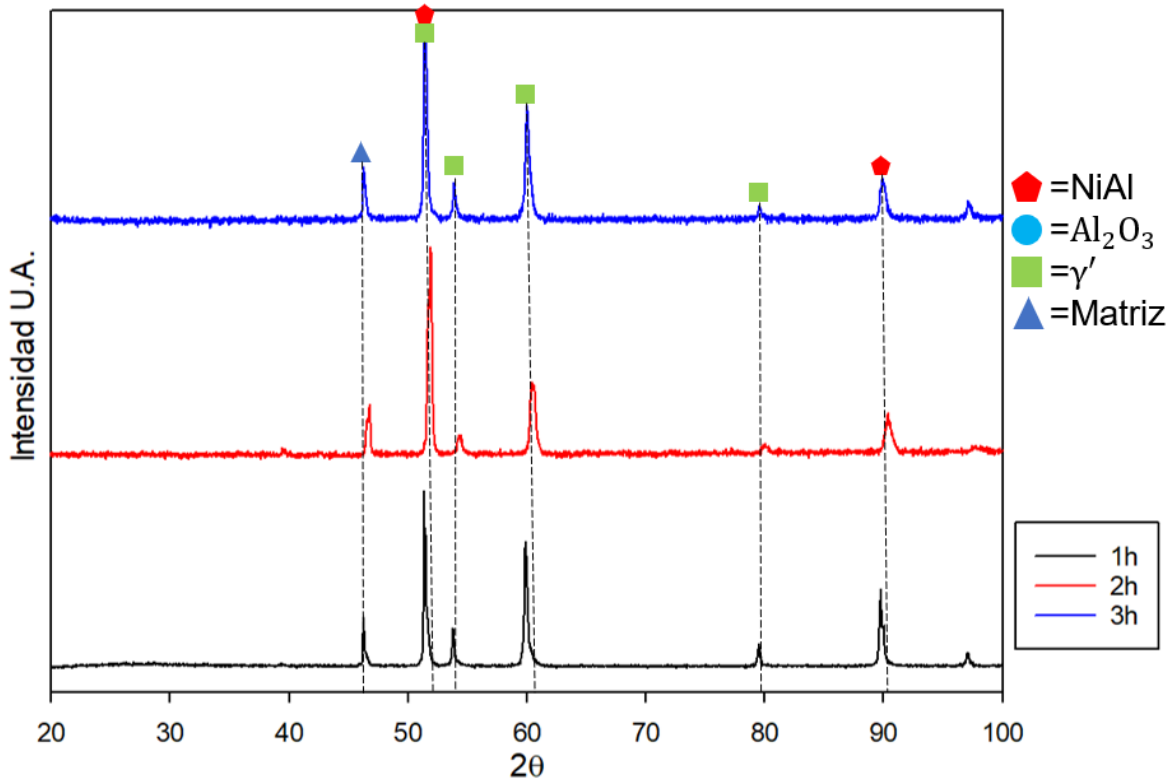


Figura 5.36 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 1% de Y como elemento dopante.

Adicionalmente, en la Figura 5.37 se muestra una comparación de los espectros de difracción de las muestras recubiertas a 750°C con 0.3% Y como elemento dopante, por tiempos de 1, 2, y 3 horas. En el difractograma se puede observar que al igual que en el caso anterior (1% wt Y) para las muestras sujetas a esta condición la fase NiAl se forma sin necesidad de aplicar un TT a las muestras. Es importante también mencionar que en esta muestra aparecen reflexiones características del óxido de Al las cuales aumentan su intensidad conforme se aumenta el tiempo del aluminizado en conjunto que indican la presencia de la matriz de la aleación y las fases que se incluyen en ella.

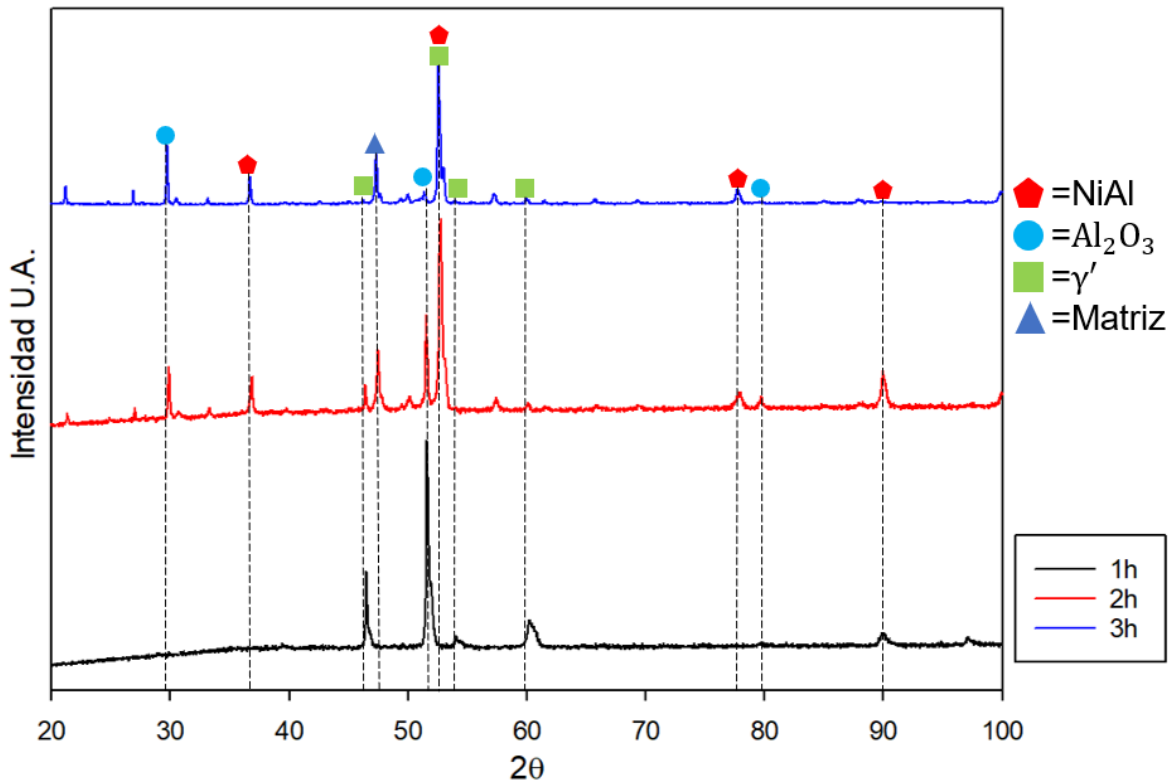


Figura 5.37 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 0.3% de Y como elemento dopante.

En la Figura 5.38 se muestra una comparación de los espectros de difracción de las muestras recubiertas a 850°C con 1% Y como elemento dopante por tiempos de 1, 2, y 3 horas. En el difractograma se observó la presencia de la fase NiAl sin necesidad de realizar un TT posterior a las muestras. Así como para los casos del recubrimiento realizado a 750°C, aparecen reflexiones de óxido de  $Al_2O_3$  las cuales aumenta en intensidad conforme se aumenta el tiempo del aluminizado, de igual forma aparecen reflexiones de la matriz. El comportamiento de la muestra con 0.3% wt Y es idéntico al de la muestra con 1% wt Y.

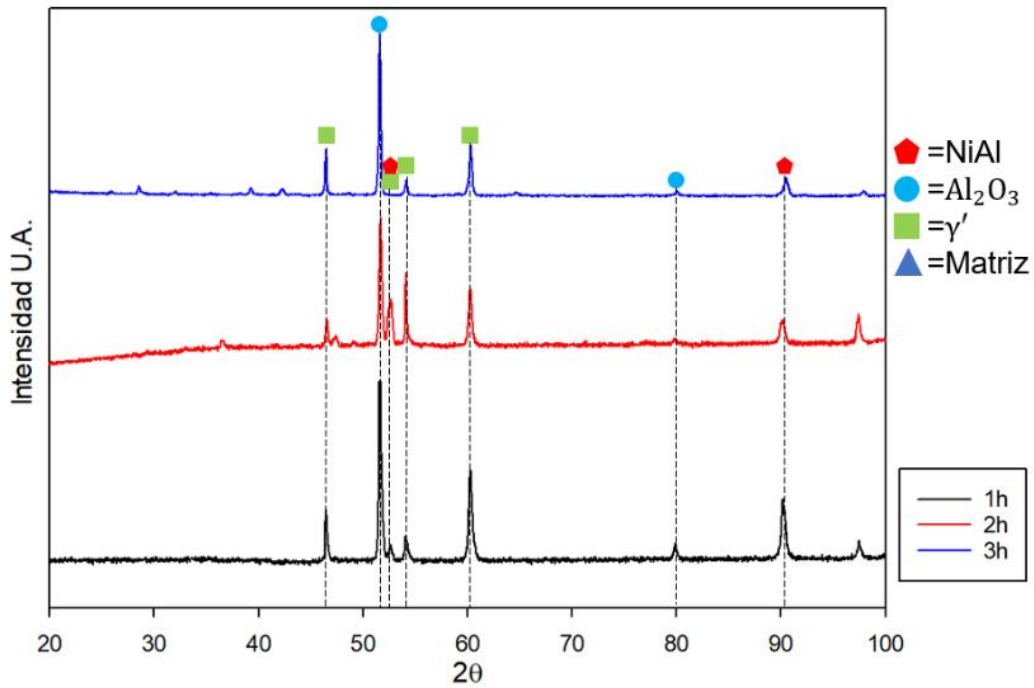


Figura 5.38 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 1% de Y como elemento dopante.

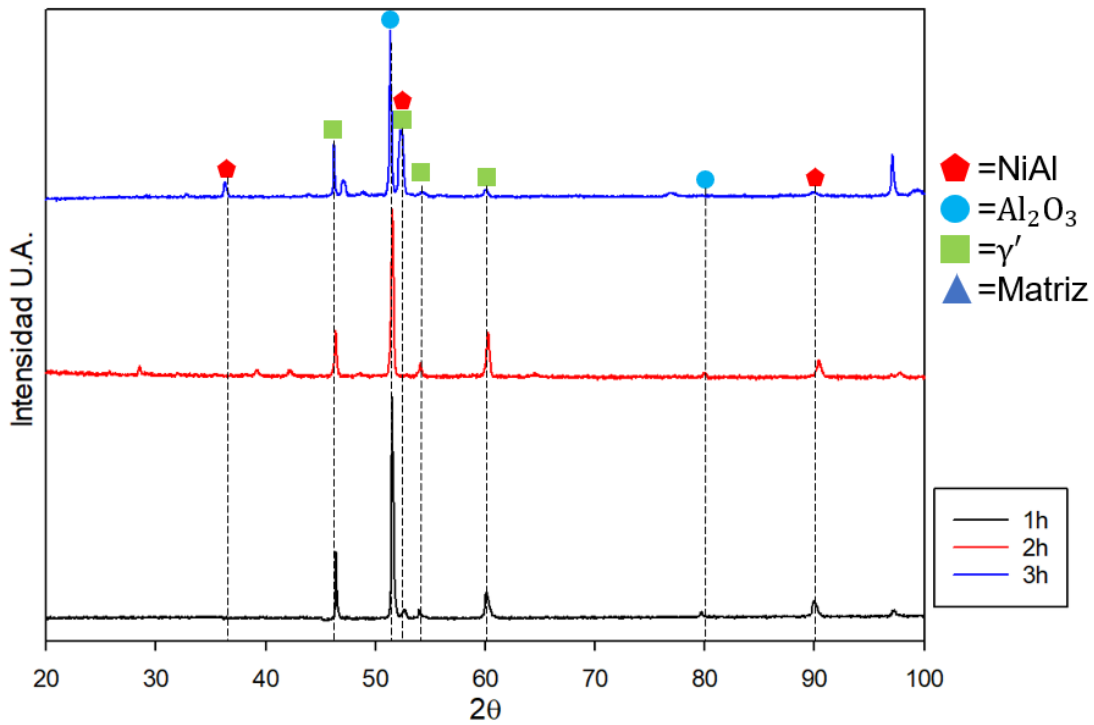


Figura 5.39 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 0.3% de Y como elemento dopante.

### 5.3.2.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido.

Posterior al análisis de rayos-X las muestras se analizaron mediante MEB tanto la superficie como la sección transversal de estas. Con este análisis se pretendía observar a detalle la morfología y corroborar la composición química de los productos generados por el proceso de aluminizado a diferentes tiempos.

En la Figura 5.40 se presentan los resultados de los análisis de EDX en la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% wt de Y como elemento dopante. En el Punto 1 se puede apreciar que se formó la fase NiAl. En el punto 2 se observan zonas de la matriz rodeadas del recubrimiento lo que indica que a pesar del tiempo existen zonas que no lograron ser recubiertas. Finalmente, el Punto 3 muestra zonas ricas en óxido de  $Al_2O_3$  que al igual que en los recubrimientos fabricados con hafnio como elemento dopante reaccionaron con el oxígeno del ambiente al sacar la retorta del horno y formaron óxidos como indica el análisis realizados por medio de difracción de rayos-X.

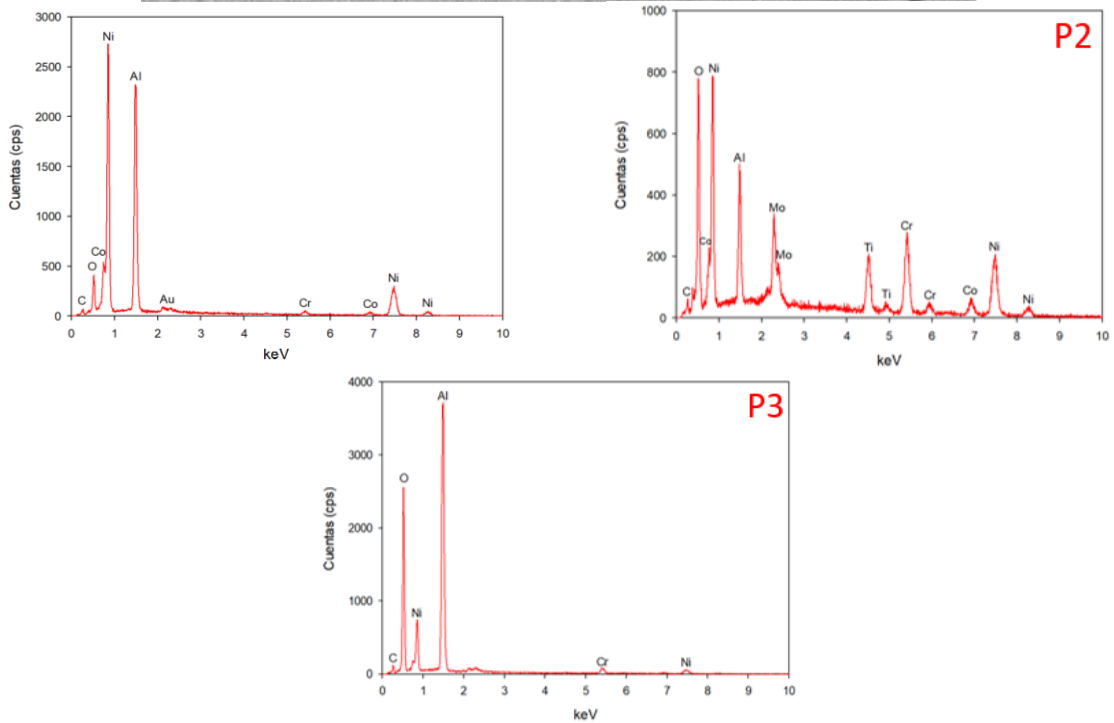
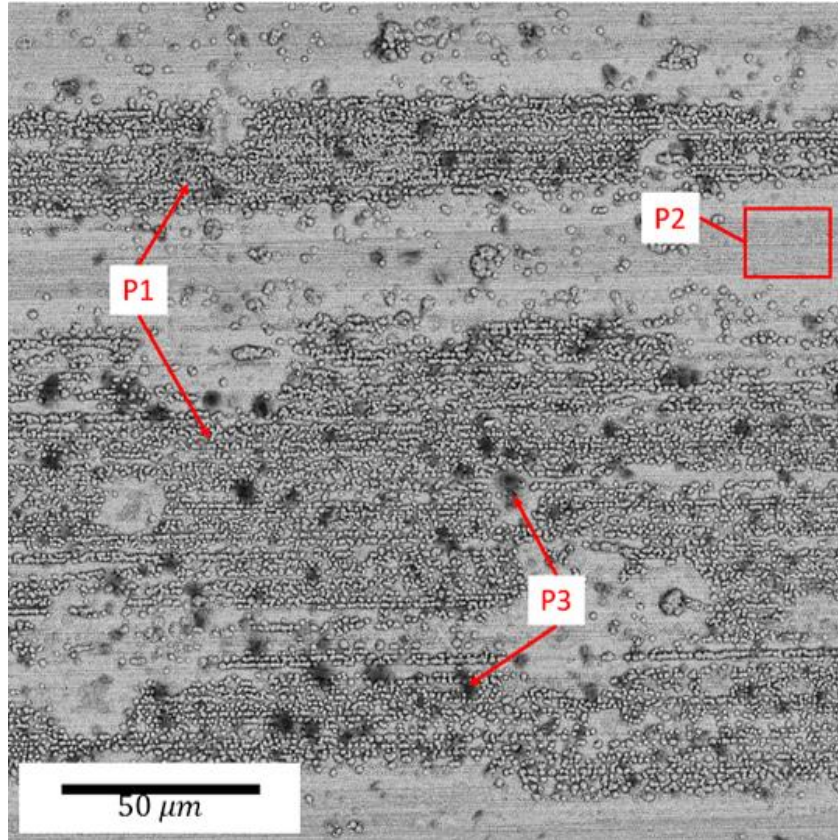


Figura 5.40 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).

Siguiendo con los análisis por MEB-EDX. En la Figura 5.41 se presentan los resultados de los análisis del recubrimiento fabricado a 850°C por 3 horas con 1% wt de Y como elemento dopante. En los Puntos 1, 2 y 3 se puede observar que al igual que en el caso anterior la muestra presenta óxido en la superficie, principalmente óxido de  $Al_2O_3$ , también se observó presencia de los elementos de la matriz.

Finalmente en los análisis de MEB—EDX, se presenta la Figura 5.42 en la cual se muestra el recubrimiento fabricado a 850°C por 2 horas con 0.3% wt de Y como elemento dopante. En esta condición de fabricación del recubrimiento se observa el mismo comportamiento que el observado en el generado a 850°C con 1% wt de Y, esto se observa en los Puntos 1, 2 y 3 los cuales muestran que la superficie se encuentra cubierta de óxido de los elementos de la matriz. En el Punto 4 se observaron estructuras ricas en el elemento Al, que proviene de polvos que no reaccionaron con el elemento Ni y se asentaron en la superficie.

Después de los análisis por MEB-EDX se prosiguió con los mapeos de composición elemental. El primero se presenta en la Figura 5.43, el cual corresponde al recubrimiento fabricado a 750°C por 3 horas con 1% wt de Y como elemento dopante. En este se observan las zonas que fueron recubiertas están compuestas por los elementos Ni y Al, las estructuras cristalinas en la superficie de la muestra son de NiAl, de igual forma se presentan arreglos de distintas morfologías ricas en el elemento Al, y finalmente las zonas que no lograron recubrirse donde se presentan los elementos de la matriz.

Finalmente, en la Figura 5.44 se presenta el mapeo de composición química de la muestra aluminizada por 850°C por 3 horas con 1% wt de Y como elemento dopante. El análisis reveló que la muestra reaccionó con el oxígeno del ambiente al sacar la retorta del horno, generando óxidos en la superficie corroborando los análisis por EDX y por difracción de rayos-X.



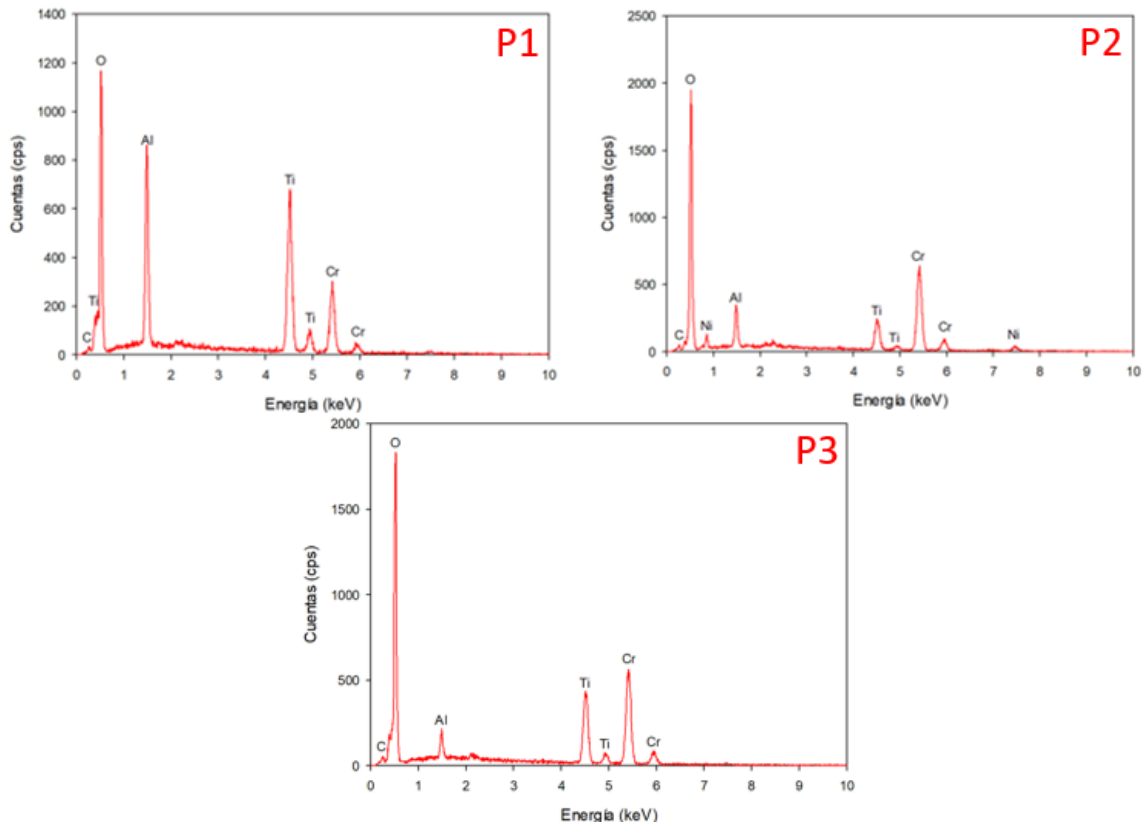
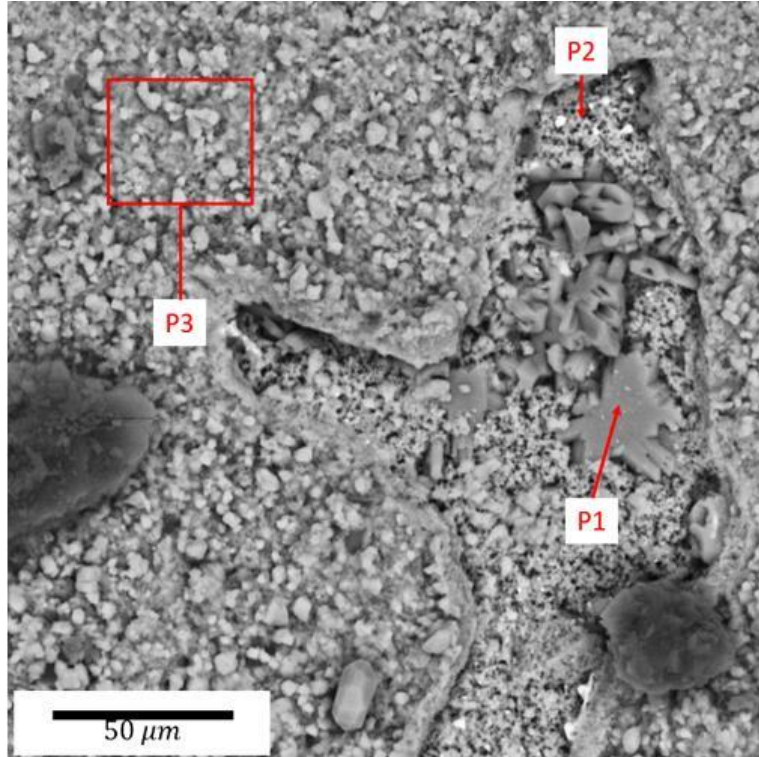


Figura 5.41 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).

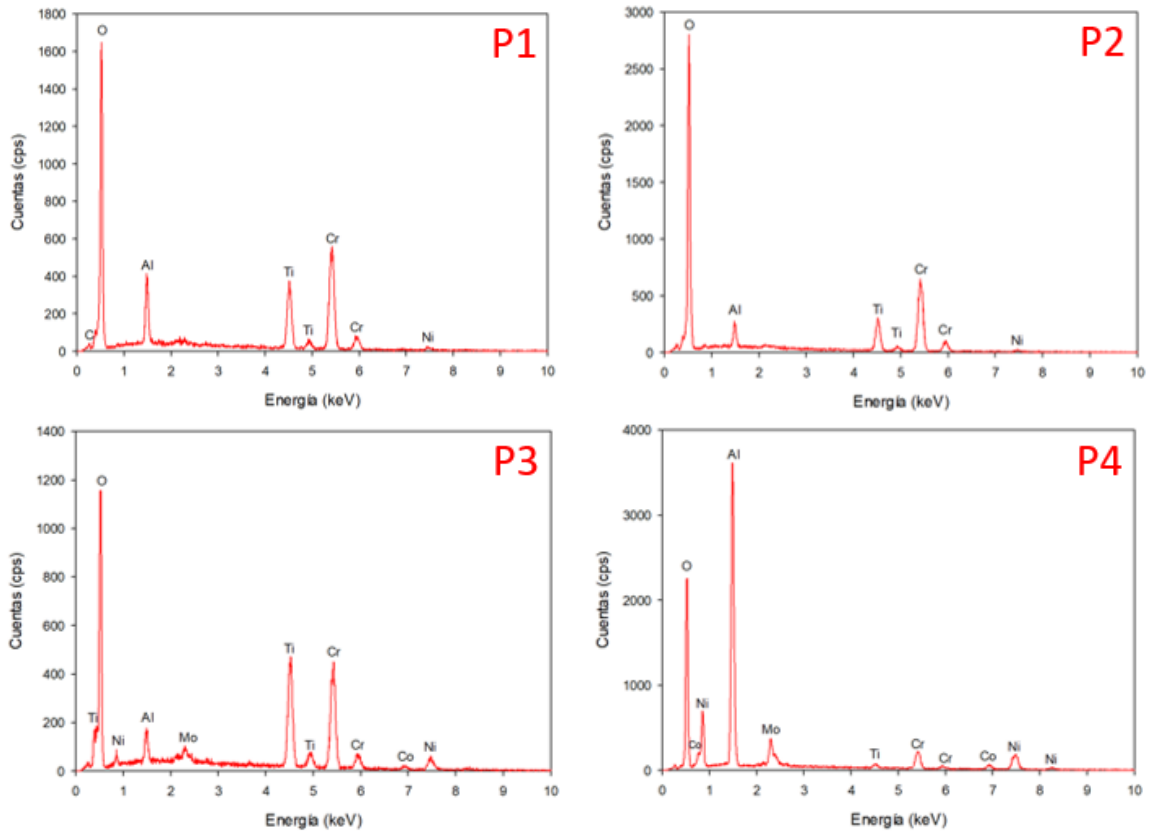
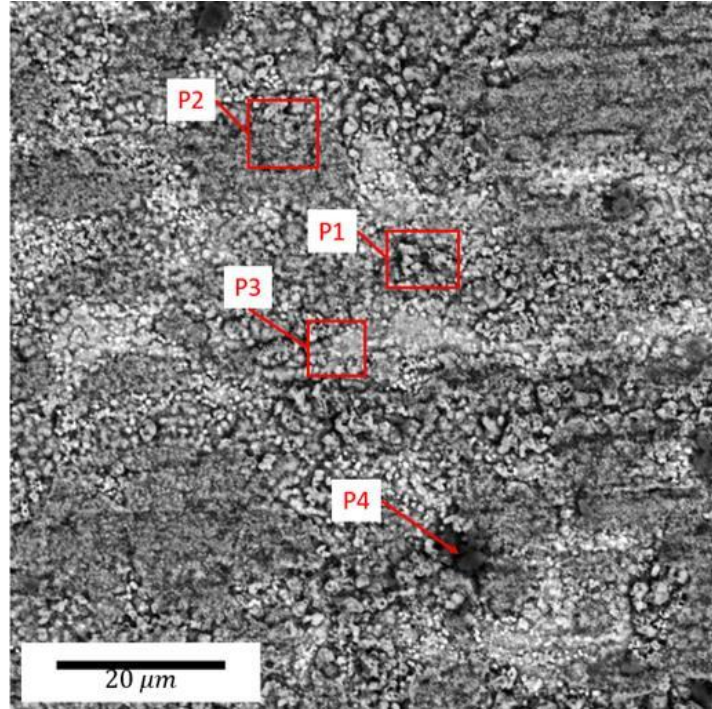


Figura 5.42 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas con 0.3% de Y como elemento dopante (P1=Punrto1, P2=Punto2, P3=Punto3, P4=Punto4).

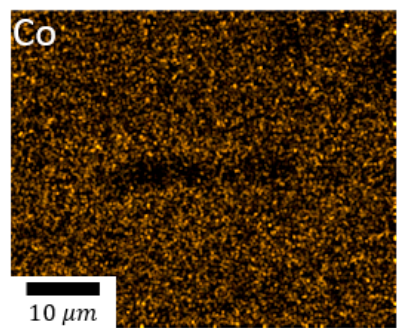
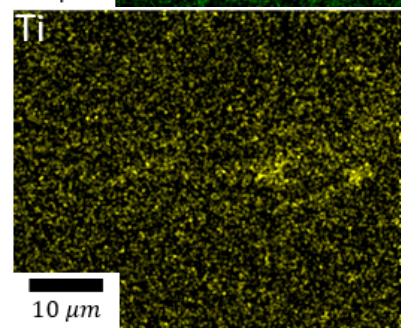
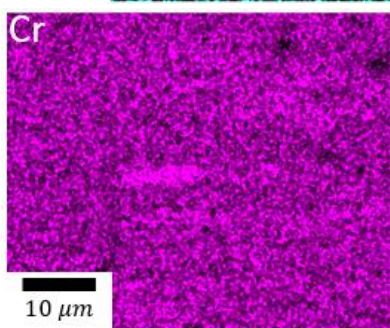
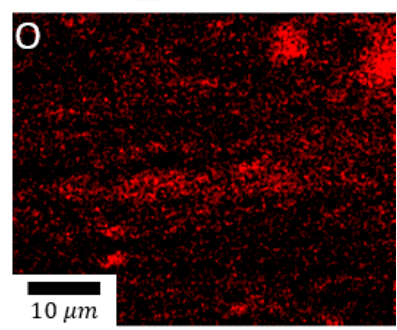
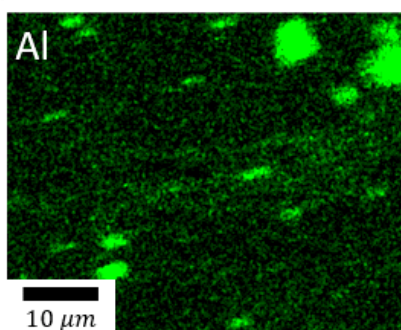
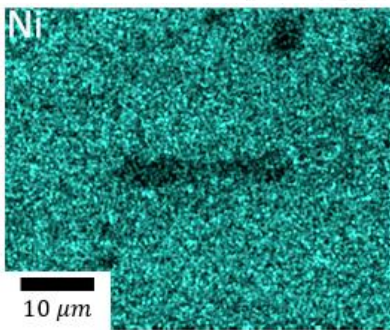
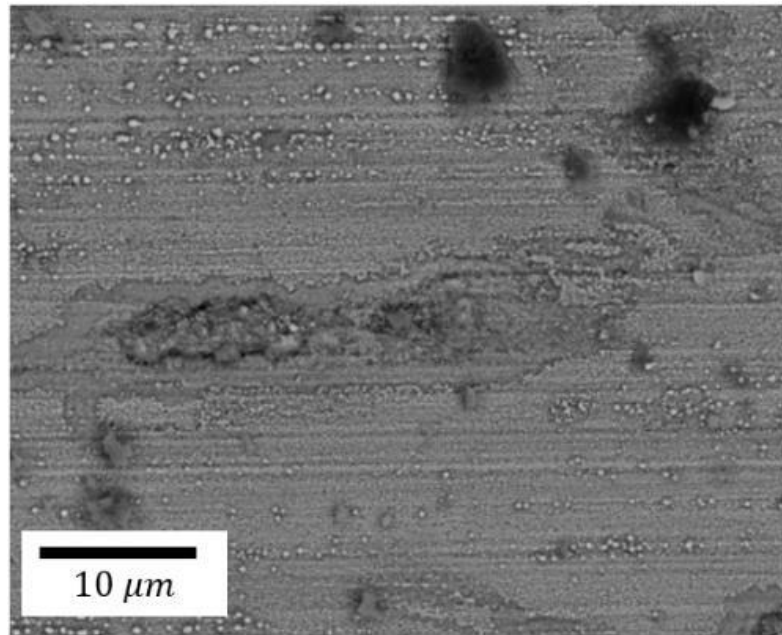


Figura 5.43 Mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante.

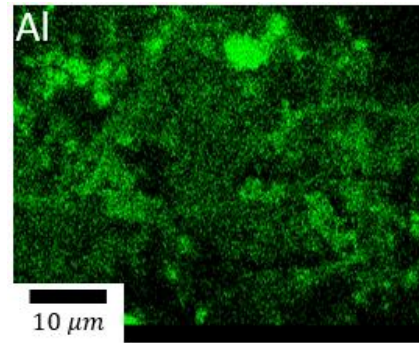
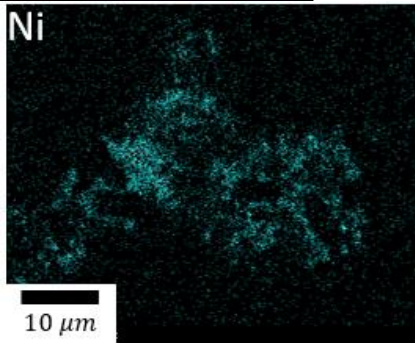
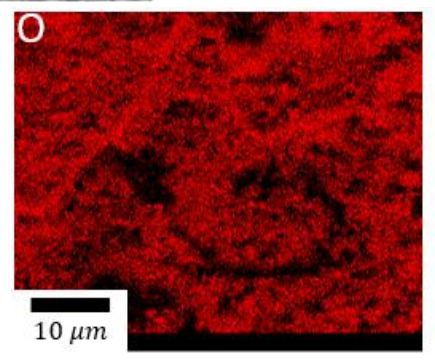
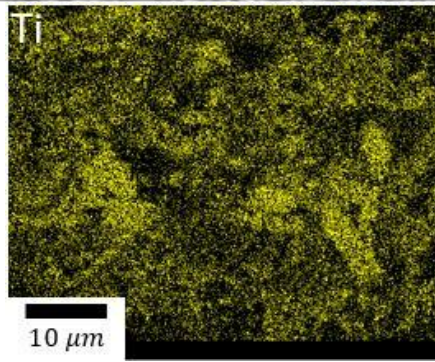
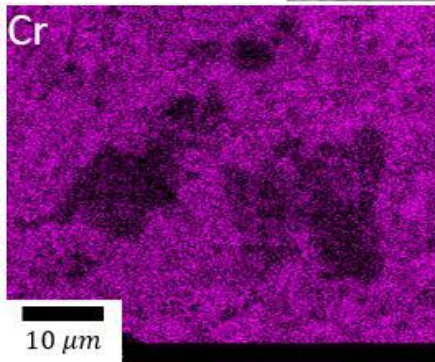
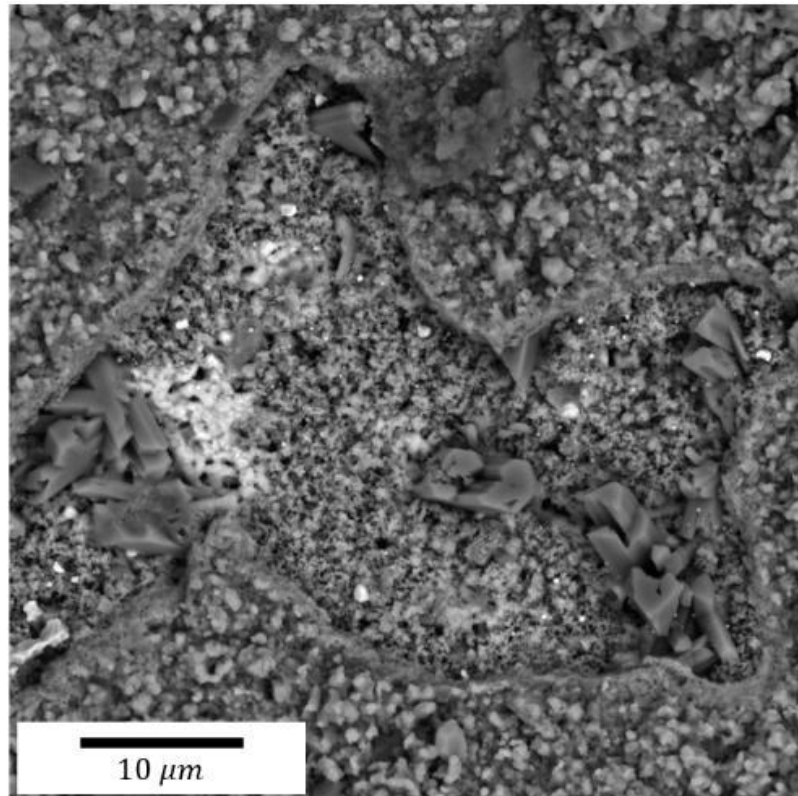


Figura 5.44 Mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante.

### 5.3.3 Análisis de sección transversal

Posterior al análisis superficial por medio de DRX, y de superficie en el MEB, se realizó el análisis de la sección transversal de las muestras en el MEB, esto con el fin de observar los productos del recubrimiento y así determinar la dimensión de la capa del recubrimiento generada en el material, además de poder corroborar las fases formadas en la superficie.

En la Figura 5.45 se presenta la sección transversal del recubrimiento fabricado a 750°C por 2 horas con 0.3% wt de Y como elemento dopante. Se observa un recubrimiento compacto con buena adhesión al sustrato del cual se pueden observar 3 zonas bien definidas marcadas como Puntos P1 a P3. En la primera zona, Punto 1, puede observarse que el recubrimiento está formado por los elementos Ni y Al, como era de esperarse, con pequeñas razas de los elementos de la matriz. En las zonas P2 y P3, se observó que al igual que en la primera zona, estas están compuestas por los elementos Ni y Al, lo que sugiere que igualmente forma parte del recubrimiento, los elementos que componen a la matriz se presentan con más intensidad conforme los análisis se acercan al sustrato, lo que sugiere una reducción en la difusión del Al.

Finalmente, en la Figura 5.46 se presenta el mapeo de composición química del recubrimiento fabricado a 750°C por 2 horas con 0.3% wt de Y como elemento dopante. En el análisis se observó que el recubrimiento está formado principalmente por los elementos Ni y Al. Igualmente se observaron los elementos que conforman a la matriz de la superaleación principalmente el Cr y Ti en los límites de grano, lo que sugiere que utilizaran esta zona para difundir a la superficie. Cabe mencionar que no se observó oxígeno en ninguna zona del recubrimiento, así como se detectó en los análisis realizados en la superficie.

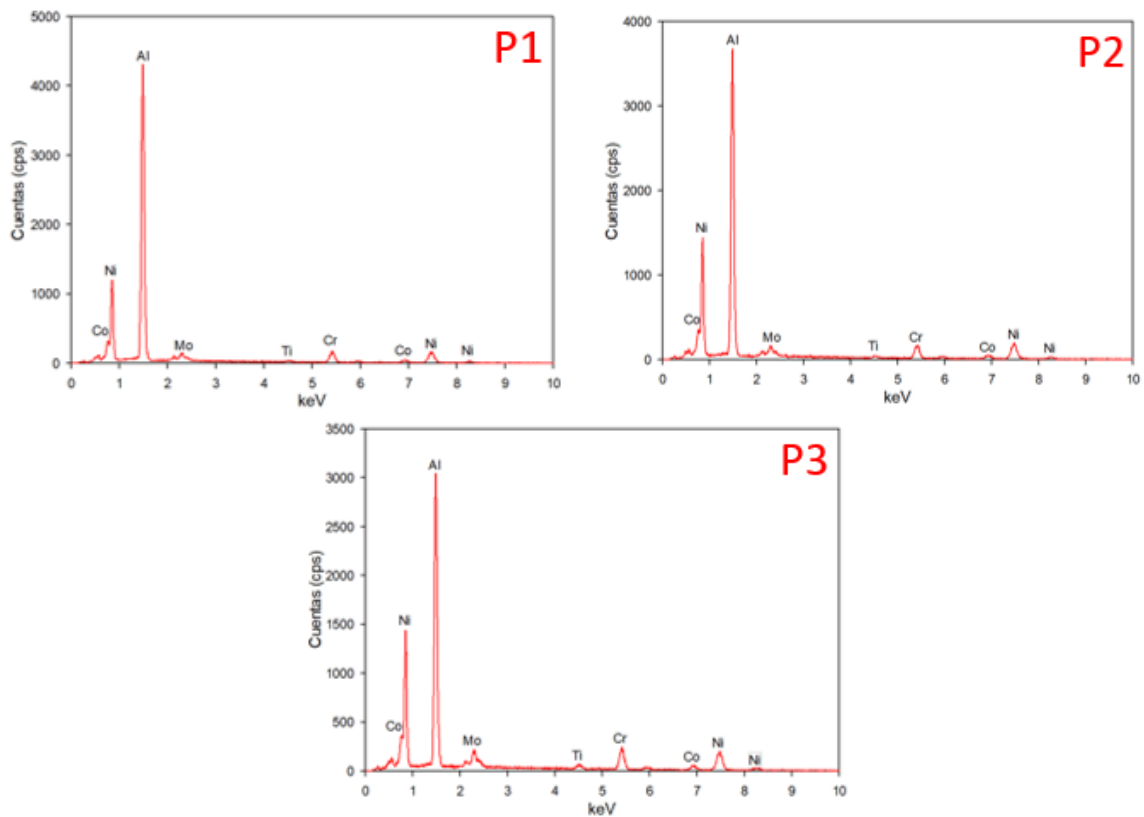
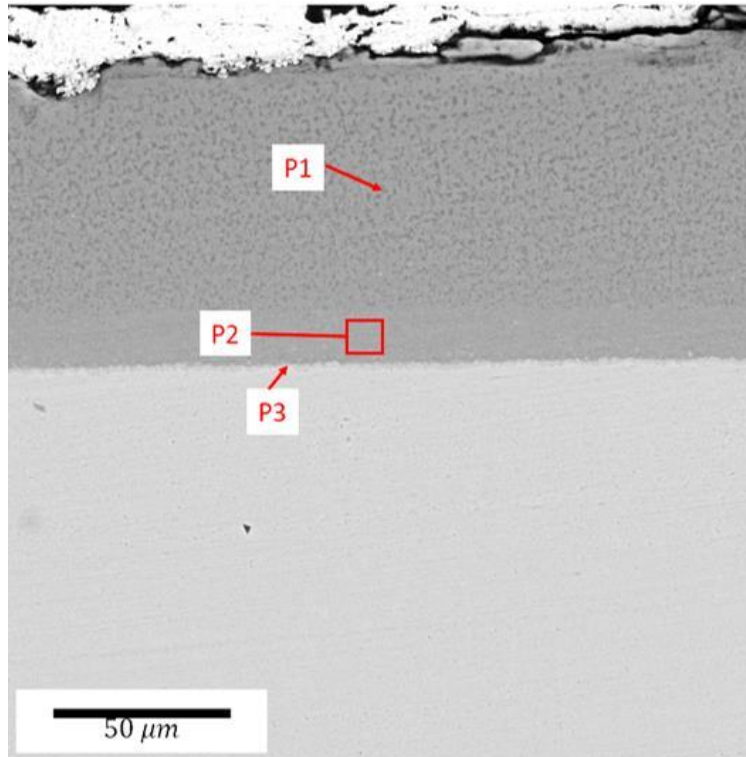


Figura 5.45 Análisis de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Y como elemento dopante (P1=Punto1, P2=Punto2, P3=Punto3).

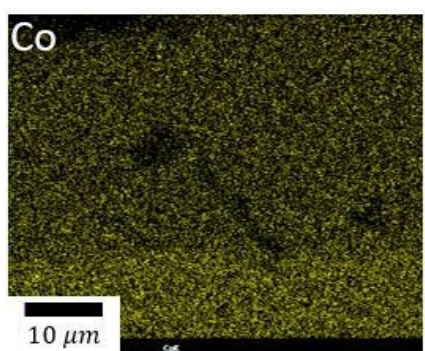
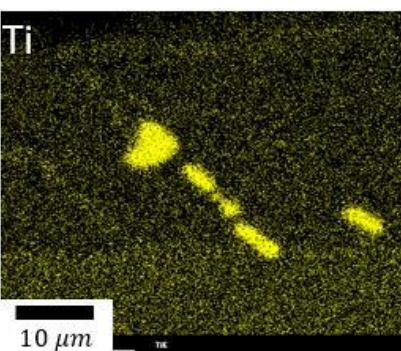
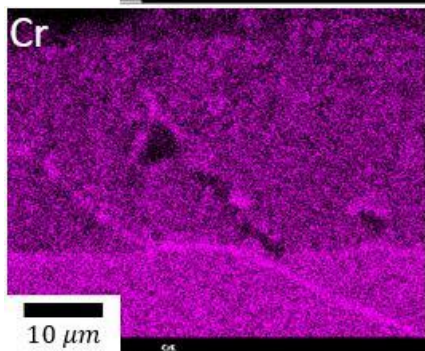
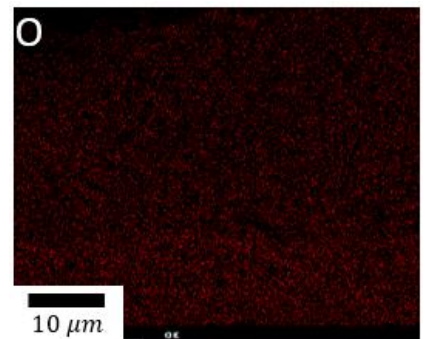
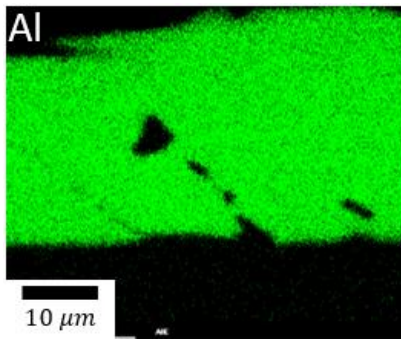
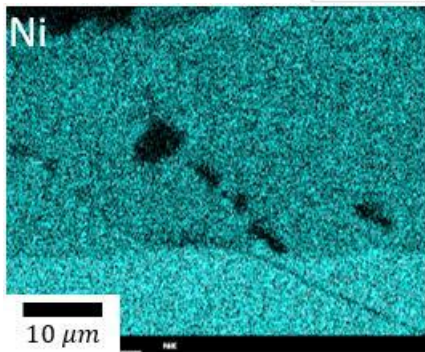
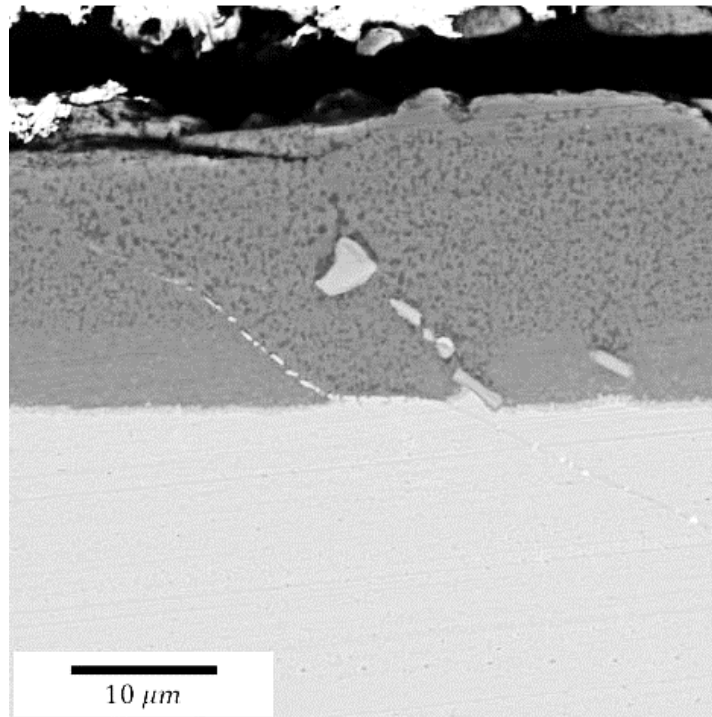


Figura 5.46 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada por 750°C por 2 horas con 0.3% de Y como elemento dopante.

# **CAPITULO 6**

## **RESULTADOS DE LA PRUEBA DE OXIDACION A ALTA TEMPERATURA DE LOS RECUBRIMIENTOS $\beta - NiAl$**

En este capítulo se expondrán los resultados de la prueba de oxidación a alta temperatura de los recubrimientos  $\beta - NiAl$ , así como los recubrimientos con dopantes Hf e Y. La condición seleccionada para la prueba de oxidación a alta temperatura fue la generada a 750°C por 2 horas, esta elección se discutirá en el siguiente capítulo. Los recubrimientos se sometieron a una temperatura de 1000°C en condición de aire quieto por un tiempo de 5 a 25 horas, para poder analizar la ganancia en masa contra el tiempo de oxidación, la medición se realizó cada 5 horas, por lo que 5 muestras de cada condición de recubrimiento fueron sometidas a la prueba, esto se realizó además para poder analizar el crecimiento de la capa de oxido en la sección transversal con respecto al tiempo. Esta condición se seleccionó debido a la temperatura de trabajo de las turbinas, debido a que esta es una superaleación de grado aeroespacial con posible uso en las alabes de turbina, las condiciones para las pruebas de este material deben lo más cercanas a la realidad, la condición de aire quieto fue elegida para probar la capacidad del recubrimiento de proteger al material de la corrosión interna que sufre al ser expuesto a altas temperaturas, estudios posteriores enfocaran en las propiedades del recubrimiento contra la erosión y el desgaste. Las muestras sometidas a la oxidación a alta temperatura que fueron analizadas son las de los tiempos de 5, 15, y 25 horas, esto nos permite analizar la superficie y la sección transversal en los intervalos de tiempo relevantes ya que son en el comienzo de la formación de la capa de oxido, en el tiempo intermedio y en



el tiempo máximo de oxidación. Las técnicas para estudiar la oxidación fueron microscopia óptica para la superficie, difracción de rayos-X para analizar las diferentes fases generadas en la superficie del recubrimiento por consecuencia de la alta temperatura a la que se sometieron las muestras, microscopia por barrido de electrones (MEB) para tomar imágenes de la morfología de la superficie y sección transversal, y espectroscopia por energía dispersa (EDX) con la finalidad de analizar los elementos presentes en la superficie, con lo cual se refuerzan los resultados del análisis de difracción de rayos-X, y en la sección transversal para analizar oxidación interna, de existir esta. Los análisis se llevaron a cabo en dos fases, la primera consiste en analizar la superficie por las técnicas ya mencionadas, y la segunda en analizar la sección transversal por las mismas técnicas ya mencionadas, con excepción de la difracción de rayos-X debido a que la capa generada sería demasiado pequeña para analizarla por este método.

## **6.1 Oxidación a alta temperatura en recubrimiento $\beta$ – NiAl sin elementos dopantes.**

### **6.1.1 Cinética del crecimiento de la capa de óxido.**

Como se mencionó en el capítulo de procedimiento experimental, las muestras se sometieron a pruebas de oxidación a alta temperatura en condición de aire quieto con la intención de evaluar el desempeño y la capacidad del recubrimiento de proteger el material base de la oxidación generada a por alta temperatura. La temperatura a la que fueron sometidas la muestra fue 1000 °C por varios tiempos de exposición (desde 5 hasta 25 horas). La masa de las muestras fue medida antes y después de ser expuestas a alta temperatura, esto con la intención de medir el cambio en masa y poder medir la cinética de crecimiento de la capa de oxido en la superficie del recubrimiento y/o del material.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos del cambio en masa para cada tiempo de oxidación.

Tabla 6.1 Cambio en masa con respecto al tiempo de las muestras aluminizadas sin elementos dopantes sometidas a alta temperatura.

Temperatura (°C)	1000°C
$\Delta m$ 5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	0.175
$\Delta m$ 10 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	0.475
$\Delta m$ 15 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	0.8
$\Delta m$ 20 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	1.025
$\Delta m$ 25 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	1.575

Los resultados de la cinética de la capa de oxido se presentan en la Figura 6.1. donde se aprecia que la curva está regida por la ley parabólica de oxidación de Wagner. El obtener una cinética de este tipo sugiere que el proceso de oxidación de las muestras aluminizadas es controlado por los elementos que componen el recubrimiento y el oxígeno del medio ambiente al cual son expuestas.

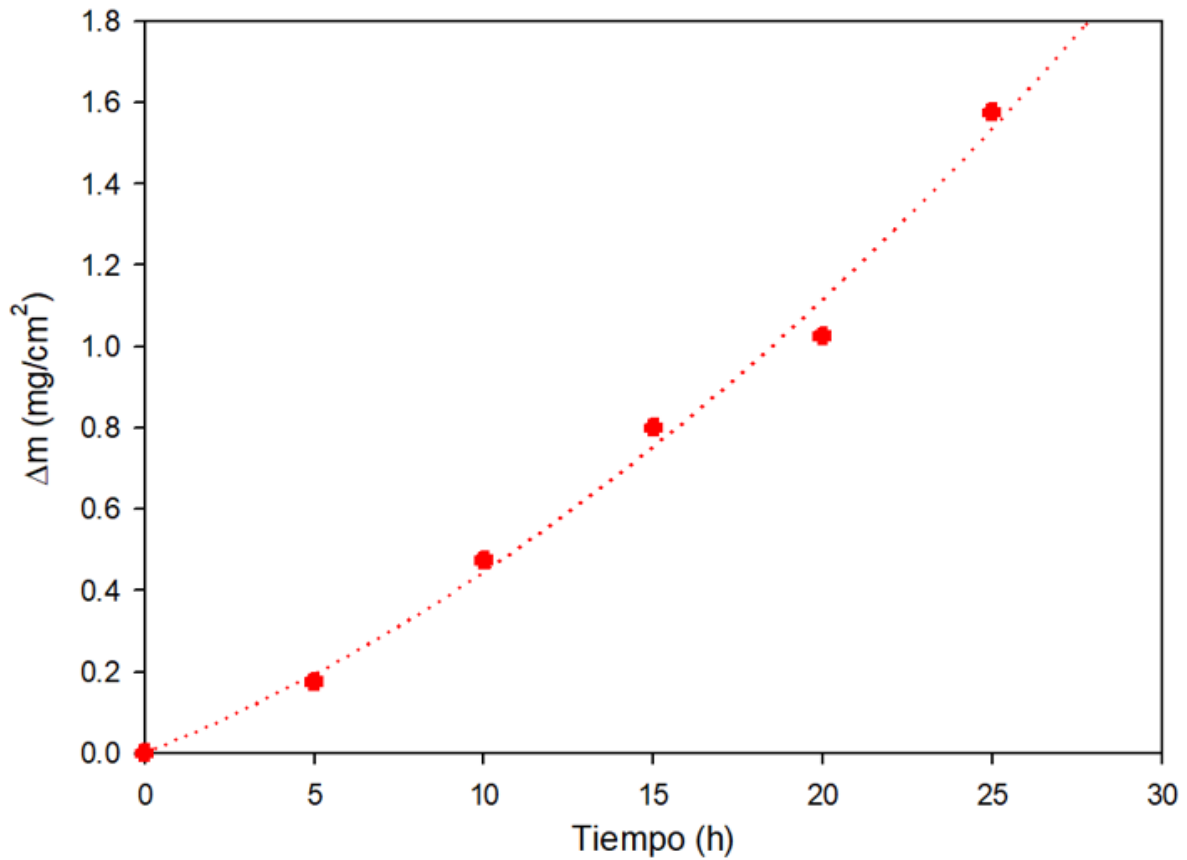


Figura 6.1 Cinética de la capa de óxido de las muestras recubiertas sin elementos dopantes

En la Tabla 5.6 se muestran los  $k_p$  obtenidos para la oxidación esta condición de recubrimiento.

Tabla 6.2  $k_p$  obtenidos para el recubrimiento con 1 y 0.3% wt de Y como elemento dopante.

Temperatura (°C)	$K_p$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>1/2</sup> )
1000	1.9E <sup>-03</sup>

### **6.1.2 Análisis superficial de las muestras aluminizadas sin dopantes.**

Como se mencionó anteriormente el análisis superficial de las muestras se llevó a cabo utilizando técnicas de microscopia óptica, difracción de rayos-X, MEB, y detector de EDX.

#### **6.1.2.1 Resultados del análisis por medio de microscopia óptica.**

Posterior al proceso de oxidación del recubrimiento, estas fueron analizadas en el microscopio óptico con la intención de observar un cambio morfológico en la superficie. En la Figura 6.2 se muestran los resultados de las muestras oxidadas durante 5, 15 y 25 horas. Como se puede observar en la Figura 6.2, se aprecia un cambio morfológico en la superficie, en estas se presentan tonalidades oscuras. En la muestra expuesta por 5 horas se aprecia un poco de desprendimiento de la capa superficial en los límites del grano lo cual es de esperar ya que es la zona de mayor interacción interatómica. Esta situación es más notoria conforme aumenta el tiempo de exposición, ya que en las muestras de 10 horas se apreció de manera muy clara en la superficie de toda la muestra el desprendimiento de la capa de óxido formada en los límites de grano de manera muy clara en la superficie de toda muestra, así como nódulos de óxido remanentes del recubrimiento. Finalmente, en la muestra oxidada a 25 horas presento el desprendimiento de la capa superficial exponiendo el material base, este fenómeno se presentó de igual manera que en los casos anteriores preferentemente en los límites de grano pero el área de desprendimiento fue mucho mayor a comparación con los otros tiempo, esto era de esperar ya que la muestra tiene una mayor interacción con el oxígeno debido a que el tiempo de exposición es más largo.

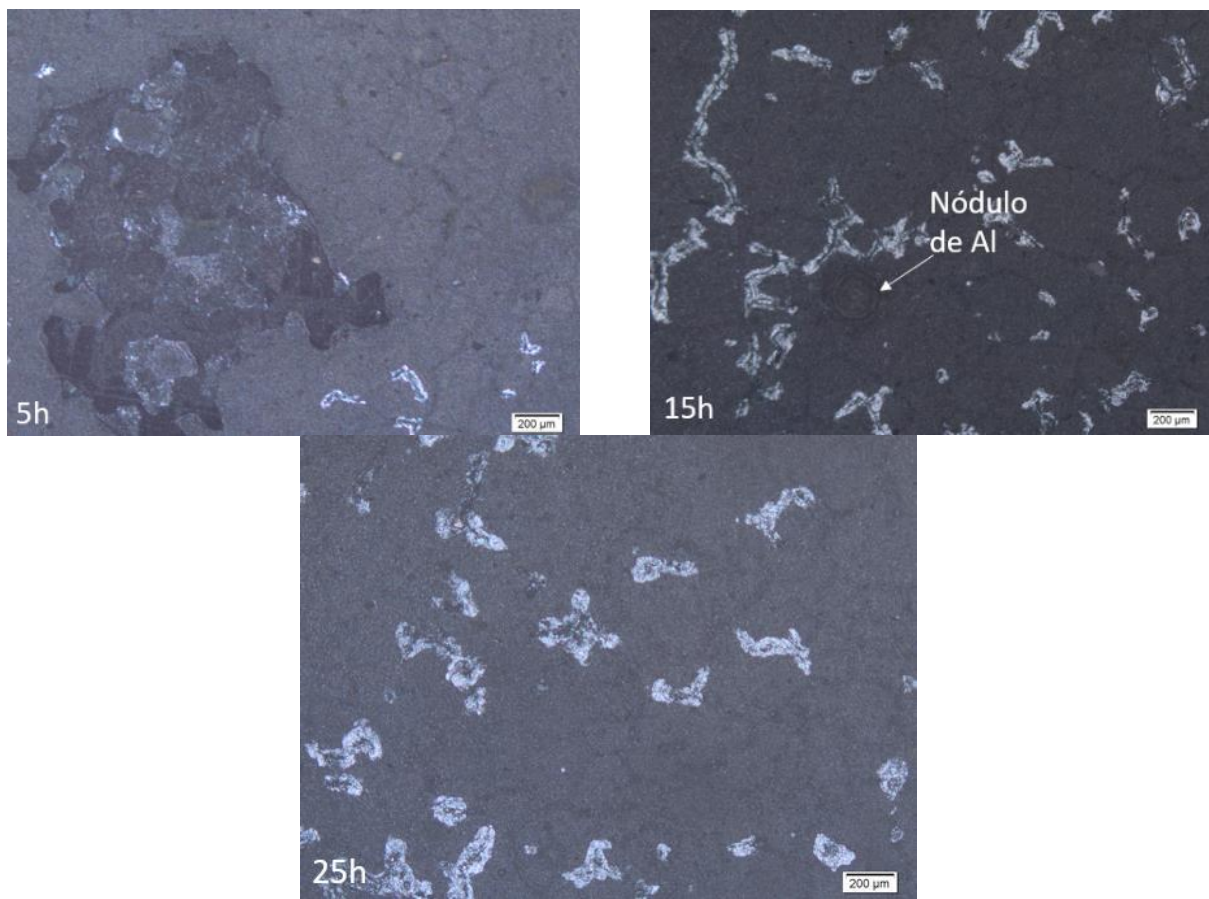


Figura 6.2 Imágenes de las superficies de las muestras, sin elementos dopantes, oxidadas a 5, 15, y 25 horas.

### 6.1.2.2 Difracción de rayos-X

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos-X se mencionaron en el capítulo 3. Los difractogramas de todas las condiciones de oxidación estudiados se encuentran en el Anexo 2 de este documento.

El análisis de difracción de rayos-X se llevó a cabo con el fin de conocer y corroborar los productos de oxidación. Tomando en cuenta la composición química del material, pero principalmente las fases presentes en la superficie de este, con base en la composición química del recubrimiento creado sobre la aleación, y tomando como referencia el diagrama de Ellingham-Richardson, se pudieron pronosticar los óxidos formados debido al proceso de oxidación. Dentro de los probables óxidos se encuentran:  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ , entre otros; el aluminio tiene una gran afinidad por el oxígeno, al igual que el titanio y el

romo, y dado que este se encuentra en la superficie del material se esperaba encontrar principalmente  $Al_2O_3$ , aunque no se descartó la difusión de cromo y titanio a la superficie.

En la Figura 6.3 se hace una comparación de los diagramas de difracción de las muestras aluminizada a  $750^\circ C$  por 2 horas y oxidadas a  $1000^\circ C$  por diferentes tiempos (5, 15 y 25 horas). En el difractograma se puede apreciar que en todas las condiciones de oxidación aún se presentan productos del recubrimiento, lo cual indica que, aun y cuando el oxígeno logro interactuar con el material base y el Cr y Ti lograron difundir a la superficie, el recubrimiento de  $\beta - NiAl$  aun sigue presente.

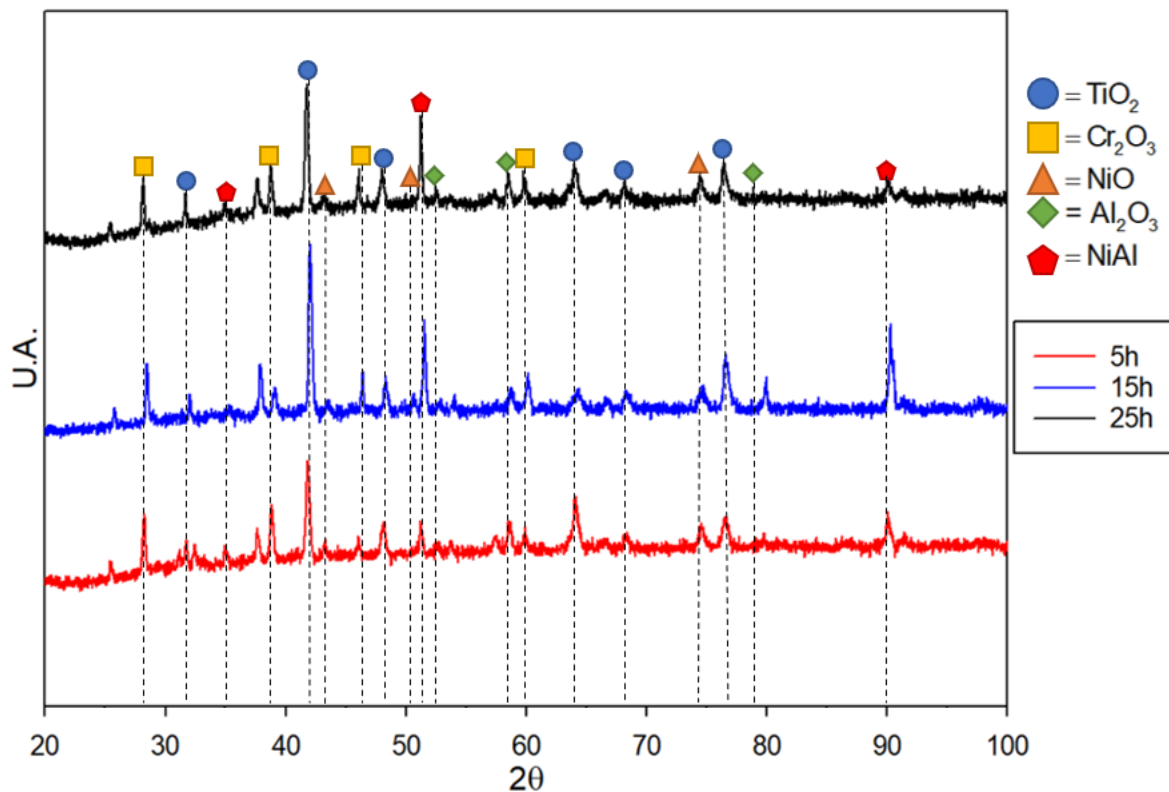


Figura 6.3 Difractogramas de muestras de recubrimiento NiAl oxidadas a  $1000^\circ C$  por 5, 15, 25 horas.

En la Figura 6.3 se puede identificar el crecimiento de los picos de los productos de oxidación y la reducción de los picos del recubrimiento conforme se aumenta el tiempo de oxidación. Para todos los tiempos de oxidación analizados se presentaron una gran cantidad de fases lo cual indica que la difusión del Al a la superficie del material para formar  $Al_2O_3$

deja una gran cantidad de vacancias lo que permite la difusión de Ti y Cr a la superficie, siendo el Ti más ávido por el oxígeno que el Cr este presenta picos de difracción más altos que el Cr a tiempo bajos de oxidación pero al aumentar este el Cr comienza a difundir a la superficie y por lo tanto comienza a interactuar con el oxígeno formando así  $Cr_2O_3$ , aumentando así el tamaño de los picos de difracción de esta fase. Por otro lado, los picos de  $Al_2O_3$  presentan una caída en cuanto a su tamaño debido a la difusión de Ti y Cr y la interacción de estos con el oxígeno.

### **6.1.2.3 Resultados del análisis por microscopia electrónico de barrido**

Posterior al análisis de difracción de rayos-X se analizaron las muestras mediante MEB tanto la superficie de todas las condiciones y en base a esto y los análisis de difracción de rayos-X se decidió analizar solamente la sección transversal de las muestras de mayor tiempo de oxidación, con este análisis se pretendía observar a detalle la morfología y composición química de los productos de oxidación generados a diferentes tiempos de exposición.

Comenzando con los análisis por MEB, en la Figura 6.4 se presentan los análisis realizados en el recubrimiento fabricado sin elementos dopantes por 2 horas a 750°C por 2 horas y oxidado por 5 horas a 1000°C. Los análisis se realizaron se presentan en 3 zonas distintas, marcadas como Punto 1, 2 y 3, en las Figuras 6. a) a c). En la figura 6.7 a) se apreciaron estructuras ricas en óxido  $TiO_2$  y óxido de  $Cr_2O_3$  presentes en la superficie de la muestra, lo cual sugiere que tanto el Cr como el Ti difundieron en la superficie y reaccionaron con el oxígeno del ambiente cuando la retorta se sacó del horno, de igual manera se aprecian trazas del recubrimiento lo cual sugiere que el recubrimiento fue desplazado por el Cr y Ti que difundieron a la superficie y el recubrimiento difundió más adentro de la muestra . En la figura 6.7 b), Punto 2, se observan las morfologías más comunes, y por lo tanto presentes en todas las muestras analizadas, las cuales como se puede ver son estructuras ricas en óxido de Ti y óxido de Cr. Finalmente en el Punto 3 se observan estructuras ricas en óxido de Cr.

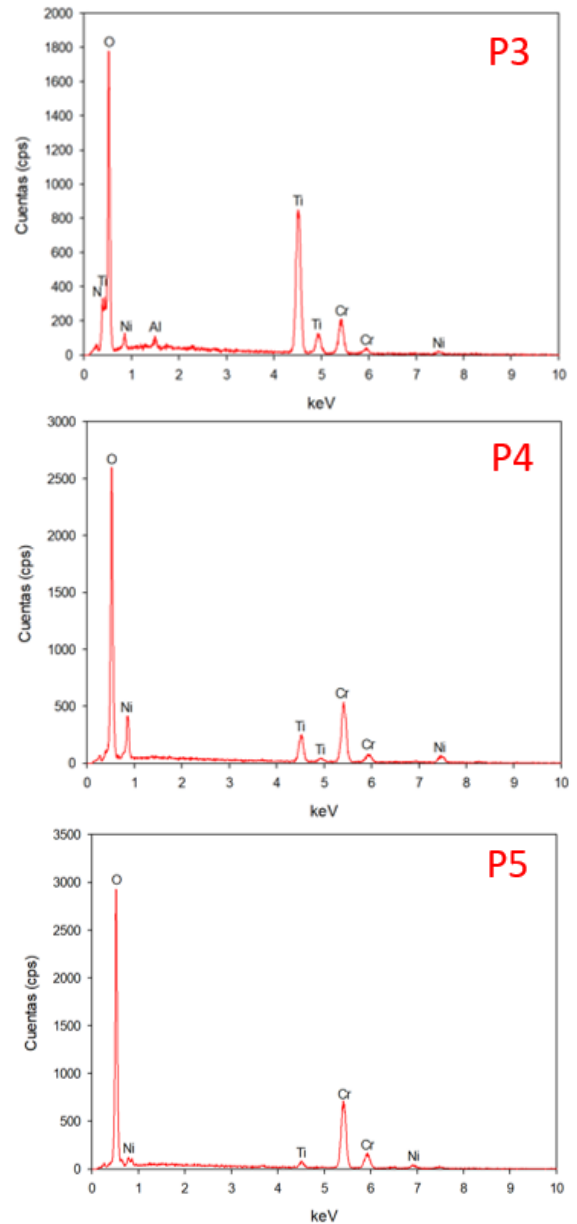
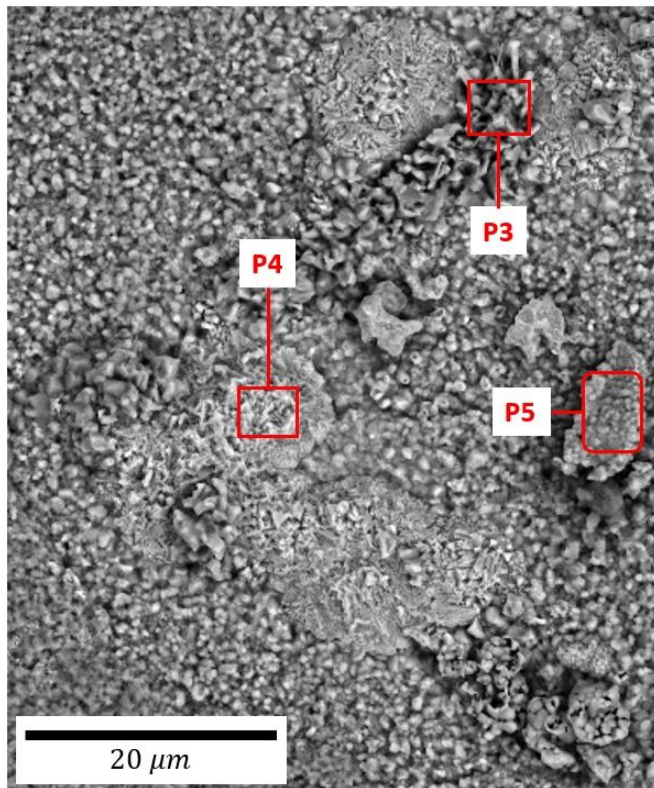


Figura 6.4 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra recubierta con NiAl oxidada a 1000°C por 5 horas. (P1 = Punto1, P2 = Punto 2, P3=Punto3, P4 = Punto 4, P5 = Punto 5).

Continuando con los análisis, en la Figura 6.5 se presentan los análisis por medio de MEB realizado al recubrimiento fabricado a 750°C por 2 horas y oxidado a 1000°C por 15 horas. Los análisis de la misma manera que en la muestra anterior se dividieron en zonas, marcadas como Punto 1-4, los análisis se presentan en las figuras 6.8 a) a d). Al observar con atención la Figura 6.8 se pueden huecos y grietas a lo largo de toda la superficie lo cual indica que las capas de oxido no son homogéneas y permite la difusión de oxígeno a la matriz lo



que promueve la oxidación interna. En el Punto 1 y Punto 2 se pueden observar las zonas más comunes en toda la muestra que son óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el Punto 1, y óxido de  $\text{TiO}_2$ , el Punto 2. En el Punto 3 se puede observar que la capa superior de óxido se desprendió lo que dejó al recubrimiento de NiAl descubierto y permitió al Al reaccionar con el oxígeno del ambiente formando una capa de óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie de la muestra. En el Punto 4 el análisis realizado reveló que tanto la capa de óxido como la de recubrimiento se desprendieron dejando a la aleación descubierta y expuesta al medio ambiente.

Finalmente, en la Figura 6.6 se presentan los análisis realizados en el recubrimiento fabricado en las mismas condiciones que los anteriores oxidado a  $1000^\circ\text{C}$  por 25 horas. Al igual que en los análisis anteriores las zonas analizadas se dividieron en puntos marcados como Punto 1-3, los análisis elementales se muestran en las figuras 6.9 a) a c). El punto P1 se tomó en el límite de grano, esta zona es la mayor energía en la morfología de la aleación y en la que el arreglo interatómico se encuentra desordenado estas condiciones son ideales para la difusión de los elementos en la matriz como el Ti y Cr, por estas razones no es de sorprender que en esta zona se aprecian estructuras ricas en óxido de Ti y óxido de Cr. En el Punto 2 se muestran estructuras ricas en óxido de Cr. En el punto 3 se pudo apreciar óxido de Ti y óxido de Cr con intensidades de concentración similares, así como trazas del recubrimiento en la superficie, lo que sugiere, al igual que en la muestra anterior, que el recubrimiento fue desplazado al interior de la muestra.

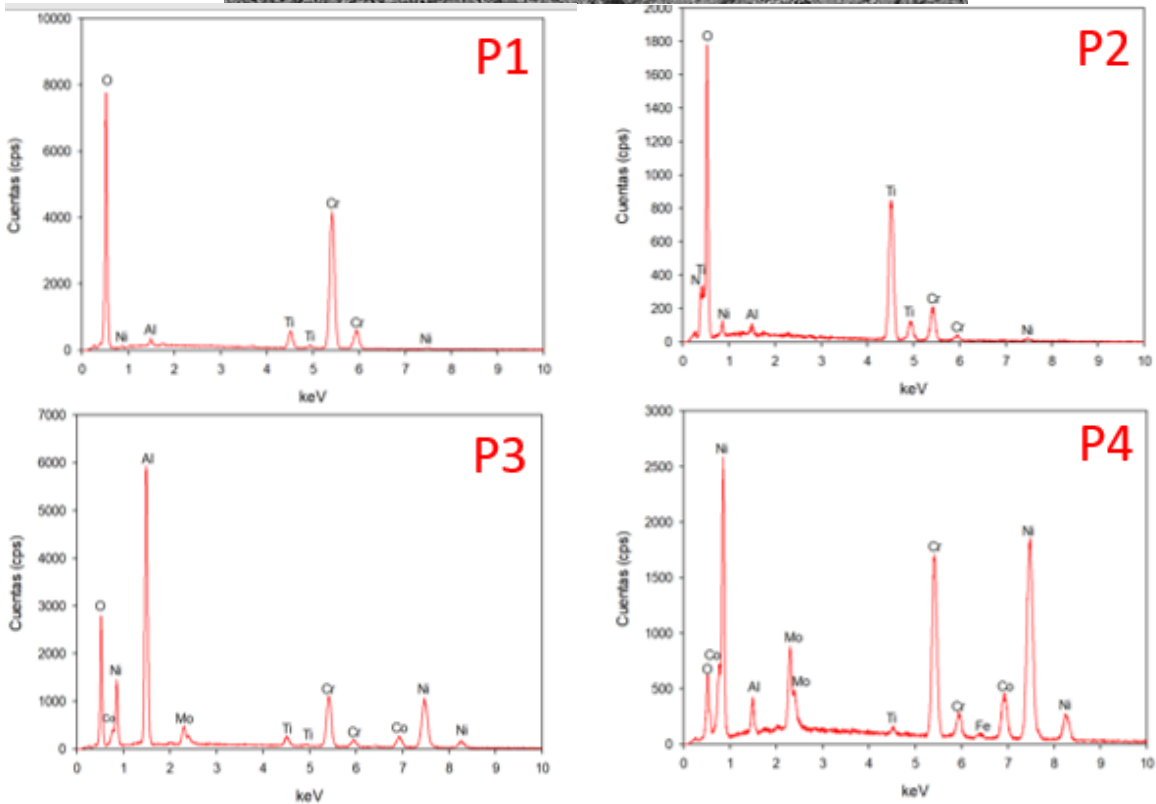
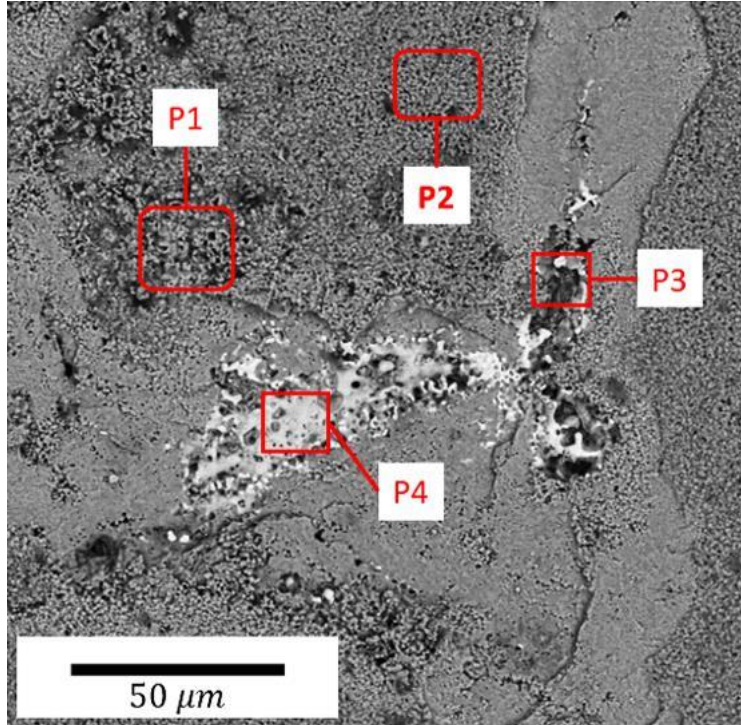


Figura 6.5 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra recubierta con NiAl oxidada a 1000°C por 15 horas (P1 = Punto1, P2 = Punto 2, P3=Punto3, P4 = Punto 4).

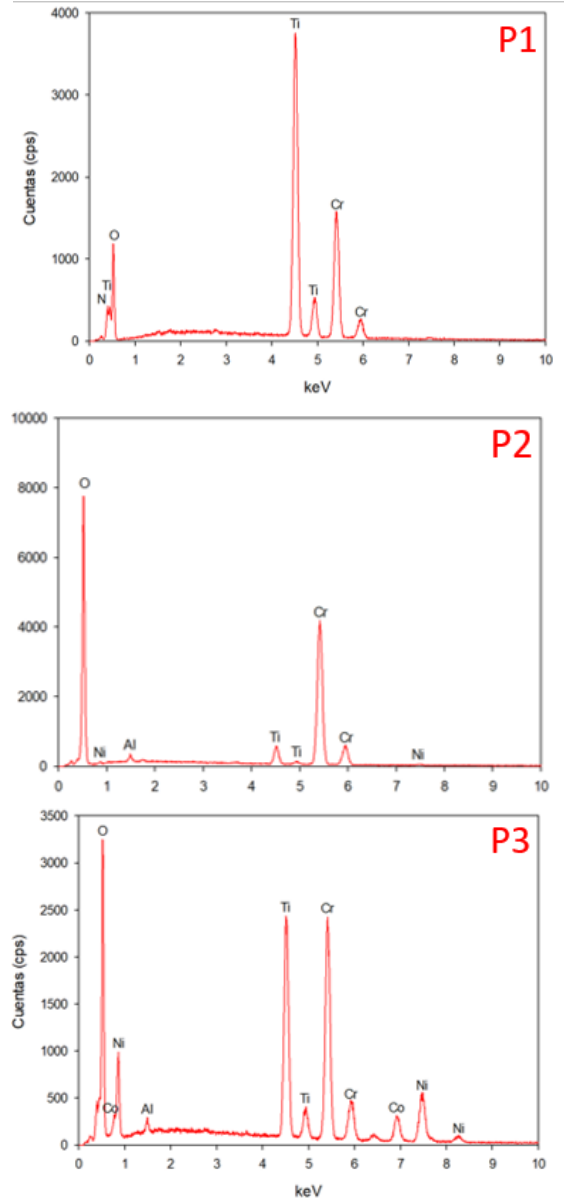
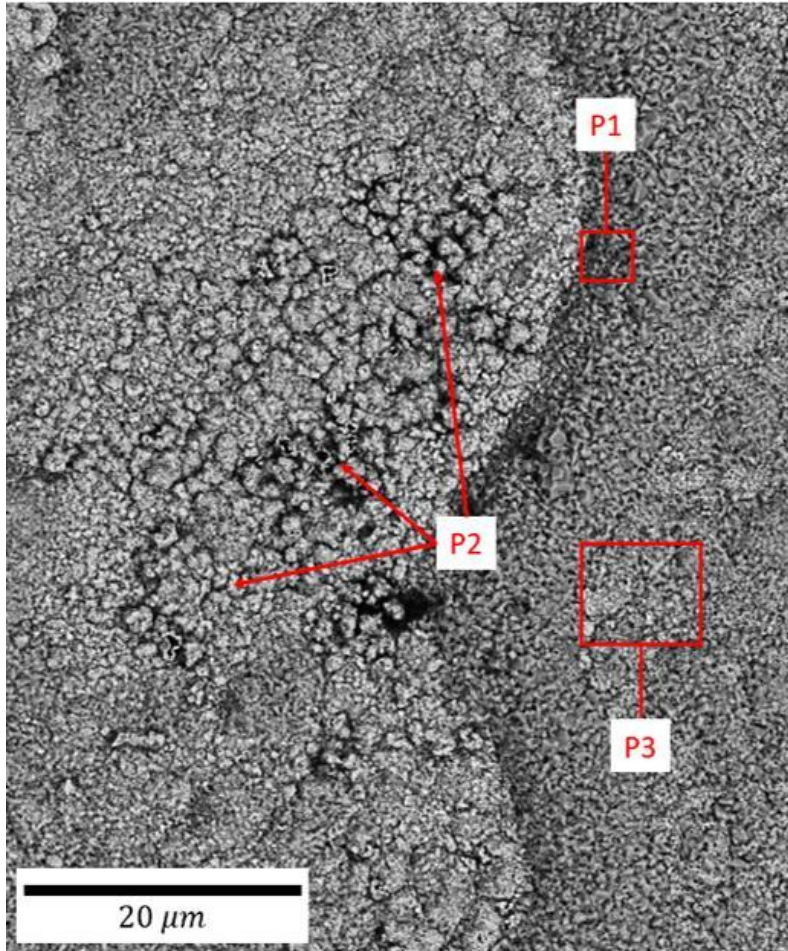


Figura 6.6 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra recubierta con NiAl oxidada a 1000°C por 25 horas (P1 = Punto1, P2 = Punto 2, P3=Punto3).

Después de los análisis de composición química por MEB-EDX se prosiguió con los mapeos de composición química en las muestras. En la Figura 6.7 se muestra el mapeo de composición química en el recubrimiento oxidado por 5 horas a 1000°C. que el recubrimiento se aprecia en la superficie al igual que elementos del sustrato, principalmente

los elementos Co, Ti y Cr, que difundieron a la superficie y que reaccionaron con el oxígeno del ambiente formando principalmente óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y óxido de  $\text{TiO}_2$ .

Siguiendo con los análisis, en la Figura 6.8 se presenta el mapeo de composición elemental del recubrimiento oxidado por 15 horas a  $1000^\circ\text{C}$ . Se muestra una zona de límite de grano donde hubo desprendimiento de las capas de óxido y del recubrimiento por lo que se aprecian 3 capas, la primera corresponde a la del óxido de Ti, seguida de una capa de óxido de Cr, y debajo de esta el recubrimiento fabricado, y el sustrato debajo de todas las capas. Este análisis sugiere como se mencionó en los análisis anteriores, que esta condición de fabricación del recubrimiento no logro contener la difusión de los elementos de la matriz a la superficie, principalmente Cr y Ti, y fue desplazado al interior de la muestra, y que estos elementos reaccionaron con el oxígeno del ambiente formando compuestos cerámicos.

Finalmente, en la Figura 6.9 se presenta el mapeo de composición química del recubrimiento oxidado a  $1000^\circ\text{C}$  por 25 horas. En esta figura se aprecia una zona similar a la presentada en la Figura 6.11, la cual muestra 3 capas en la superficie de la muestra, la primera rica en estructuras de óxido de Ti, seguida de una zona rica en óxido de Cr, debajo de esta se aprecia el recubrimiento fabricado y finalmente la aleación, por lo que se sugiere que en esta muestra sucedió lo mismo que en la muestra anterior.

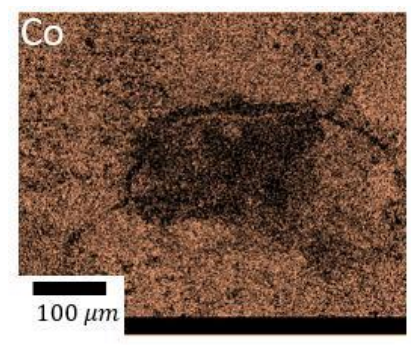
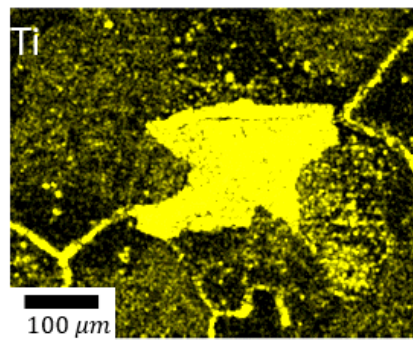
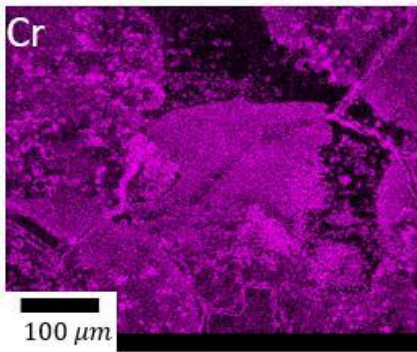
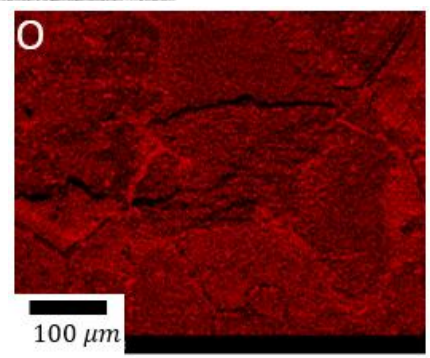
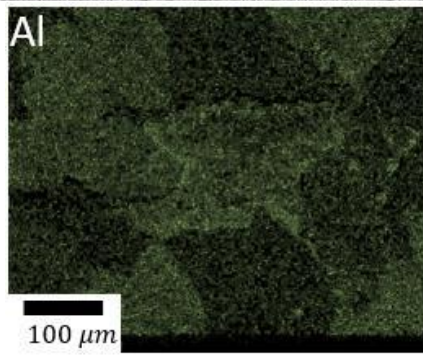
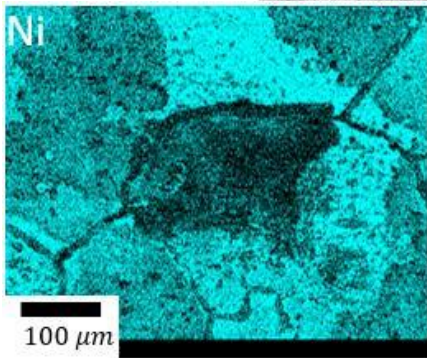
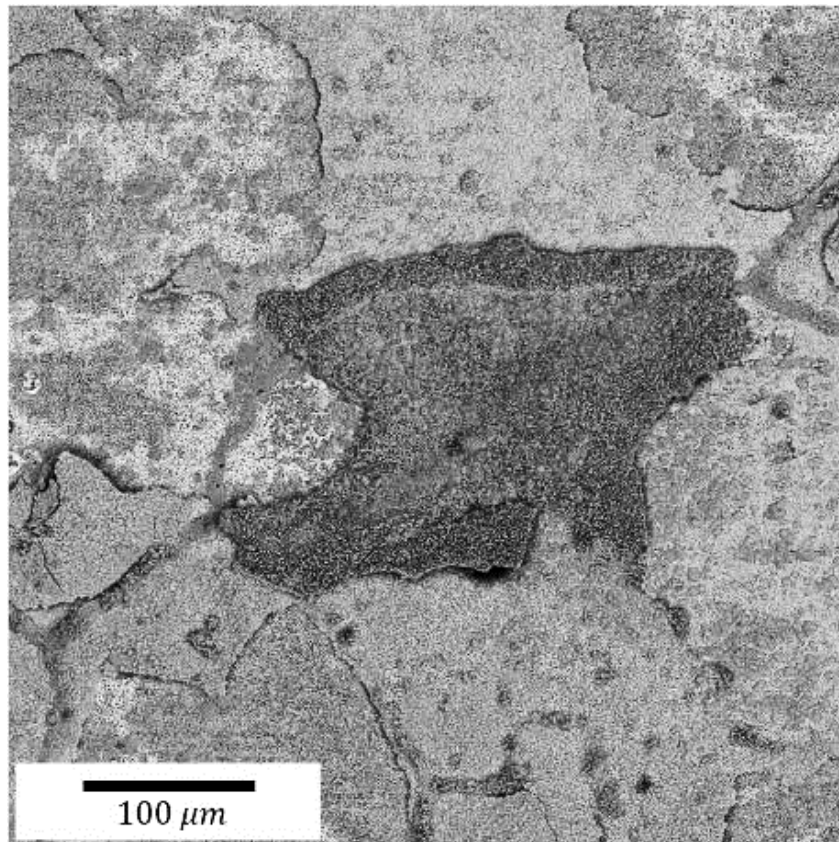


Figura 6.7 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra oxidada a 1000°C por 5 horas.

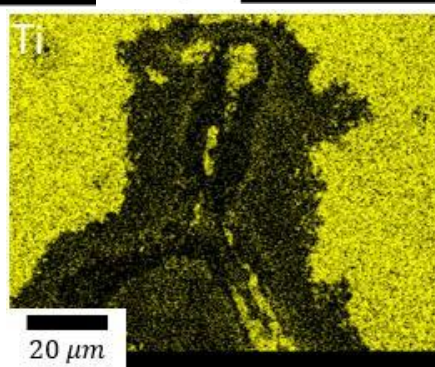
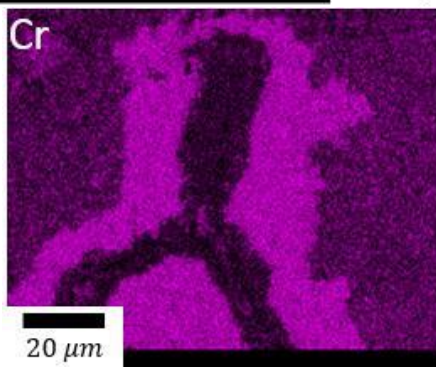
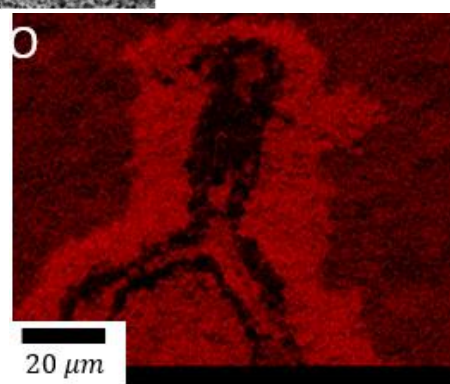
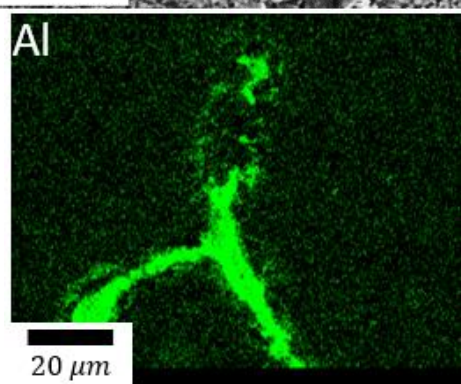
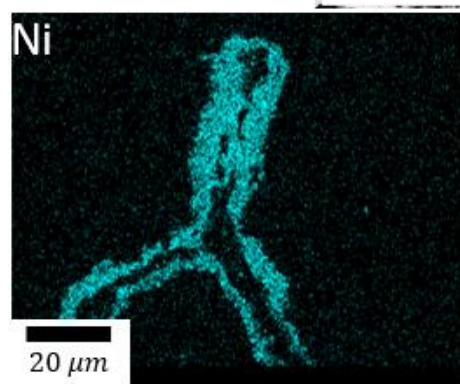
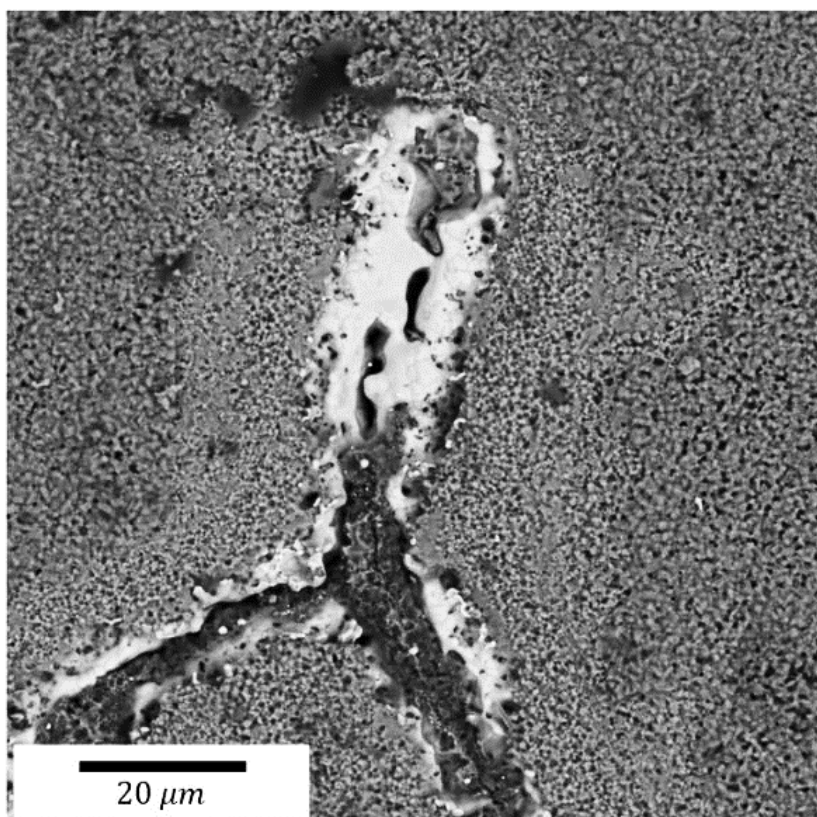


Figura 6.8 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra oxidada a 1000°C por 15 horas.

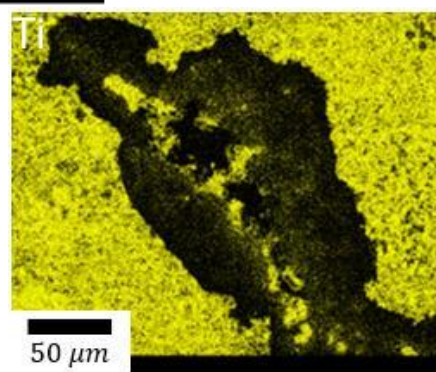
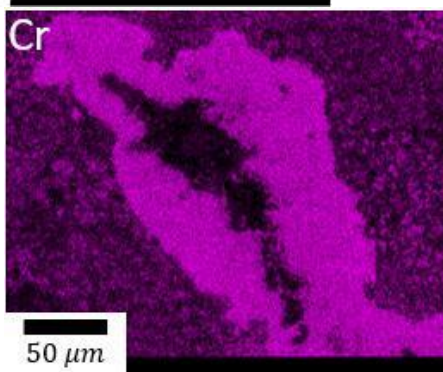
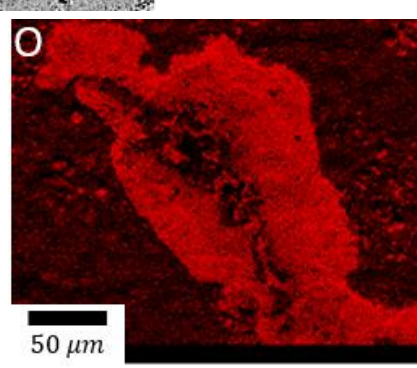
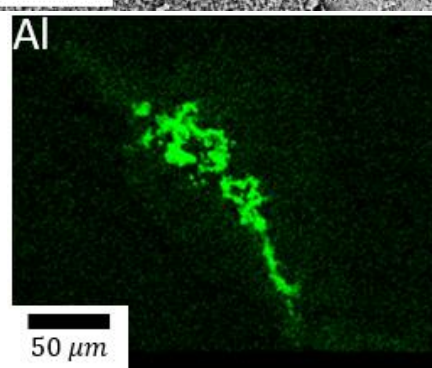
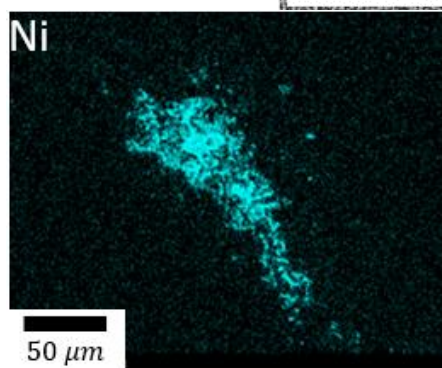
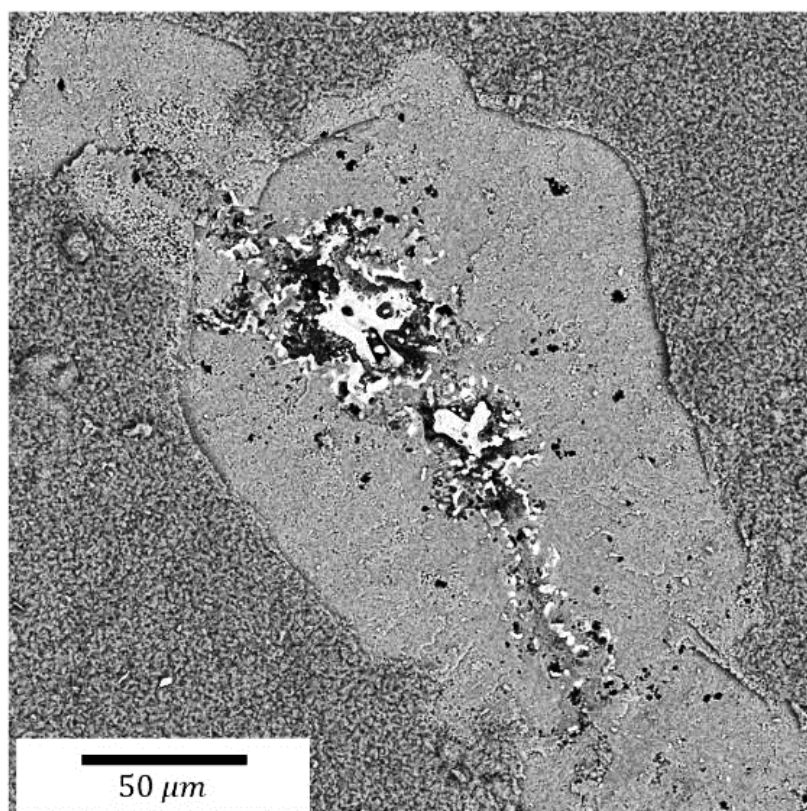


Figura 6.9 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra oxidada a 1000°C por 25 horas.

### 6.1.3 Análisis de la sección transversal.

Posterior al análisis superficial por medio de DRX y de superficie en el MEB, se realizó el análisis de la sección transversal de las muestras en el MEB, esto con el fin de observar los productos de oxidación, y determinar la dimensión de la capa de óxido generada en el recubrimiento y en el material.

En la Figura 6.10 se presenta una imagen obtenida y analizada mediante MEB del recubrimiento oxidado por 25 horas a 1000°C. En esta figura se aprecian tres zonas bien definidas, marcadas como P1 al P3, debajo de estas zonas se encontraron morfologías que fueron analizadas, marcadas como P4 y P5. En esta figura se puede observar que la capa superficial, Punto 1, esta formado principalmente por óxido de Ti con trazas de Cr, es una capa muy delgada de alrededor de  $2\mu m$ . La zona 2, P2, es una capa de mayor espesor, alrededor de  $10\mu m$ , de óxido de Cr, con pequeñas trazas de Ti. Debajo de estas capas se encuentra la zona 3, P3, la cual está formada totalmente por los elementos Ni y Al, por lo cual se sugiere que es el recubrimiento fabricado y desplazado por los elementos Ti y Cr, se logran apreciar pequeñas trazas de los elementos de la matriz como el Ti y Cr, esta capa tiene un espesor de alrededor de  $5\mu m$ . El punto 4, nos indica que es una estructura de carburo de Ni, el cual se formó por las altas temperaturas y la difusión del elemento carbono en la composición de la aleación y el carbono del ambiente al interior de la muestra. El punto 5 es una estructura de nitruro de titanio, la cual se formó debido a la difusión del elemento nitrógeno del ambiente al interior de la muestra.

Finalmente, en la Figura 6.11 se presenta un mapeo de análisis química que se realizó en la sección transversal del recubrimiento oxidado por 25 horas a 1000°C la muestra, en la cual se pueden apreciar con claridad las distintas zonas mencionadas anteriormente, y se sugiere que al formarse el recubrimiento NiAl en la superficie, este puede formar defectos en la estructura cristalina que son aprovechados por los elementos de la matriz, principalmente los elementos Ti y Cr, para difundir a la superficie y reaccionar con el oxígeno del ambiente. Con los resultados de estos análisis se muestra que este recubrimiento no cumple con la función de proteger a la superaleación de la corrosión a alta temperatura, ya que permite que los elementos de la matriz difundan a la superficie y que el oxígeno y nitrógeno del ambiente difunda al interior de la muestra y genere el fenómeno de oxidación interna.



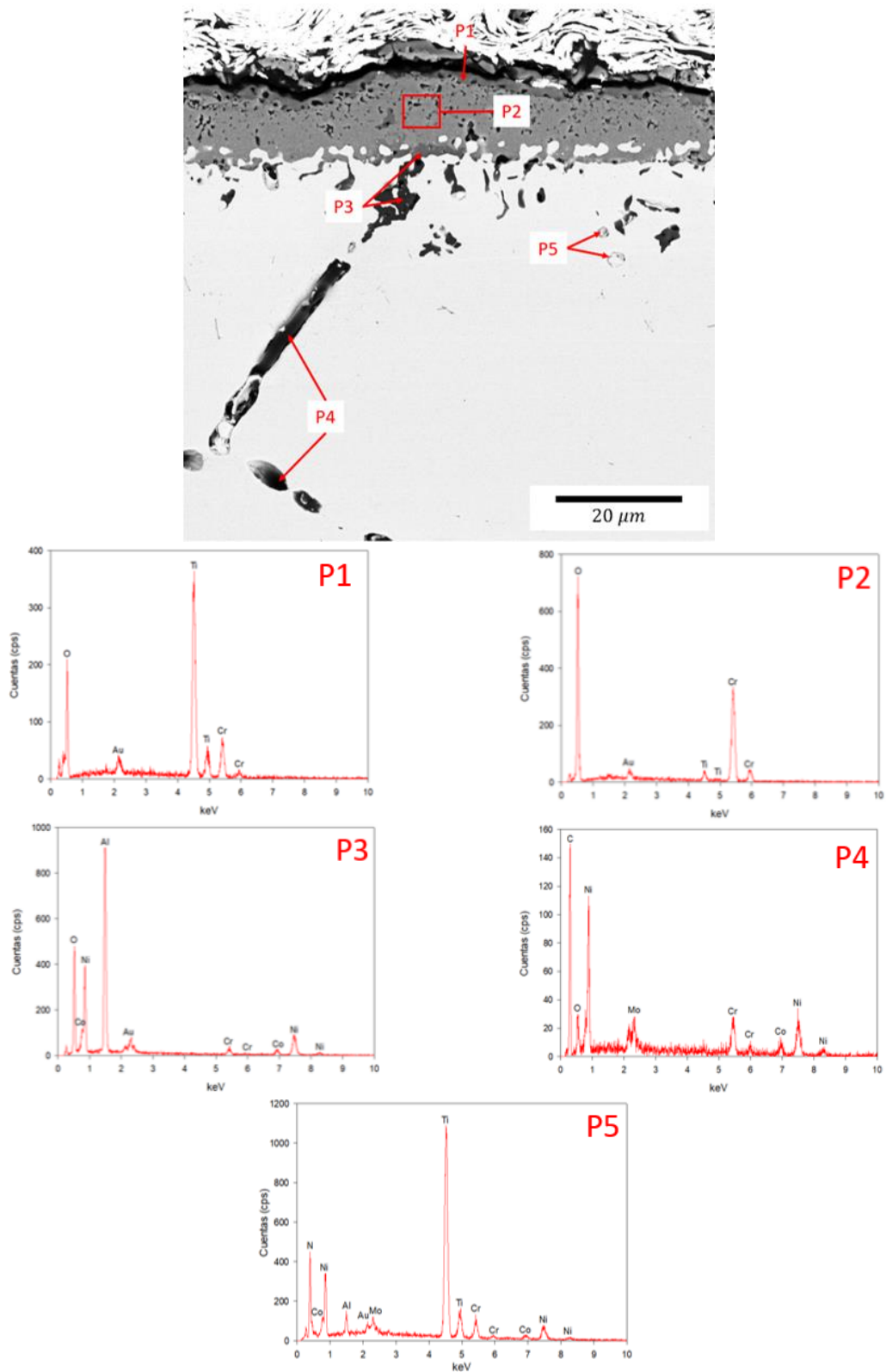


Figura 6.10 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra recubierta con NiAl y oxidada a 1000°C por 25 horas.

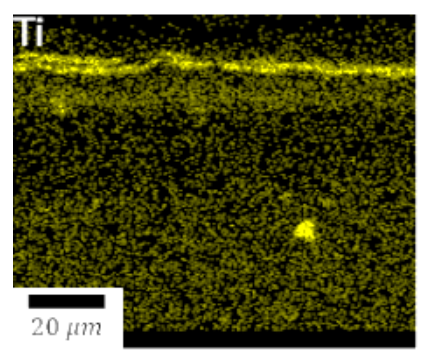
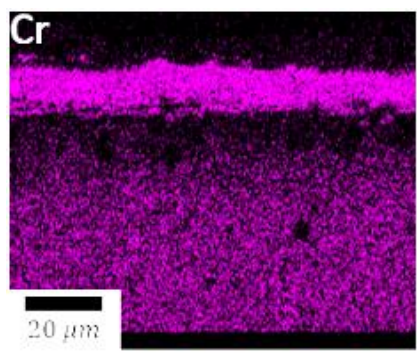
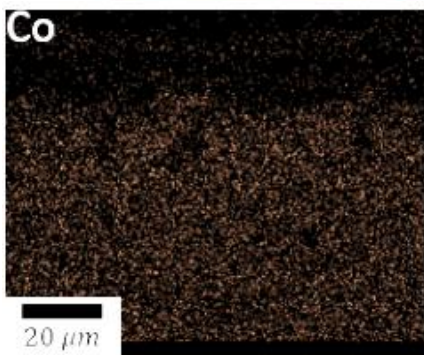
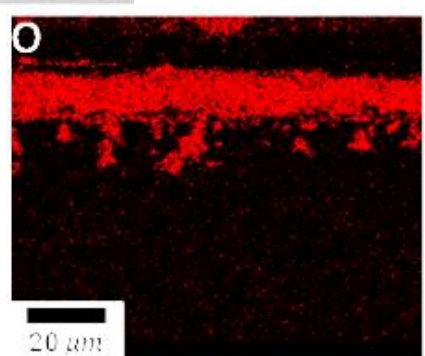
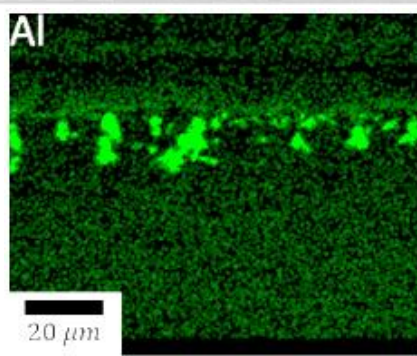
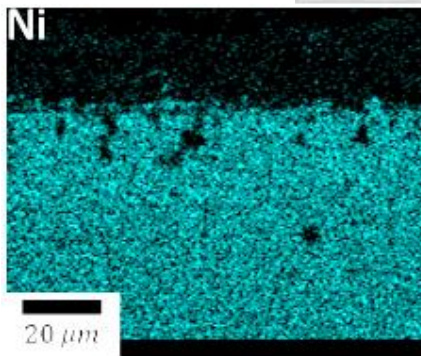
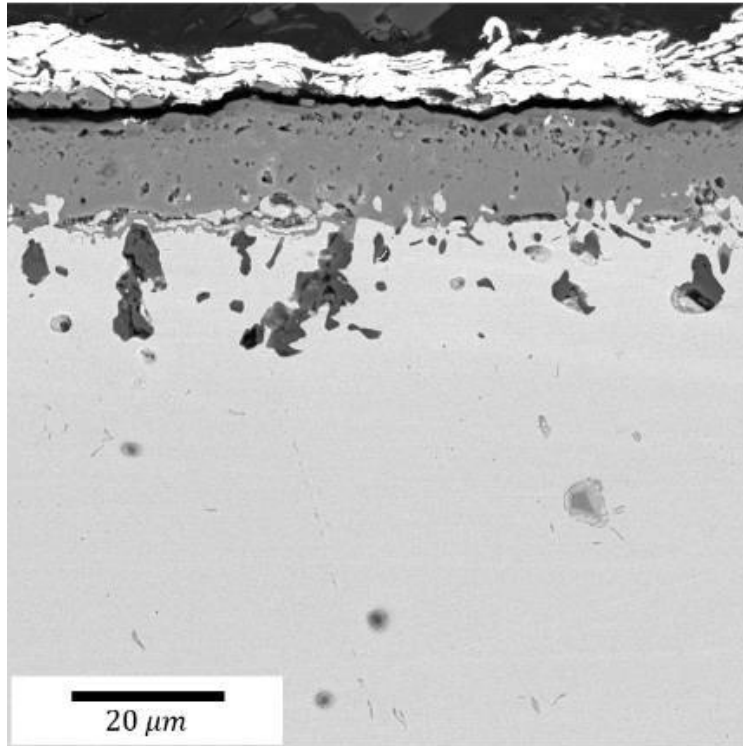


Figura 6.11 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra recubierta con NiAl y oxidada a 1000°C por 25 horas.

## 6.2 Oxidación a alta temperatura en recubrimiento $\beta$ – NiAl con Hf como elemento dopante.

### 6.2.1 Cinética del crecimiento de la capa de óxido.

El método de oxidación fue igual que las muestras sin elementos dopantes en el recubrimiento, en condición de aire quieto. Igual que en la condición de recubrimiento anterior la masa de las muestras fue medida antes y después del proceso de oxidación, con la intención de medir el cambio en masa ir unidad de área y obtener la cinética de crecimiento de la capa de óxido en este recubrimiento.

En la tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos del cambio en masa para cada condición de recubrimiento y tiempo de oxidación.

Tabla 6.3 Cambio en masa con respecto al tiempo de oxidación de las muestras con Hf como elemento dopante en concentraciones de 1% y 0.3%

Porcentaje de Hf	1% wt	0.3% wt
$\Delta m$ 5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	0.075	-0.125
$\Delta m$ 10 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	2.25	-0.4
$\Delta m$ 15 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	3.325	-1.1
$\Delta m$ 20 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	4.65	-1.2
$\Delta m$ 25 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	5.95	-0.95

Los resultados de la cinética de la capa de óxido se presentan en la Figura 6.12, donde se aprecia que la curva de ambas condiciones de oxidación está regida por la ley parabólica de oxidación de Wagner. Al igual que en el caso de recubrimiento sin elementos dopantes, esta cinética sugiere que el proceso de oxidación de las muestras aluminizadas es controlado por los elementos que componen el recubrimiento y el oxígeno del medio ambiente al cual fueron expuestas. Aunque la condición de recubrimiento con 0.3% de Hf como elemento

dopante, presenta valores en la sección negativa de la gráfica no quiere decir que no se oxido si no que la capa de oxido generada se desprendió del material por lo que se presenta pérdida de masa.

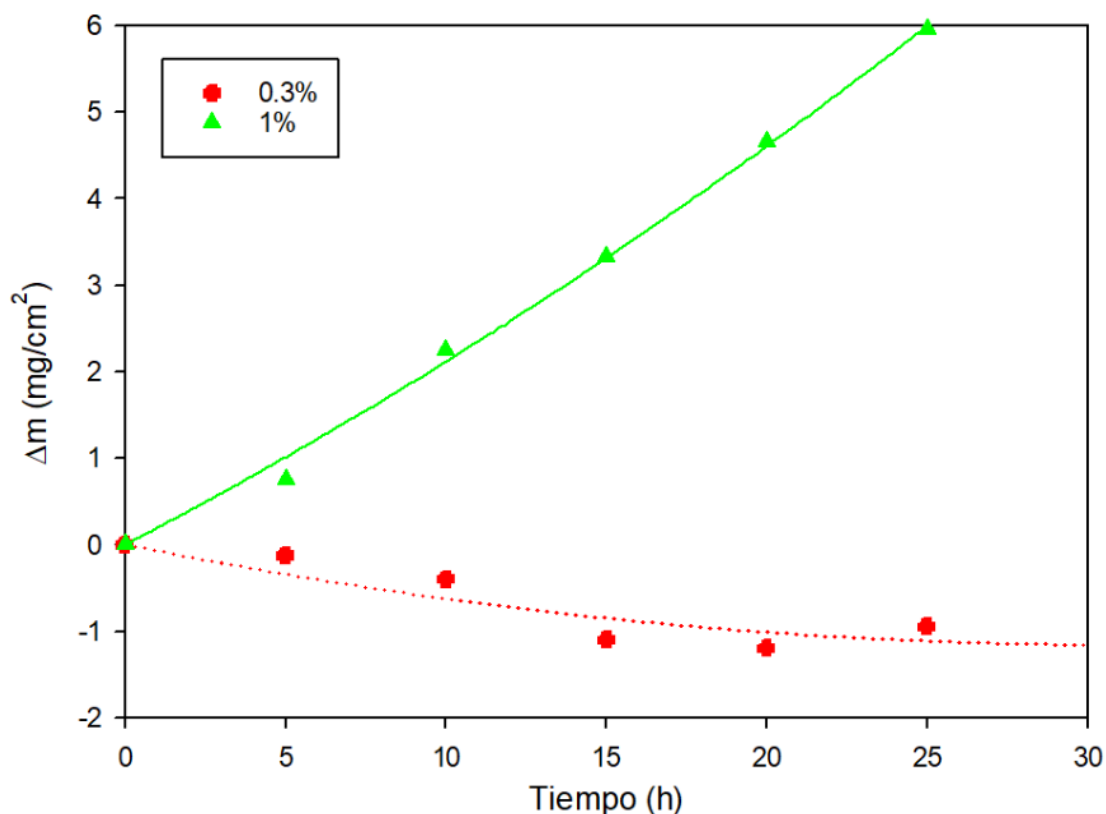


Figura 6.12 Cinética de la capa de oxidación de las muestras con Hf como elemento dopante en concentraciones de 0.3% y 1%.

En la Tabla 6.4 se muestran los  $k_p$  obtenidos para cada esta condición de recubrimiento.

Tabla 6.4  $k_p$  obtenidos para el recubrimiento con 1 y 0.3% wt de Hf como elemento dopante.

Temperatura (°C)	$K_p$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{1/2}$ )
1000 1% wt	$8.3\text{E}^{-03}$
1000 0.3% wt	$1.5\text{E}^{-03}$

## **6.2.2 Análisis superficial de las muestras oxidadas a alta temperatura con Hf como elemento dopante.**

Como se mencionó anteriormente el análisis superficial de las muestras se llevó a cabo utilizando técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos-X, MEB, y detector de EDX instalado en el MEB.

### **6.2.2.1 Resultados del análisis por medio de microscopía óptica.**

Posterior al proceso de oxidación del recubrimiento, las muestras fueron analizadas en el microscopio óptico con la intención de observar cambios morfológicos en la superficie. En la Figura 6.13 se muestran los resultados de las muestras oxidadas durante 5, 15, y 25 horas para cada condición de recubrimiento. Comparando los mismos tiempos de oxidación con los diferentes recubrimientos. Se puede apreciar que, en la muestra con 1% de Hf como elemento dopante oxidada por 5 horas, la figura 6.13 a), se apreció una capa de óxido en toda la superficie de la muestra lo que indica que un en bajos tiempos de exposición el recubrimiento falló en proteger el material. Por otro lado, la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante, la figura 6.13 b), presento una superficie con poco óxido presente en ella y la capa de recubrimiento se aprecia claramente en la superficie del material. En los tiempos de oxidación por 15 horas, se puede apreciar en ambos tipos de recubrimiento (1% y 0.3% de Hf como elemento dopante), figuras 6.13 c) y d), que la superficie fue oxidada y hubo desprendimiento de la capa de oxido en los límites de grano. Finalmente, en las muestras oxidadas por 25 horas, figura 6.13 e) y f), se apreció en ambos tipos de recubrimientos, una capa de oxido en toda la superficie de las muestras.

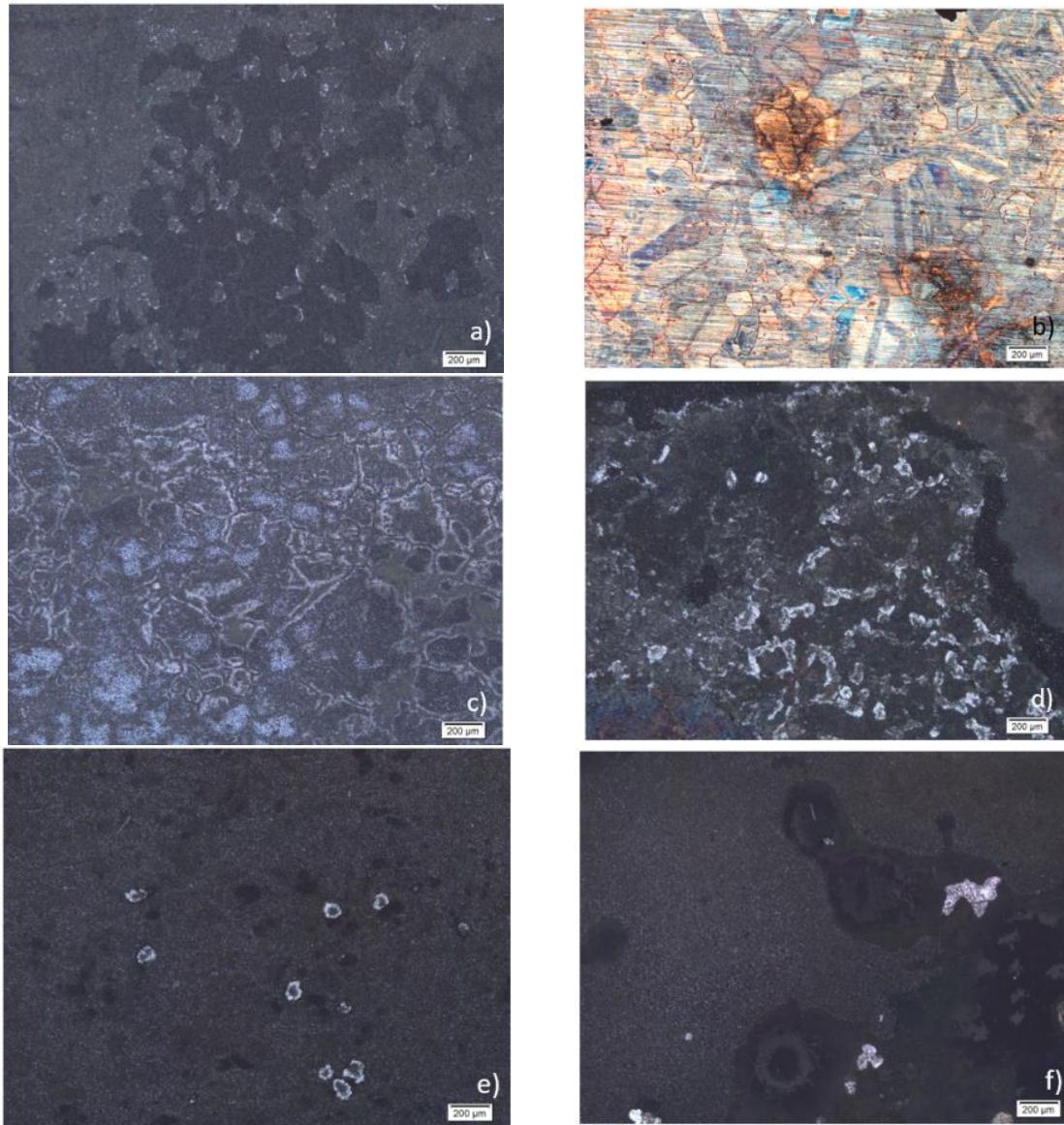


Figura 6.13 Imágenes de las superficies de las muestras, con Hf como elemento dopante en concentraciones de 0.3% y 1%, oxidadas a 5, 15, 25 horas (a 1% 5h, b 0.3% 5h, c 1% 15h, d 0.3% 15h, e 1% 25h, f 0.3% 25h)

### 6.2.2.2 Difracción de rayos-X

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos-X se mencionaron en el capítulo 3.

En las Figuras 6.14 se hace una comparación de los espectros de difracción de las muestras aluminizadas a 750°C por 2 horas con 1%wt de Hf como elemento dopante, y

oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas. Se pueden apreciar las reflexiones características del óxido  $TiO_2$  y el óxido  $Cr_2O_3$  desde 5 horas de oxidación, lo que indica que, al igual que en el caso anterior, el Ti y el Cr lograron difundir a la superficie e interactuar con el oxígeno del ambiente, esto posiblemente debido a que, como se vio en el capítulo anterior, el Hf formo una fase no estequiométrica con Ni y Al en el recubrimiento, lo que genero dislocaciones y propicio la difusión de Ti y Cr a la superficie. Igualmente se observaron reflexiones del recubrimiento, lo que sugiere que de igual manera, fue desplazado al interior de la muestra por el Ti y Cr, y también se apreciaron reflexiones características de óxido  $Al_2O_3$ , que posiblemente se formo del Al que no reacciono con el Ni de la aleación.

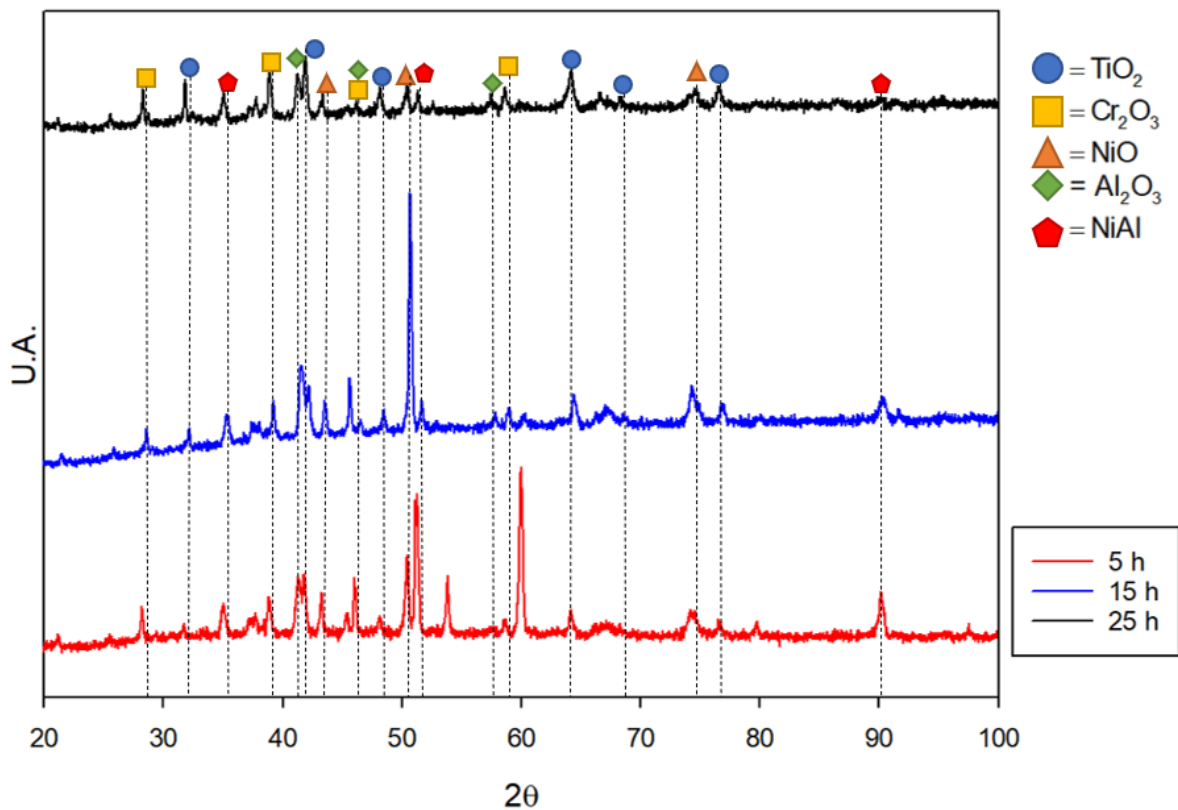


Figura 6.14 Difractograma de muestras recubiertas con 1% de Hf en la mezcla de polvos y oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas.

Adicionalmente, en la Figura 6.15 se hace una comparación de los espectros de difracción de las muestras aluminizadas a 750°C por 2 horas con 0.3%wt de Hf como elemento dopante, y oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas. En esta figura se aprecian

reflexiones características del óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 5 horas de oxidación, y las reflexiones correspondientes a los óxidos de  $\text{TiO}_2$  y óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se presentan en menor intensidad a 25 horas de oxidación comparándolo con el recubrimiento con 1%wt del elemento Hf como dopante, lo que sugiere que este recubrimiento logro prevenir la difusión de oxígeno a la superaleación y además previno la difusión del Ti y Cr a la superficie del material, formando una capa de óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie.

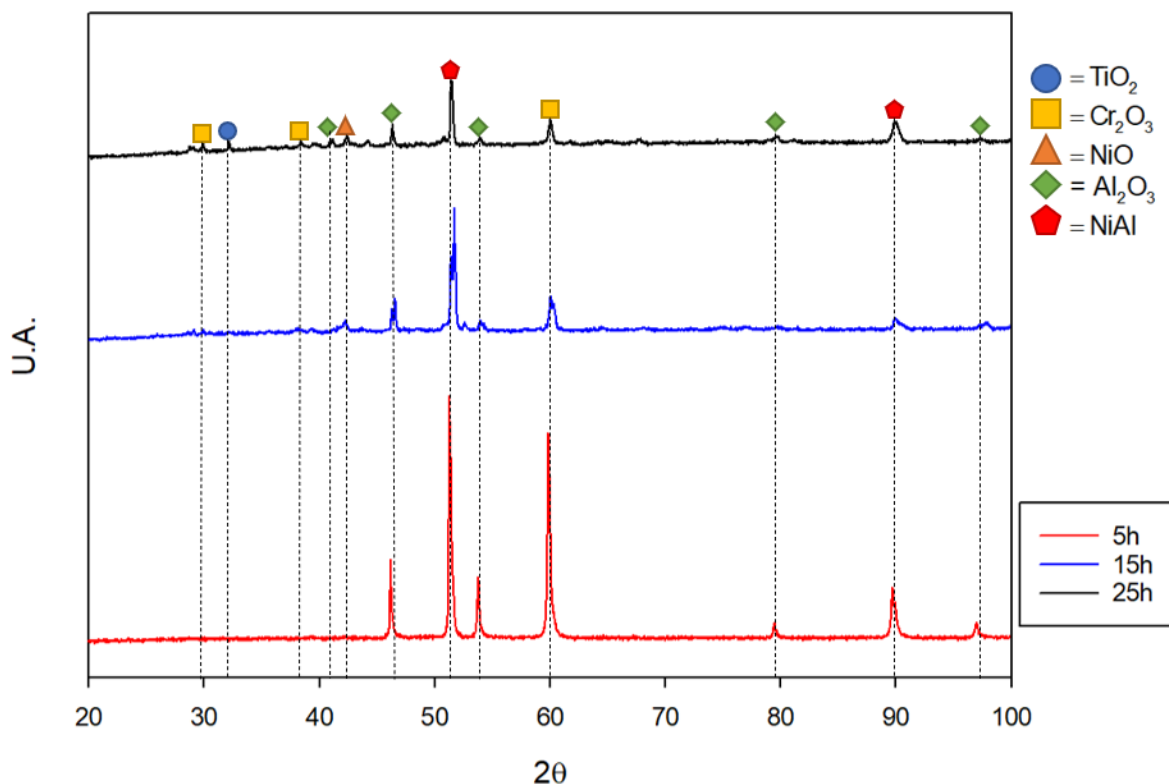


Figura 6.15 Difractograma de muestras recubiertas con 0.3% de Hf en la mezcla de polvos y oxidadas a  $1000^\circ\text{C}$  por 5, 15, y 25 horas.

### 6.2.2.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido.

Posterior al análisis de difracción de rayos-X se analizaron las muestras mediante MEB tanto la superficie de todas las muestras y en base a esto y los análisis de difracción de rayos-X se decidió, como en el caso anterior, solo analizar la sección transversal de las muestras con mayor tiempo de oxidación.



Comenzando con los análisis por MEB en muestras con 1% wt de Hf como elemento dopante, en la Figura 6.16 se presentan los análisis realizados al recubrimiento oxidado a 1000°C por 5 horas. Los análisis se dividieron en tres zonas marcadas como Punto 1 a 3, cada zona se muestra en las figuras 6.16 a) a c). En el Punto1, puede apreciar que en la superficie de la muestra se observaron principalmente estructuras ricas en óxido de  $\text{TiO}_2$  con leves trazas de óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En el Punto 2 se observaron estructuras ricas en óxido de  $\text{TiO}_2$  y óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , con trazas del recubrimiento. En el Punto 3 se observaron las mismas estructuras que en el Punto 2.

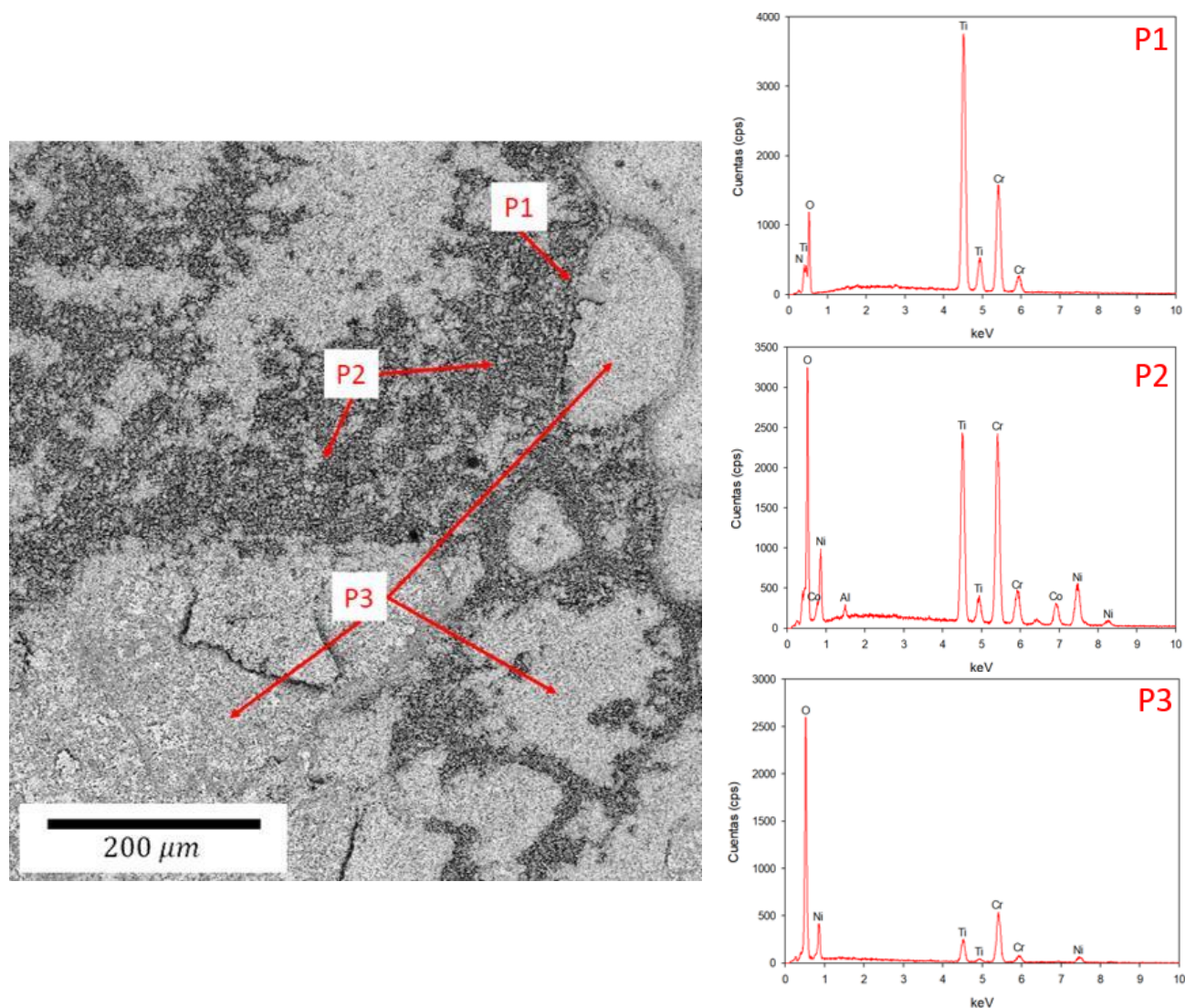


Figura 6.16 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Hf como elemento dopante por 5 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto 3).

Continuando con los análisis, en la Figura 6.17 se presenta el recubrimiento oxidado a 1000°C por 15 horas. Como en la muestra anterior se tomaron análisis en tres zonas distintas marcas como Punto 1 a 3. Los análisis se muestran en las figuras 6.17 a) a c). En el Punto 1 se puede apreciar una estructura rica en óxido de Ni, debido a la morfología que presenta sugiere que la capa de óxido y el recubrimiento se desprendieron dejando a la aleación expuesta al ambiente y el Ni reacciono con el oxígeno del ambiente. En el punto 2 se aprecian estructuras ricas en óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y óxido de  $\text{TiO}_2$  con trazas del recubrimiento en la superficie. En el punto 3 se puede apreciar de óxido de  $\text{TiO}_2$  con trazas de óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y trazas muy leves del recubrimiento.

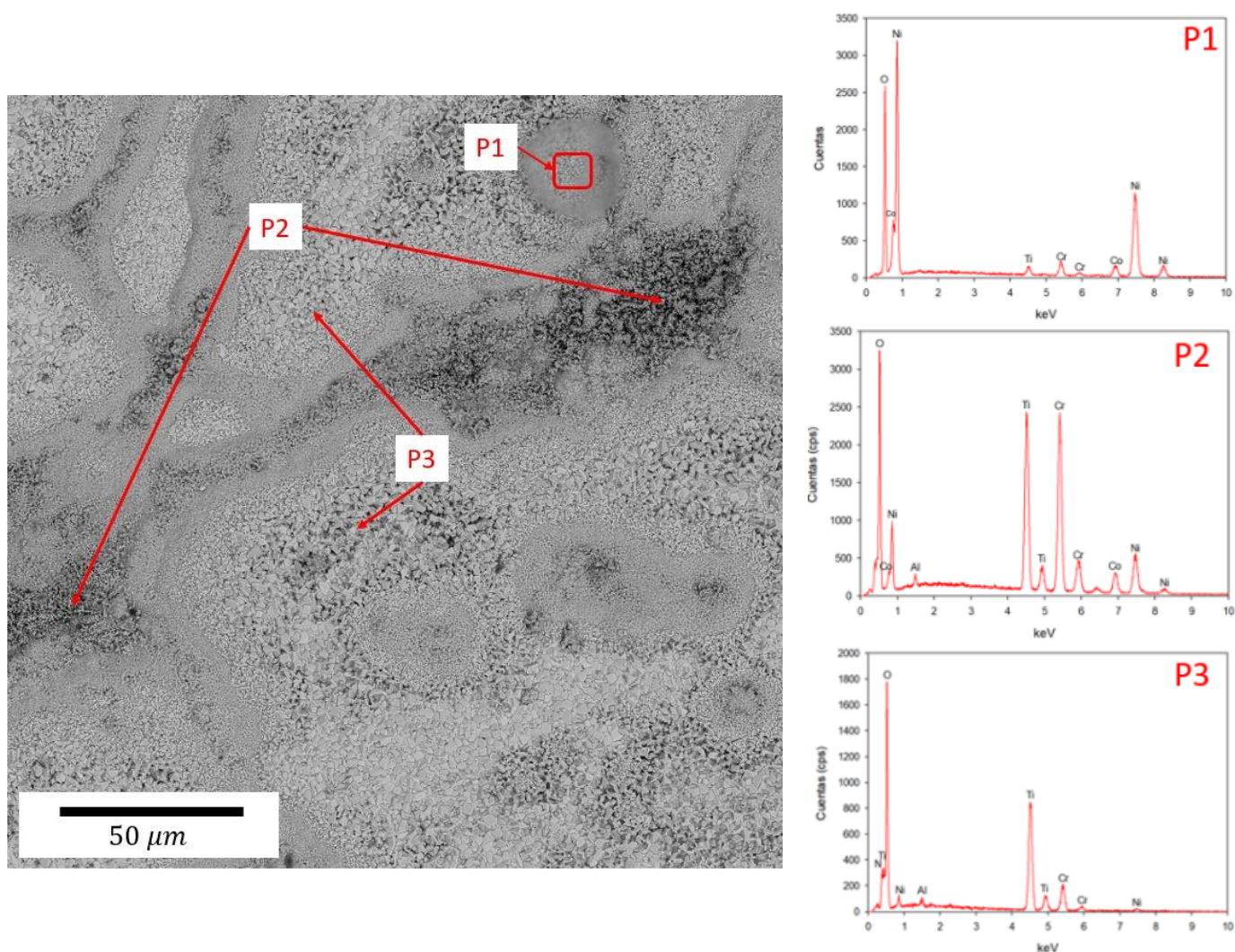


Figura 6.17 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Hf como elemento dopante por 15 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

Finalizando con los análisis en el recubrimiento con 1%wt de Hf como elemento dopante, se presenta la Figura 6.18 en la cual se aprecia el recubrimiento oxidado a 1000°C por 25 horas. Estos análisis se dividieron en dos zonas marcadas como Punto 1 y 2, que se presentan en las figuras 6.28 a) y b). En ambos puntos se encontraron estructuras ricas en óxido de  $\text{TiO}_2$  y óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con leves trazas del recubrimiento.

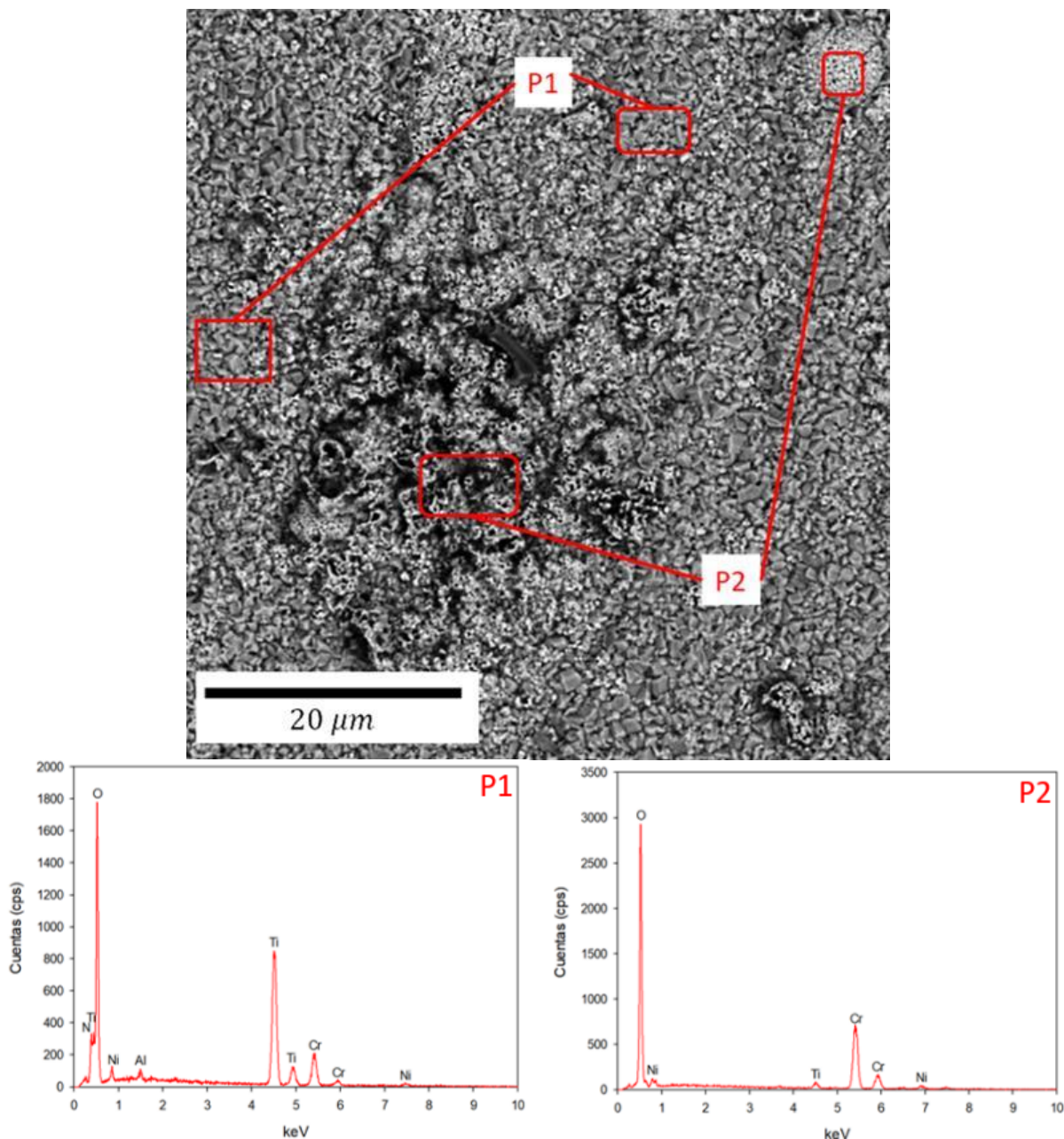


Figura 6.18 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Hf como elemento dopante por 25 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2).

Comenzando con los análisis en el recubrimiento fabricado con 0.3% wt de Hf como elemento dopante, se presenta la Figura 6.19 la cual corresponde al recubrimiento oxidado por 5 horas a 1000°C. Los análisis se dividieron en tres zonas presentadas como Punto 1 a 3, los cuales se aprecian en las figuras 6.19 a) a c). Se aprecia en los Punto 1 y 3 oxidación de Ti y Cr en los límites de granos, con trazas del recubrimiento, así como trazas leves de elementos de la aleación como son el Co, Mo y Fe. En el Punto 2 se aprecian trazas del recubrimiento lo que sugiere que este no se desplazó al interior de la muestra como en el caso anterior.

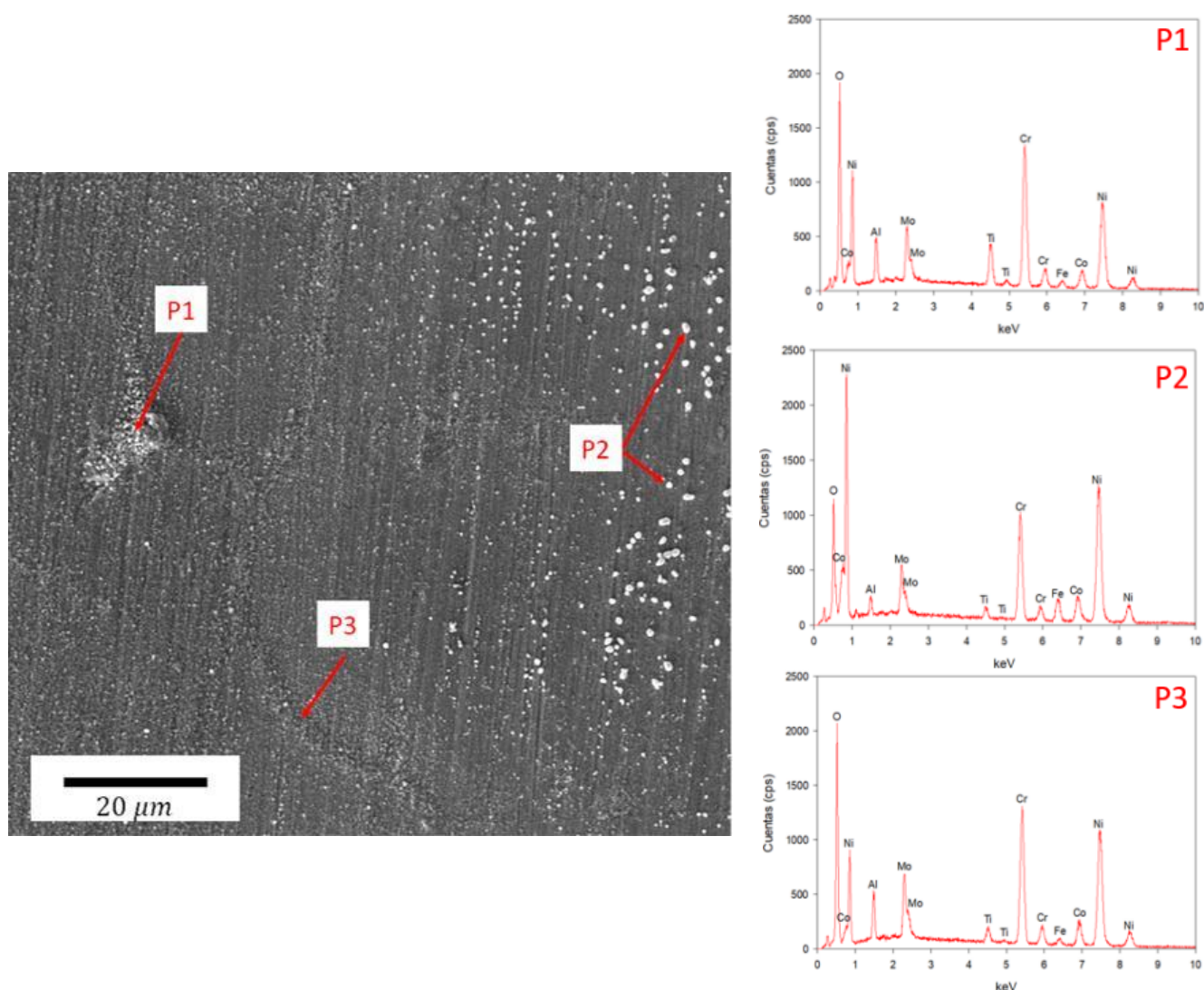


Figura 6.19 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante por 5 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

Continuando con los análisis en el mismo recubrimiento, se presenta la Figura 6.20 la cual corresponde al recubrimiento oxidado a 1000°C por 15 horas. Los análisis se dividieron en tres zonas marcadas como Punto 1 a 3, los cuales se presentan en las figuras 6.20 a) a c). En el Punto 1 se aprecia hubo desprendimiento de la capa de óxido y del recubrimiento exponiendo al material al oxígeno del ambiente, lo que indica las trazas de los elementos del sustrato como son el Mo, Cr, Co y Ti. En el Punto 2 se observaron estructuras ricas en de óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con trazas del elemento Al lo que sugiere que el recubrimiento aún sigue presente en la superficie. Finalmente, en el Punto 3 se observó óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en toda la zona analizada.

Para finalizar con los análisis en este recubrimiento se presenta la Figura 6.21, la cual corresponde al recubrimiento oxidado por 25 horas a 1000°C. Siguiendo el procedimiento de las muestras anteriores se analizaron tres zonas marcadas como Punto 1 a 3, presentados en las figuras 6.21 a) a c). En el Punto 1 se aprecia una estructura rica en el elemento Al con trazas de los elementos de la matriz. En el Punto 2 se observó que hubo desprendimiento de las capas de óxido y recubrimiento exponiendo al material al oxígeno del ambiente. En el Punto 3 se observó que está formado totalmente por óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual se formó debido al recubrimiento, debido a la gran afinidad del elemento Al a reaccionar con el oxígeno del ambiente este protegió al material una oxidación mas severa.

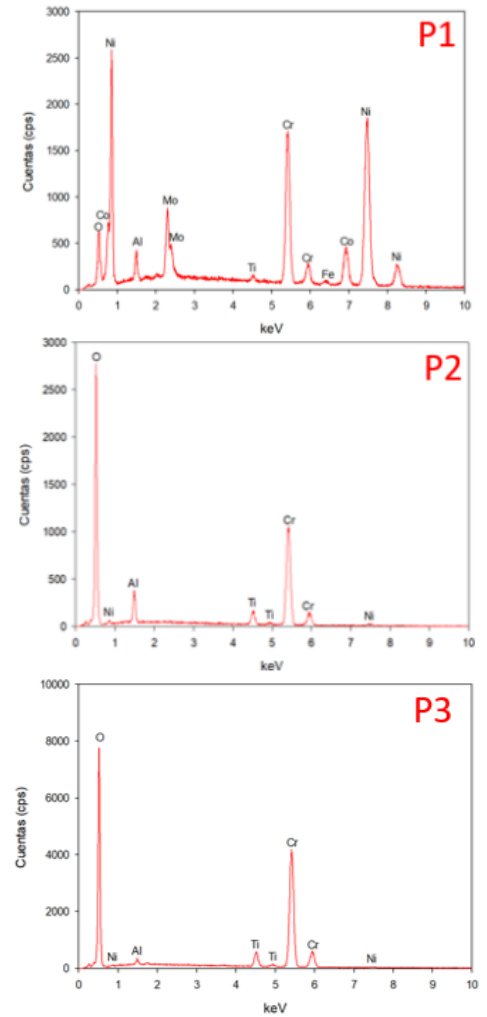
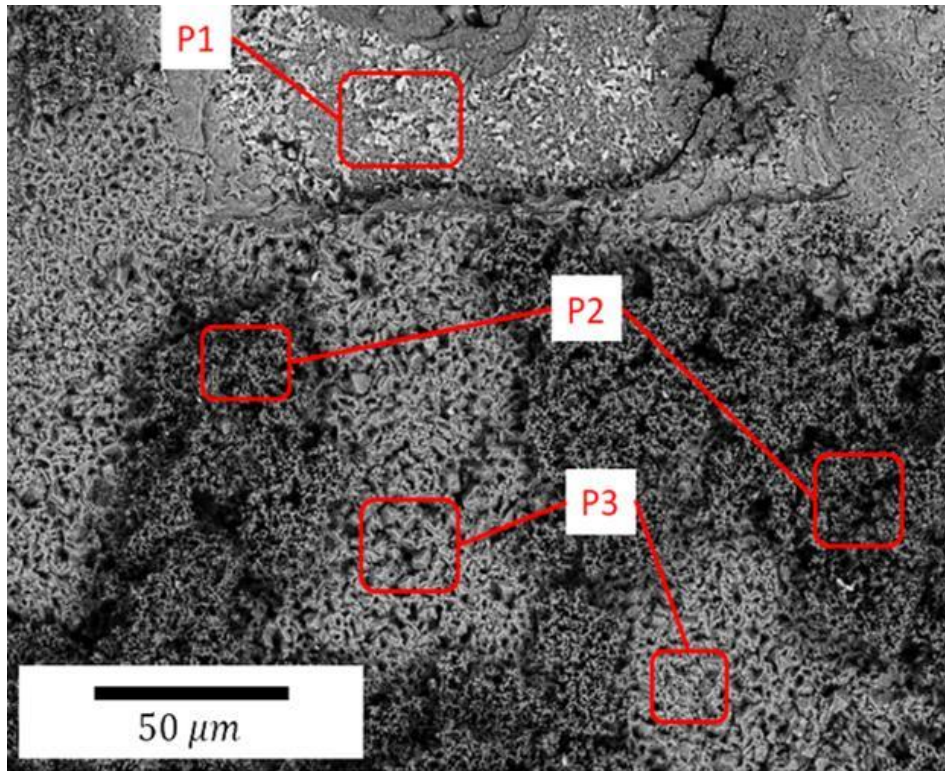


Figura 6.20 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante por 15 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

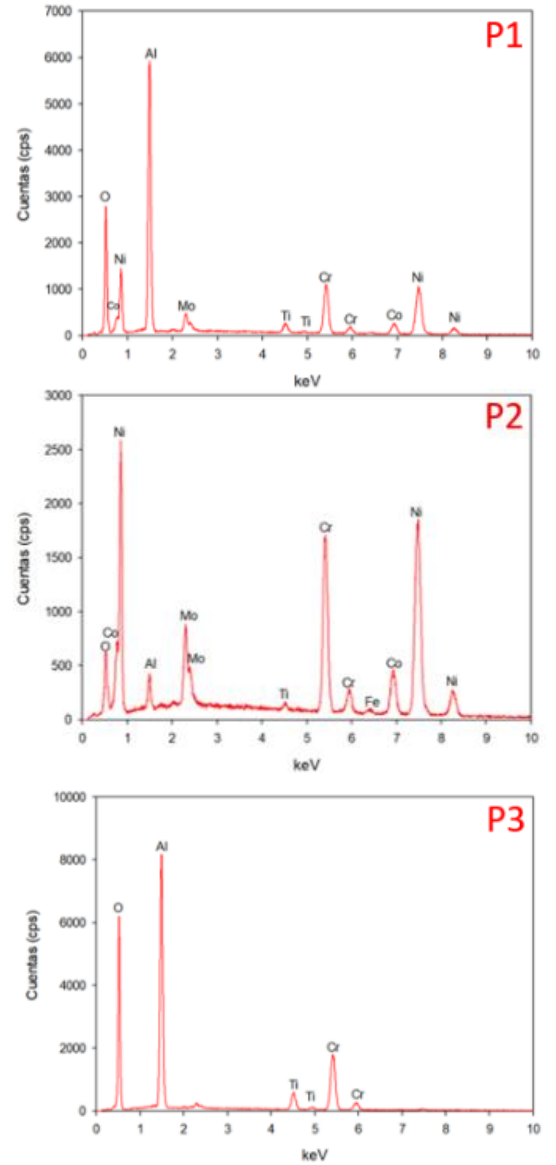
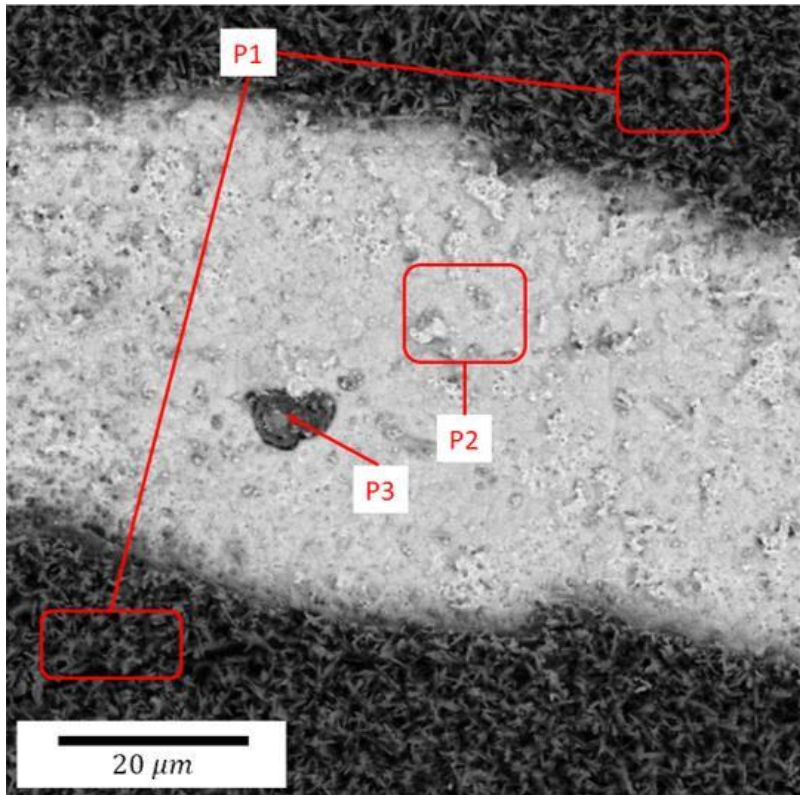


Figura 6.21 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante por 25 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

Continuando con los análisis en el MEB, se procedió a tomar mapeos de composición química del recubrimiento fabricado con 1% de Hf como elemento dopante. En la Figura 6.22 se presenta el recubrimiento oxidado por 5 horas a 1000°C. En esta figura se aprecian capas de oxido que fueron generando durante la prueba de oxidación, la capa superficial es

de óxido de  $\text{TiO}_2$ , siguiendo una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y debajo de estas capas se aprecia el recubrimiento que fue desplazado por la difusión de los elementos Ti y Cr a la superficie.

Continuando con los mapeos se aprecia en la Figura 6.23 el correspondiente al recubrimiento oxidado por 15 horas a  $1000^\circ\text{C}$ , el cual presenta las mismas zonas que el caso anterior. Lo mismo se puede decir de la Figura 6.24, la cual presenta el mapeo del recubrimiento oxidado a  $1000^\circ\text{C}$  por 25 horas, lo único interesante por remarcar en esta figura es la distribución de los elementos del sustrato, ya que el Ti se encuentra en los límites de grano y el Cr de manera intergranular.

Para finalizar con los análisis de superficie por MEB se presentan los mapeos de composición química en el recubrimiento fabricado con 0.3%wt de Hf como elemento dopante. En la Figura 6.25 se presenta el mapeo correspondiente al recubrimiento oxidado por 5 horas a  $1000^\circ\text{C}$ . en esta figura se puede apreciar el recubrimiento sigue presente en toda la superficie, y que los elementos de la aleación no han reaccionado con el oxígeno del ambiente todavía.

Continuando con los análisis de esta condición de recubrimiento, en la Figura 6.26 se presenta el mapeo de composición química del recubrimiento oxidado a  $1000^\circ\text{C}$  por 15 horas. En esta figura se observa que el recubrimiento aun esta presente en la superficie de la muestra, también están presentes óxidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Finalmente, en la Figura 6.27 se presenta el mapeo de composición química del recubrimiento oxidado a  $1000^\circ\text{C}$  por 25 horas. En esta figura se aprecia una zona de óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que proviene del recubrimiento fabricado rodeando una zona donde el recubrimiento se desprendió y se observan los elementos de la matriz, que no reaccionaron con el oxígeno,



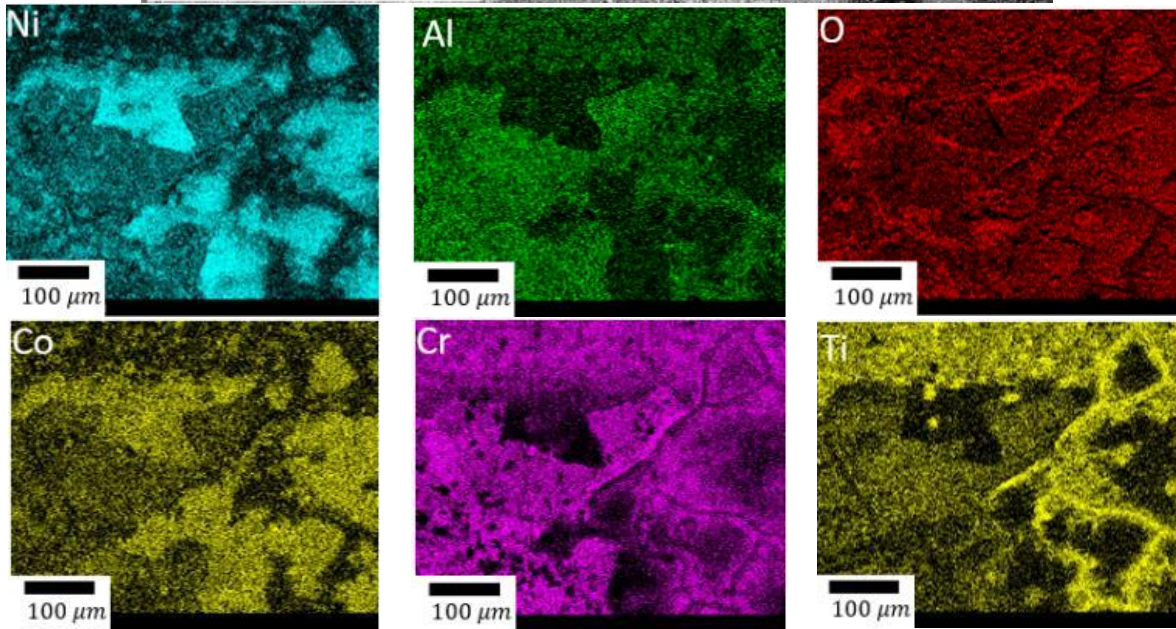
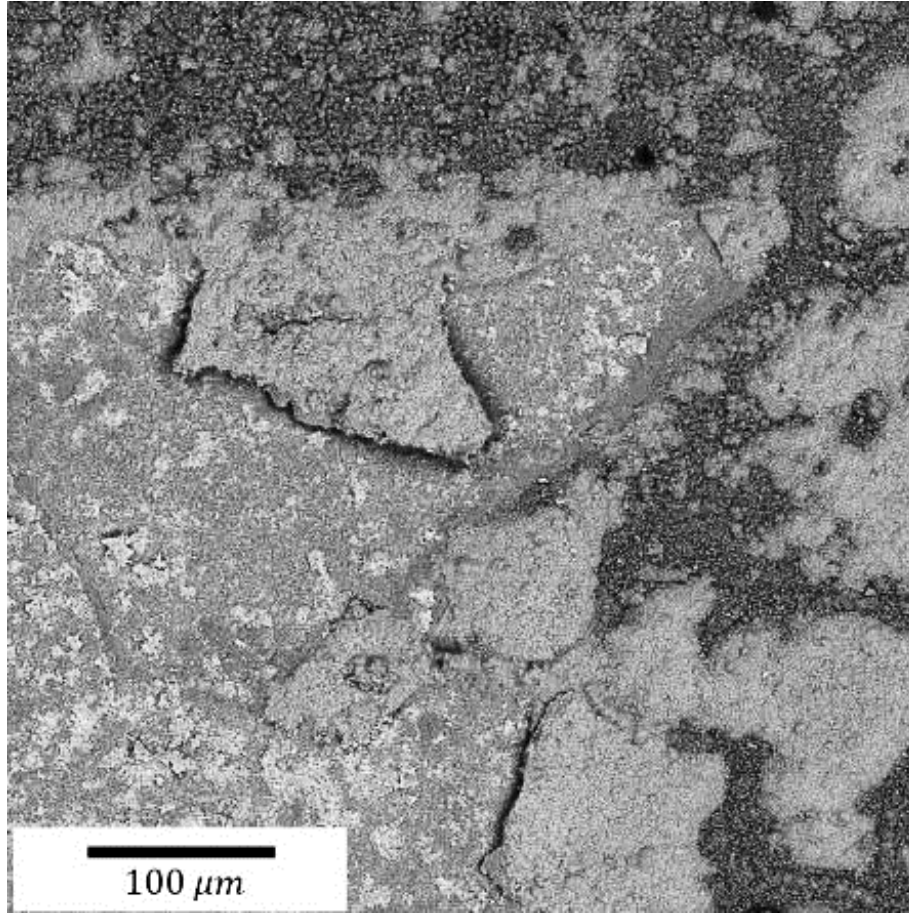


Figura 6.22 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.

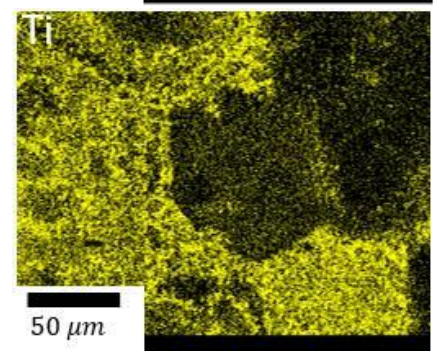
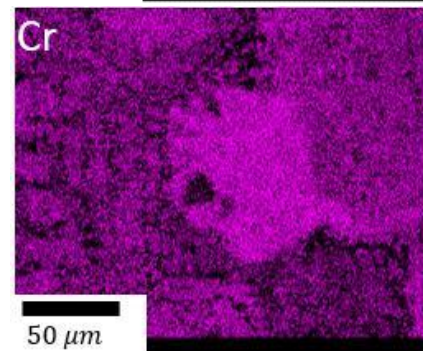
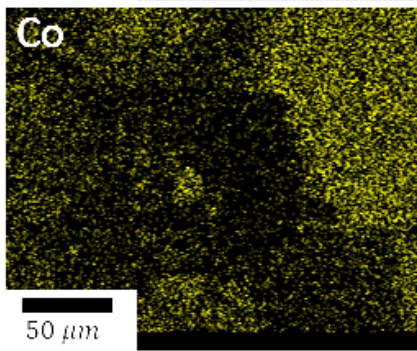
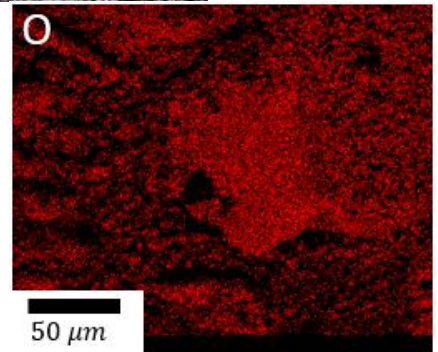
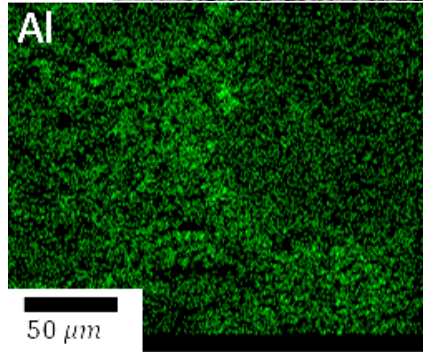
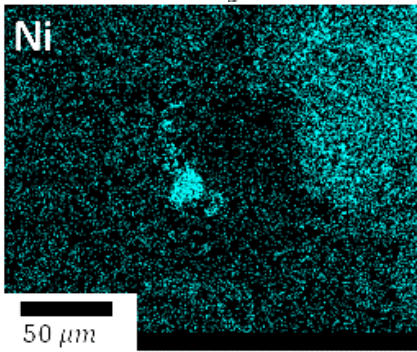
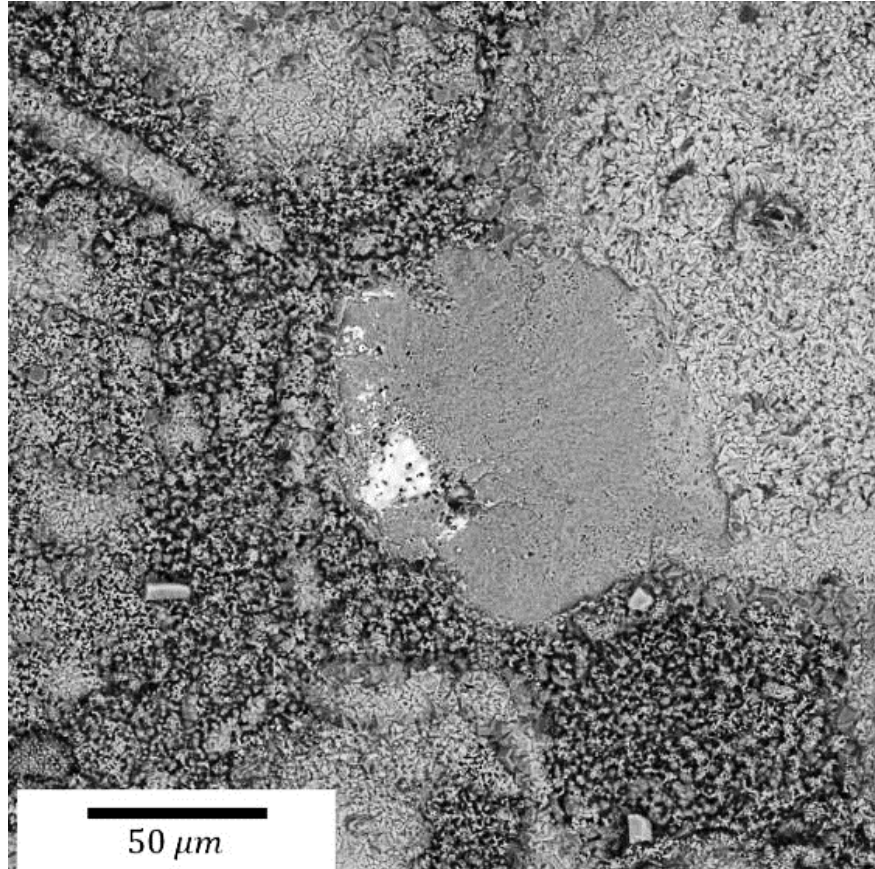


Figura 6.23 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.

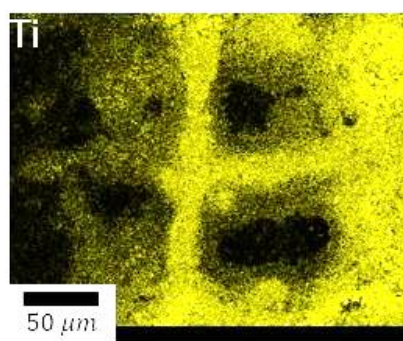
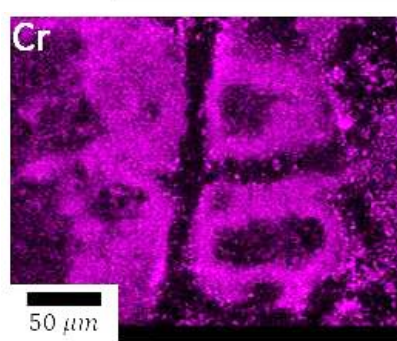
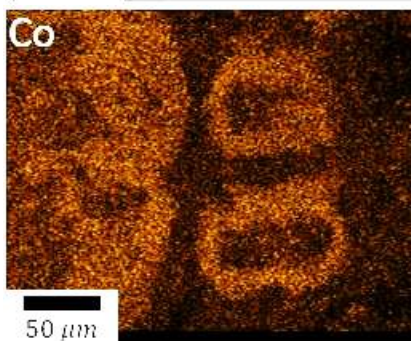
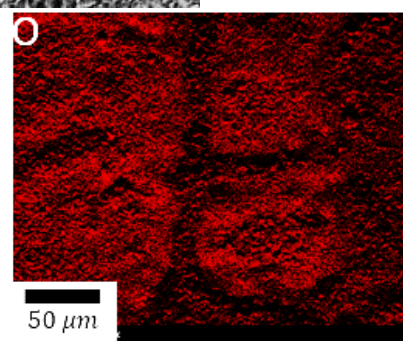
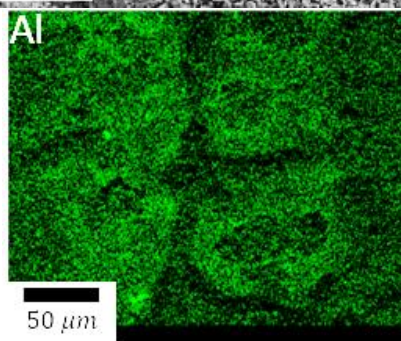
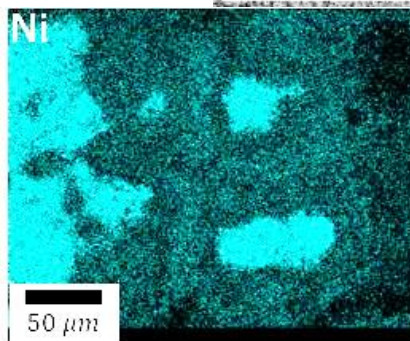
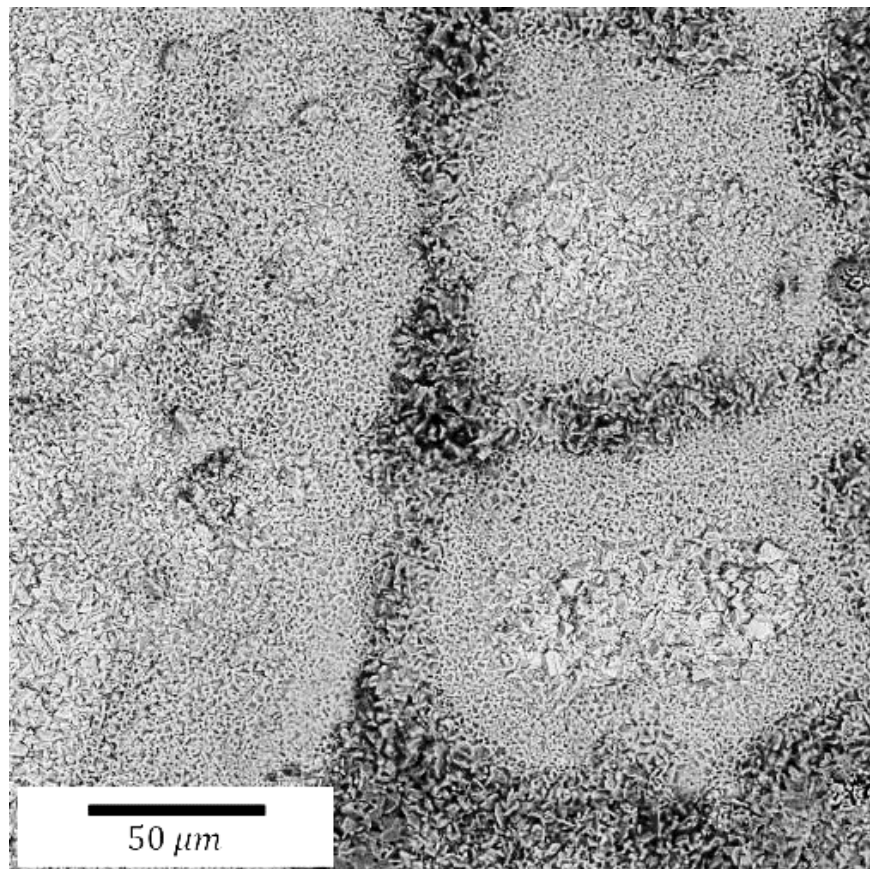


Figura 6.24 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

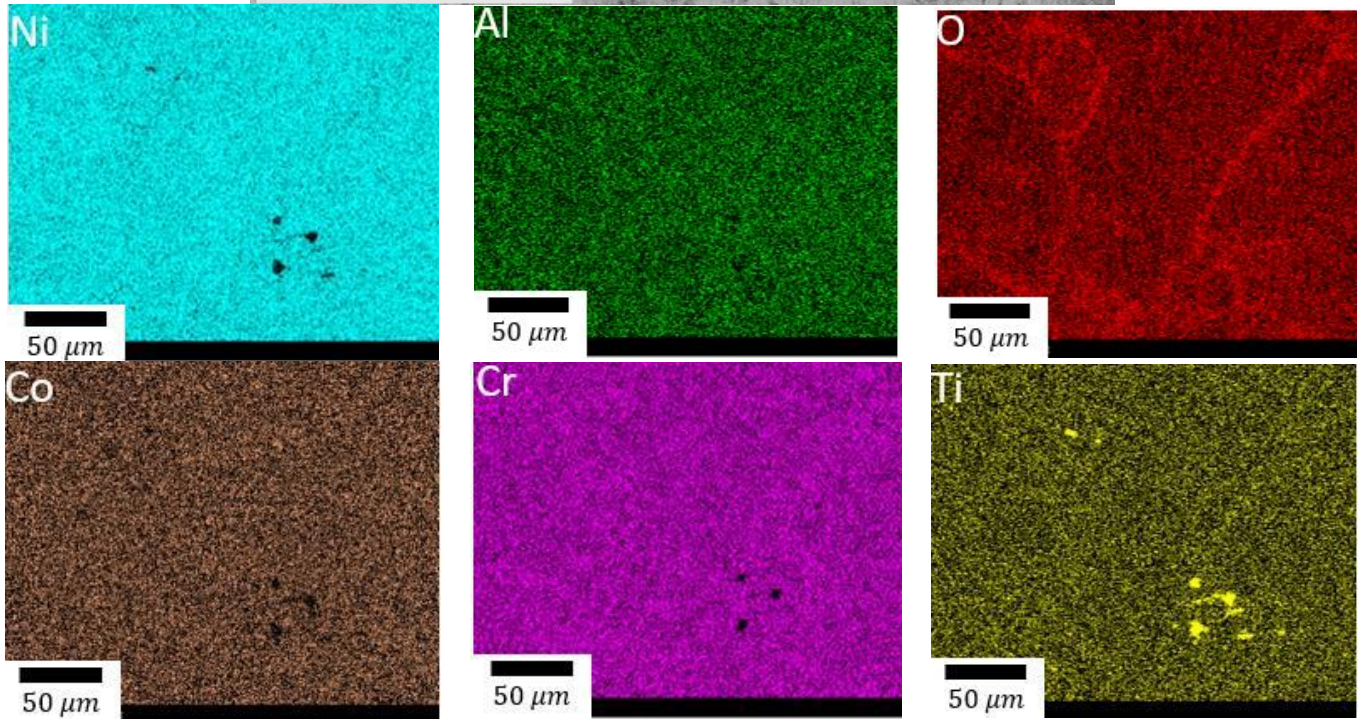
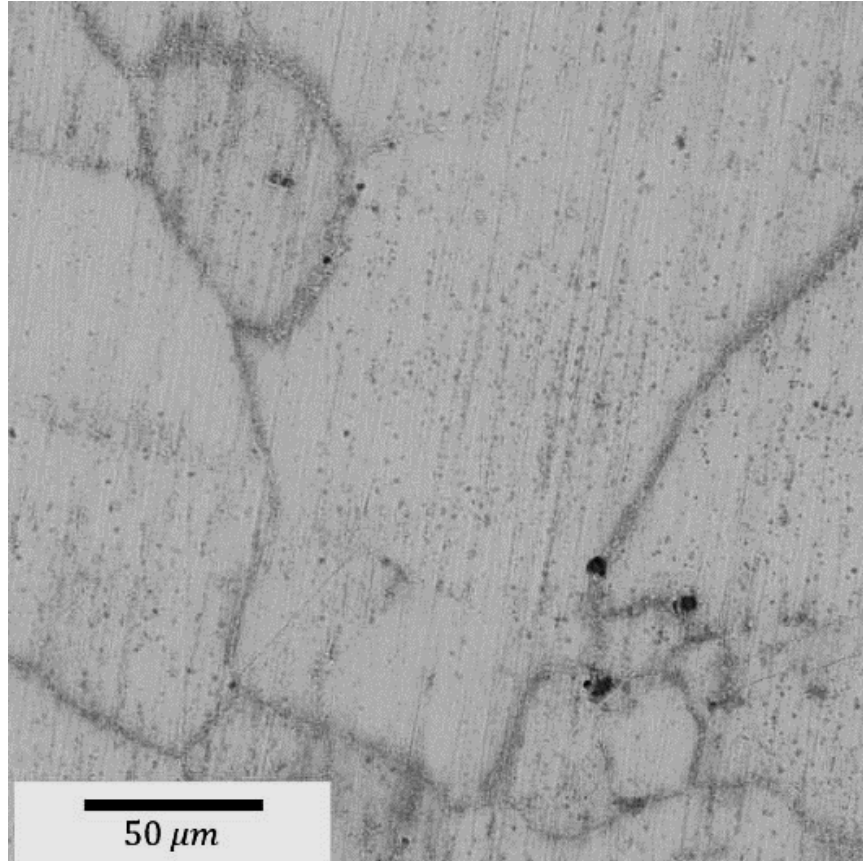


Figura 6.25 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.

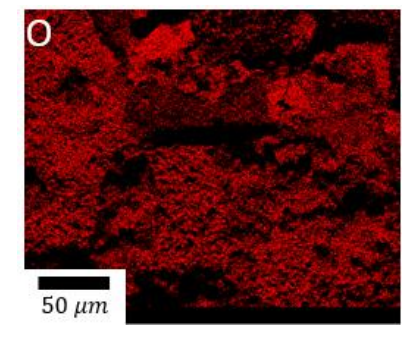
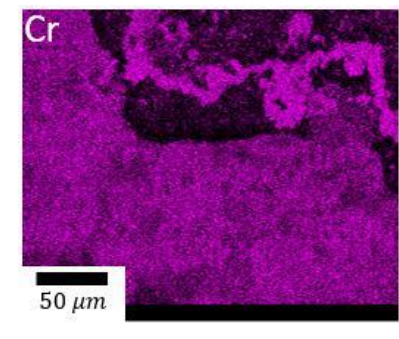
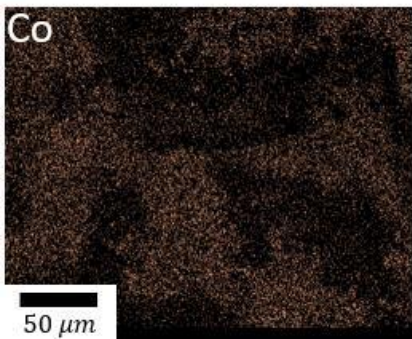
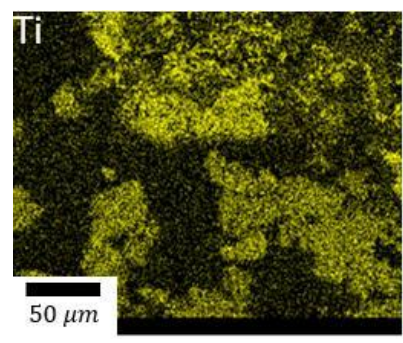
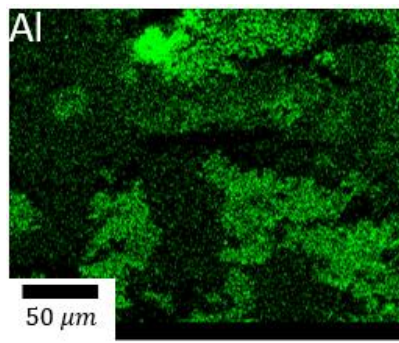
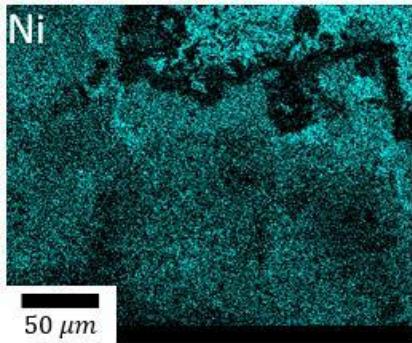
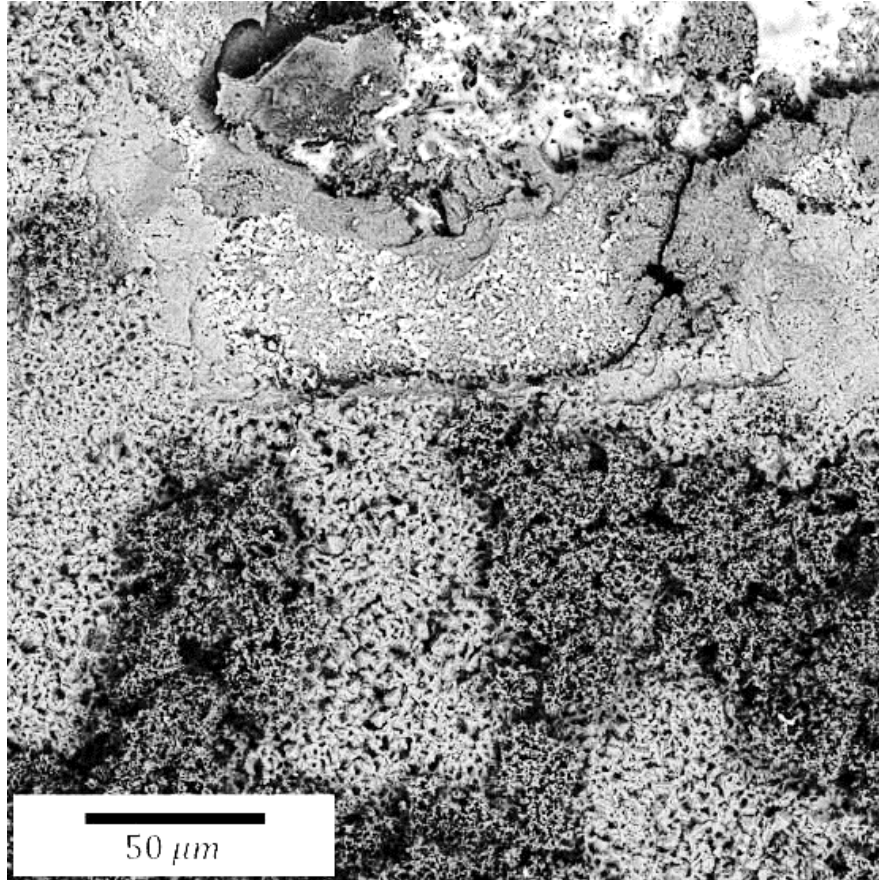


Figura 6.26 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.

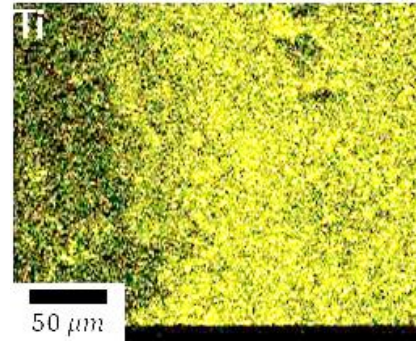
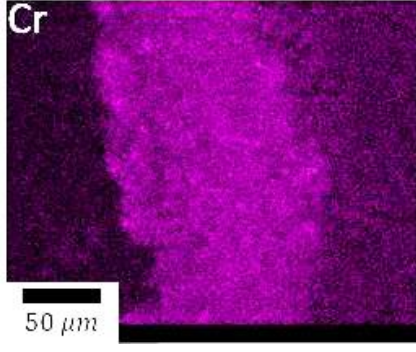
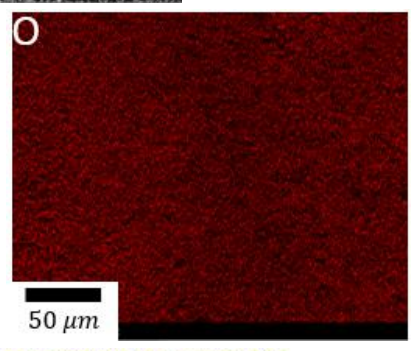
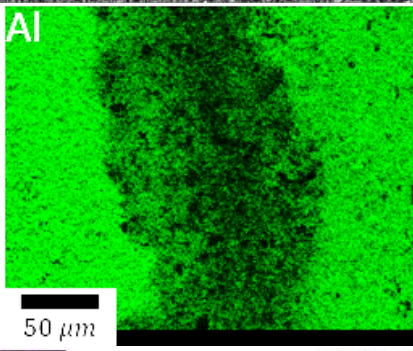
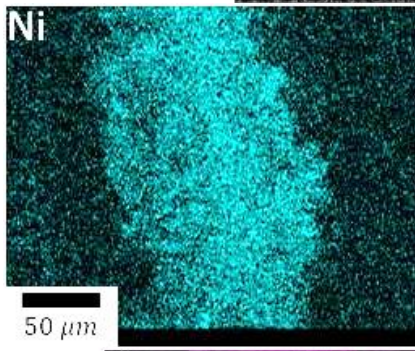
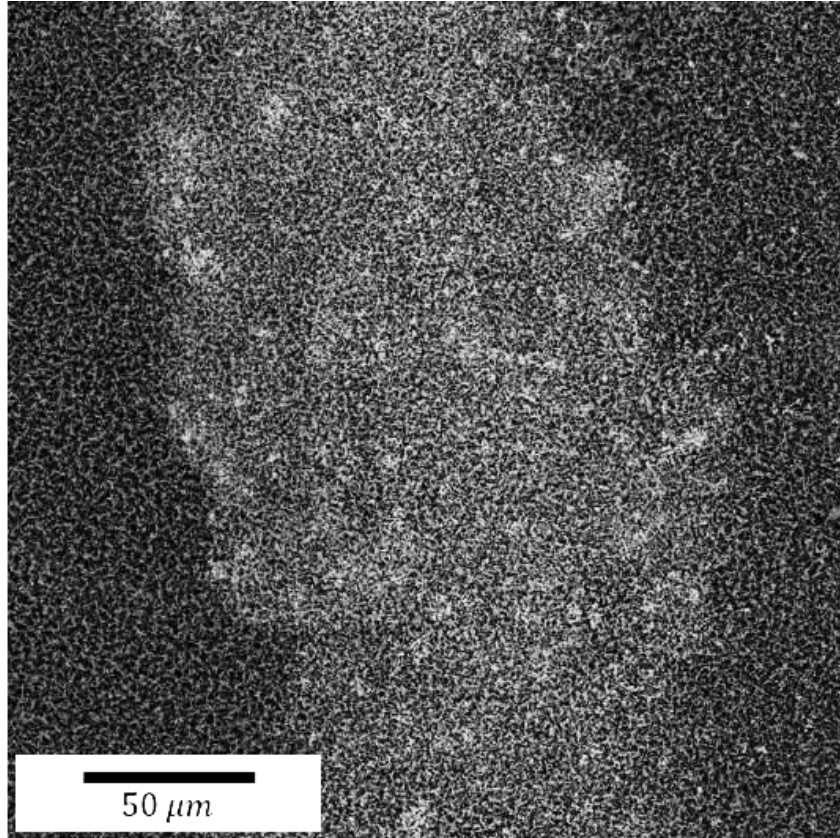


Figura 6.27 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

### 6.2.3 Análisis de sección transversal.

Posterior al análisis superficial por medio de MEB, se realizó el análisis de la sección transversal de las muestras en el MEB, esto con el fin de observar los productos de oxidación, y así determinar la dimensión de la capa de óxido generada en el recubrimiento y en el material.

En la Figura 6.2 se presentan los análisis de composición química que se realizaron al recubrimiento fabricado con 1%wt de Hf como elemento dopante, oxidado a 1000°C por 25 horas. En la muestra se pueden apreciar cinco zonas de interés las cuales están marcadas como Punto 1 a 5, estas zonas se presentan en las figuras 6.28 a) a e). En el Punto 1 se aprecia que la capa superior esta formada totalmente por óxido de  $TiO_2$  y óxido de  $Cr_2O_3$ , con leves trazas del recubrimiento. La segunda zona, Punto 2, se observa que esta formada completamente por óxido de  $Cr_2O_3$ , con leves trazas del elemento Ti y del recubrimiento. Los Puntos 3 y 4 muestran que el recubrimiento fue desplazado hacia dentro de la muestra posiblemente tomando las vacancias que dejaron el Cr y Ti cuando difundieron a la superficie debido a las dislocaciones creadas al momento de crear el recubrimiento, ya que como se explicó anteriormente el Hf reacciono con los elementos Ni y Al lo cual genero una fase no estequiométrica en la superficie, el Cr o Ti usaron estas dislocaciones para difundir a la superficie y hacer que el recubrimiento se desplazara hacia dentro de la aleación.

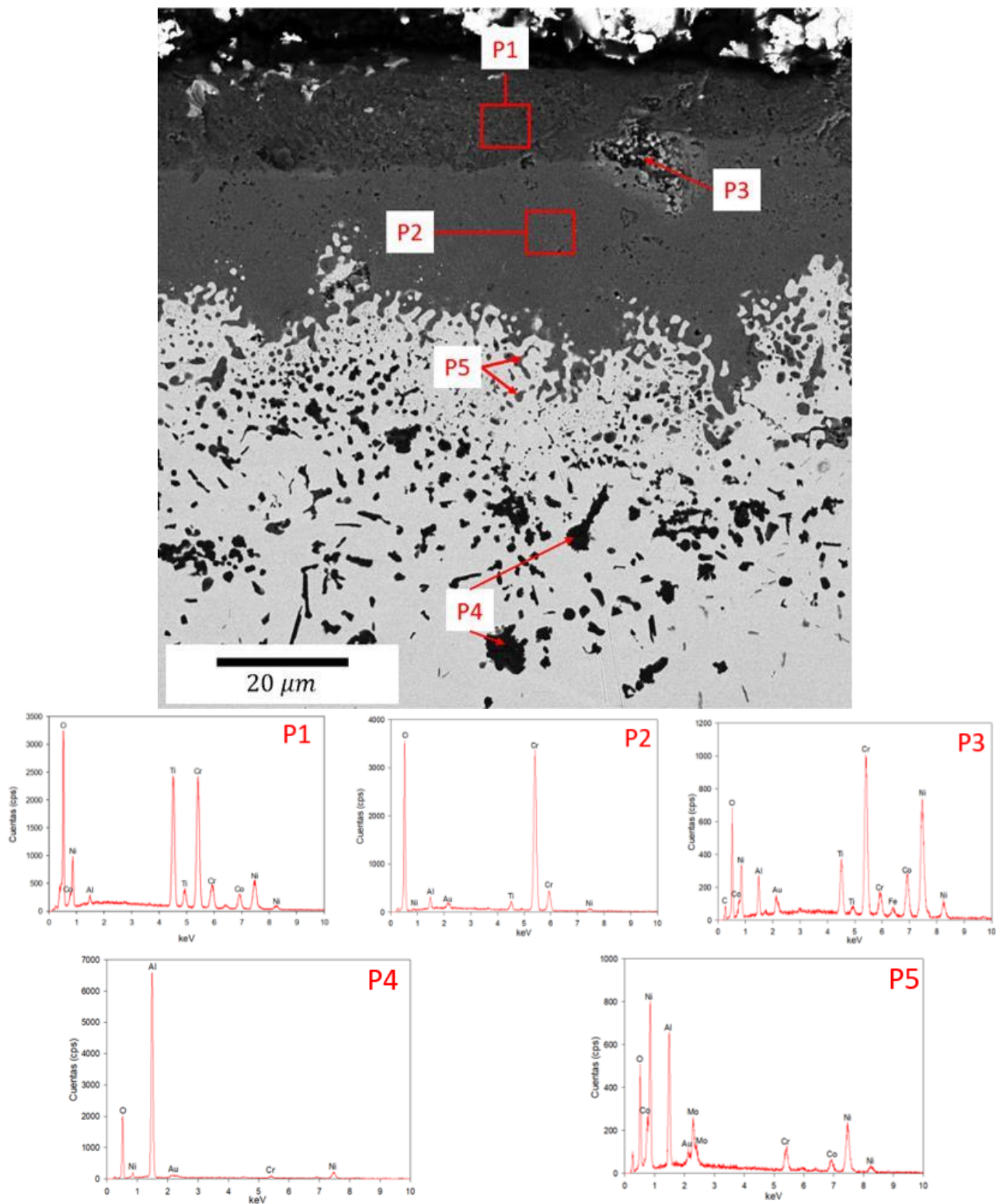


Figura 6.28 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 1% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3, P4=Punto 4, P5=Punto 5).



Continuando con los análisis de sección transversal, en la Figura 6.29 se presentan los análisis realizados al recubrimiento fabricado con 0.3%wt de Hf como elemento dopante, oxidado a 1000°C por 25 horas. Los análisis se dividieron en 5 zonas, que se presentan como Punto 1 a 5, los análisis se aprecian en las figuras 6.29 a) a e). En el Punto 1 se observa que la capa de la superficie es compuesta totalmente por óxido de  $Al_2O_3$ , el cual proviene del recubrimiento fabricado que reaccionó con el oxígeno del ambiente. El Punto 2 muestra una capa de alrededor de 15 – 20  $\mu m$  de óxido de Al, con leves trazas de elementos de la aleación como Ti y Cr. Seguido se muestra el Punto 3, en el que se aprecia una estructura de nitruro de Ti. En el Punto 4 se muestra una zona rica en Cr y Mo, con trazas de Ni. El Punto 5 se realizó en pequeñas estructuras ricas en Mo.

Continuando con los análisis de la sección transversal, se procedió a realizar mapeos de composición química en el MEB. En la Figura 6.30 se presentan los análisis realizados al recubrimiento con 1%wt de Hf como elemento dopante, oxidado a 1000°C por 25 horas. En esta figura se observa que la superficie está formada por óxido de  $TiO_2$  principalmente con presencia del recubrimiento en ciertas zonas. Se aprecia una capa formada completamente por óxido de  $Cr_2O_3$ . Finalmente, debajo de las capas de óxidos se encuentra el recubrimiento que fue desplazado al interior de la aleación. Debido a que esta condición de fabricación no logró proteger a la muestra de la corrosión y prevenir que los elementos del material difundan a la superficie no se recomienda para su uso a altas temperaturas.

Finalmente, en la Figura 6.31 se presenta el mapeo de composición química realizado al recubrimiento con 1%wt de Hf como elemento dopante, oxidado a 1000°C por 25 horas. En esta figura se aprecia que la capa superficial está formada totalmente de óxido de  $Al_2O_3$ , siendo este el único óxido presente en la superficie de esta muestra. Por debajo de esta capa se observa una zona rica en óxido de Cr y el recubrimiento fabricado. Se aprecia también una zona de interdifusión que se conforma solamente por óxido de  $Al_2O_3$ . En el interior de la muestra se encuentran nitruros de Ti a casi 20  $\mu m$  dentro de la muestra. Con este mapeo se corrobora que este recubrimiento logró proteger al material de la difusión del oxígeno del ambiente, y previno la difusión de los elementos del material a la superficie, cumpliendo así sus dos objetivos principales, por lo que esta condición de fabricación del recubrimiento se recomienda para su uso a altas temperaturas.

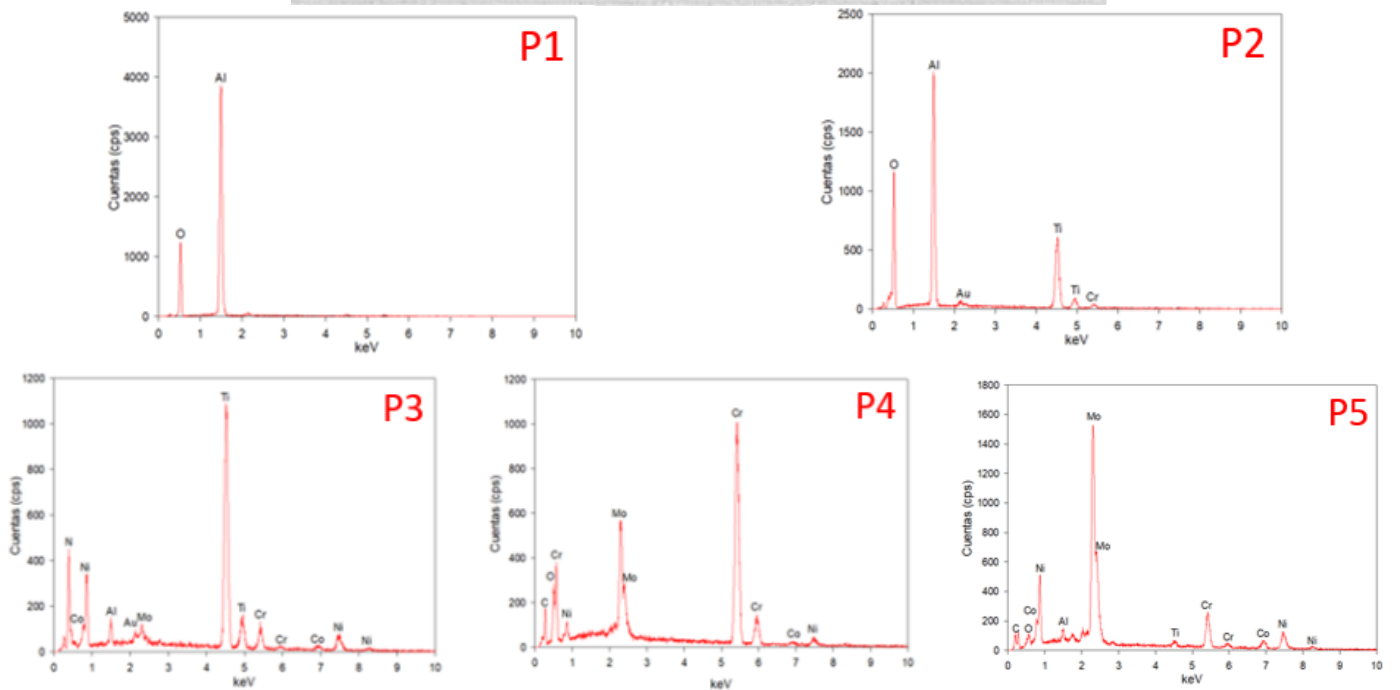
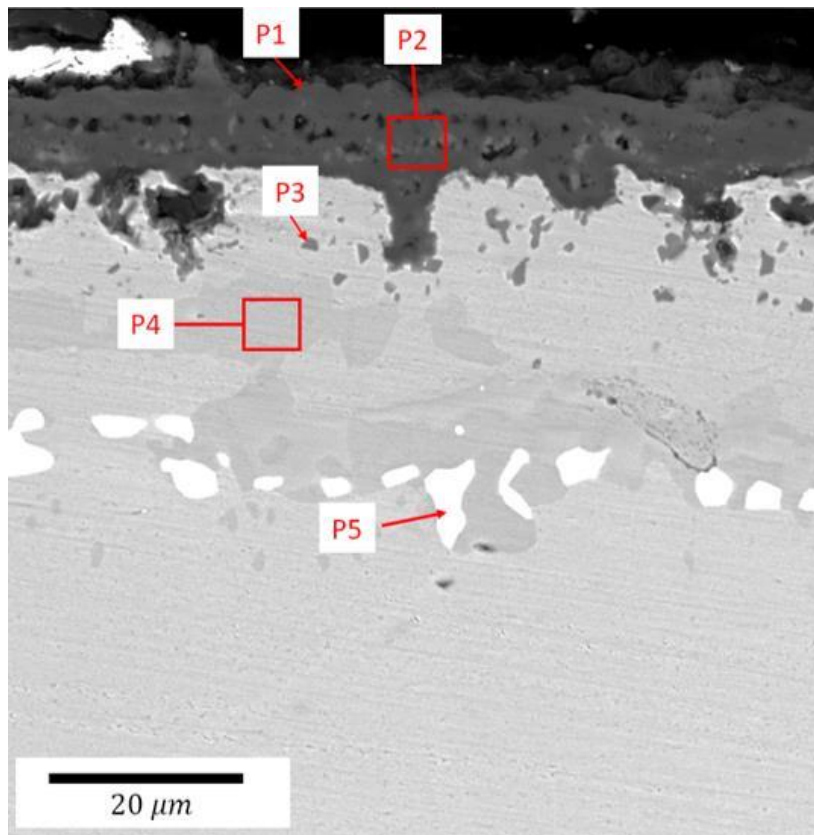


Figura 6.29 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 0.3% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3, P4=Punto 4, P5=Punto 5).

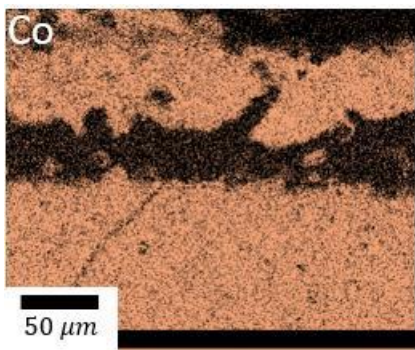
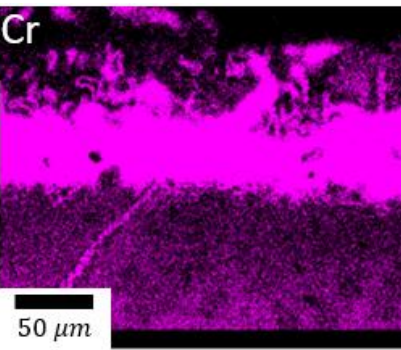
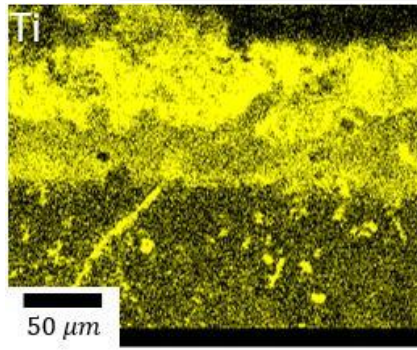
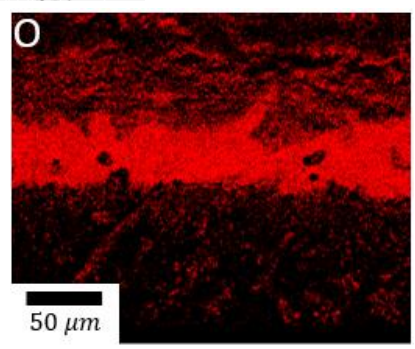
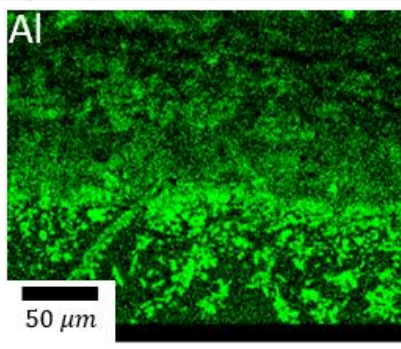
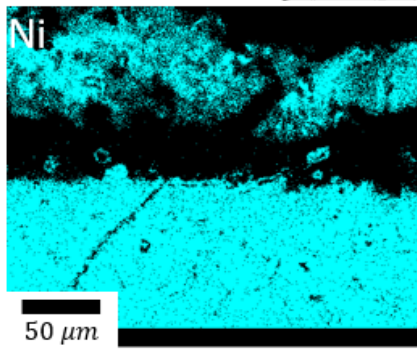
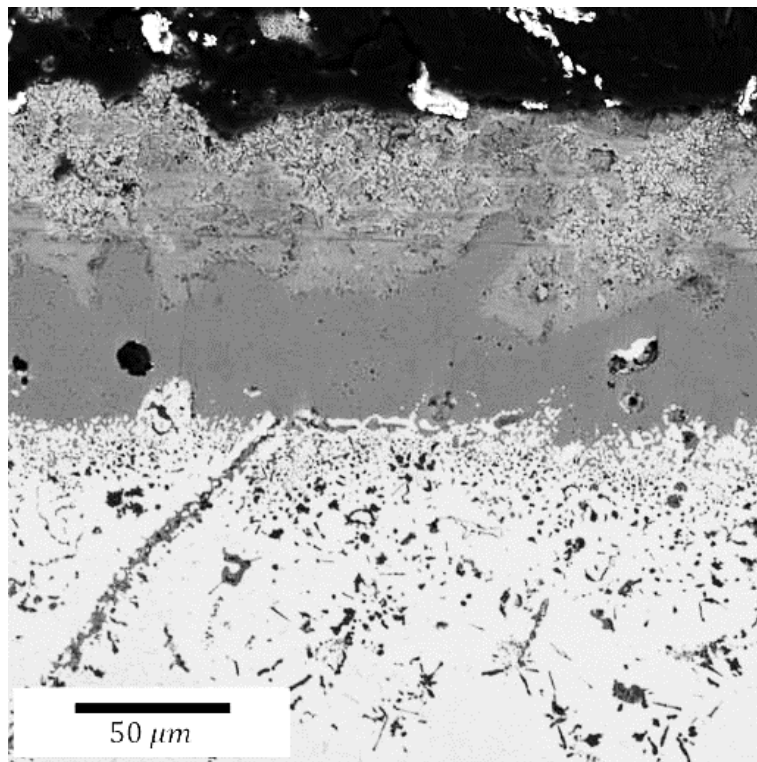


Figura 6.30 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 1% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

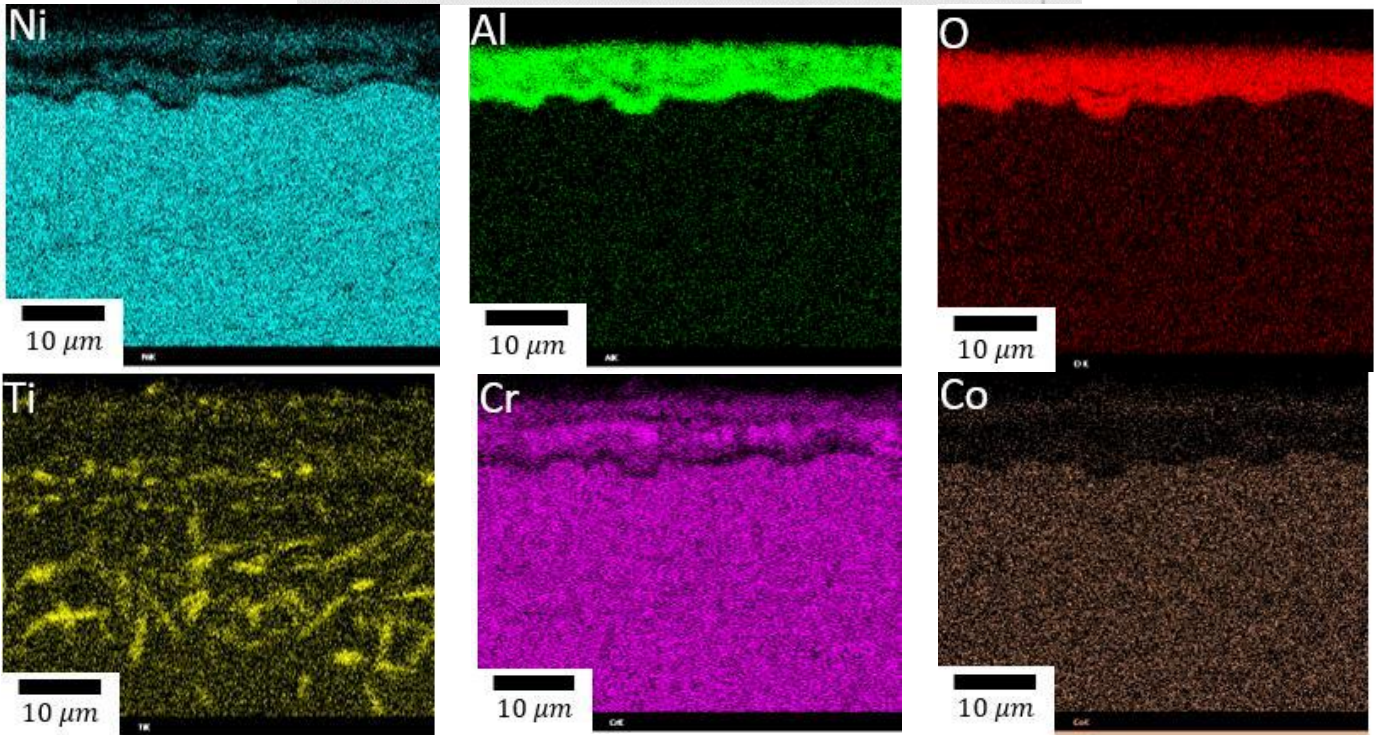
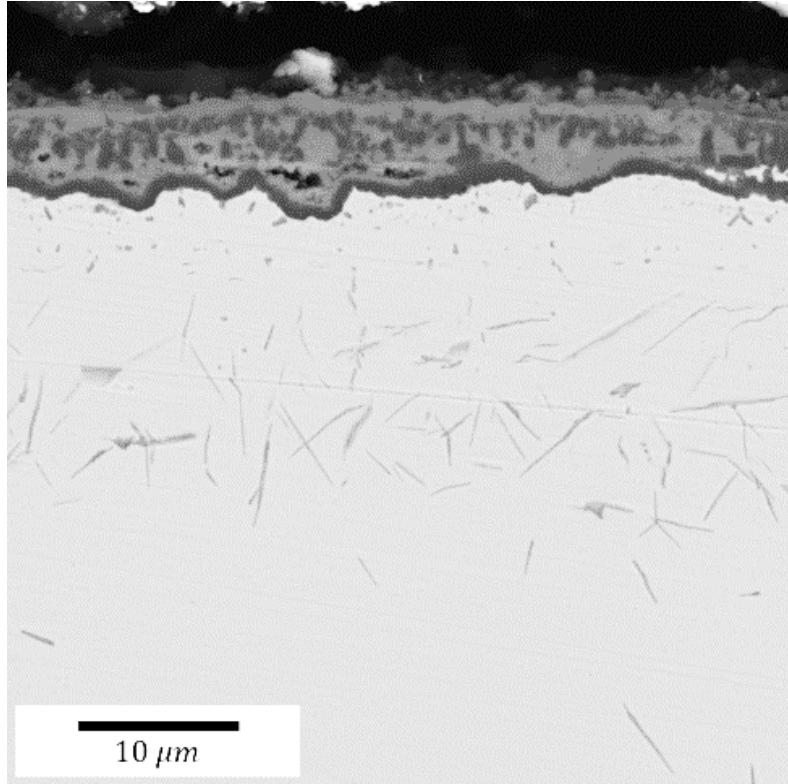


Figura 6.31 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 0.3% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

### 6.3 Oxidación a alta temperatura en recubrimiento $\beta$ – NiAl con Y como elemento dopante.

#### 6.3.1 Cinética del crecimiento de la capa de óxido.

Como se mencionó en las condiciones anteriores, las muestras fueron oxidadas a 1000°C por tiempos desde 5 hasta 25 horas, esto con la intención de evaluar el desempeño de los recubrimientos con 1% y 0.3% de Y como elemento dopante. La masa de las muestras fue medida antes y después de ser oxidadas, esto con la intención de medir el cambio en masa y poder medir la cinética de crecimiento de la capa de óxido en el recubrimiento y/o del material.

En la Tabla 6.5 se muestran los resultados del cambio en masa para condición de aluminizado.

Tabla 6.5 Cambio en masa con respecto al tiempo de las muestras aluminizadas con 1% y 0.3% de Y como dopante.

Tiempo de oxidación	1% wt	0.3% wt
$\Delta m$ 5 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	0.05	0.075
$\Delta m$ 10 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	0.85	0.7
$\Delta m$ 15 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	1.775	1.65
$\Delta m$ 20 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	2.975	2.25
$\Delta m$ 25 horas $\left(\frac{mg}{cm^2}\right)$	4.375	3.3425

Los resultados de la cinética de la capa de óxido se presentan en la Figura 6.44 donde se aprecia que en ambos casos de recubrimiento la curva está regida por la ley parabólica de oxidación de Wagner. Que al igual que en los casos anteriores de oxidación nos indica que el proceso de oxidación es controlado por los elementos que componen el recubrimiento y el oxígeno del medio ambiente al cuales son expuestas las muestras.

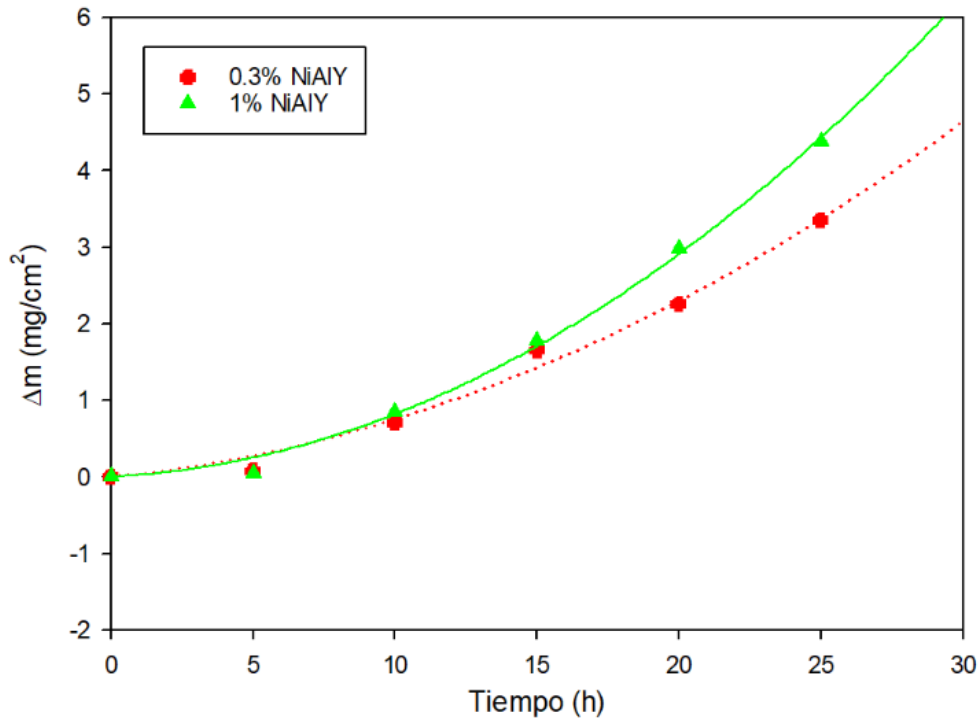


Figura 6.32 Cinética de crecimiento de la capa de óxido de las muestras con 1% y 0.3% de Y como dopante.

En la Tabla 6.6 se muestran los  $k_p$  obtenidos para la oxidación de esta condición de recubrimiento.

Tabla 6.6  $k_p$  obtenidos para la oxidación del recubrimiento con 1 y 0.3% wt de Y como elemento dopante.

Temperatura (°C)	$K_p$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{1/2}$ )
1000 1% wt	$6.1\text{E}^{-03}$
1000 0.3% wt	$4.7\text{E}^{-03}$

### 6.3.2 Análisis superficial de las muestras aluminizadas con Y como elemento dopante y oxidadas a 1000°C.

Como se mencionó anteriormente el análisis superficial de las muestras se llevó a cabo utilizando técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos-X, MEB, detector de EDX.

### **6.3.2.1 Resultados del análisis por medio de microscopia óptica.**

Posterior al proceso de oxidación del recubrimiento, las muestras fueron analizadas en el microscopio óptico con la intención de observar un cambio morfológico en la superficie. En la Figura 6.33 se presenta los tiempos de oxidación 5, 15, y 25 horas, en las figuras 6.33 a) a c), para el recubrimiento con 1%wt de Y como elemento dopante. Como se puede observar en la Figura 6.33 a), no se aprecia un gran cambio morfológico general en la muestra, lo que sugiere que el recubrimiento logro proteger a la aleación a bajos tiempos de oxidación. En la figura 6.33 b), se aprecia que el fenómeno de oxidación ya afecto a la muestra, de igual forma se apreció desprendimiento de la capa de oxido en los límites de grano. Finalmente, en la figura 6.33 c), se aprecia una capa de óxido sobre toda muestra.

En la Figura 6.34 se presenta los tiempos de oxidación 5, 15, y 25 horas, en las figuras 6.34 a) a c), para el recubrimiento con 0.3%wt de Y como elemento dopante. En la Figura 6.34 a), se observa que se presenta un cambio morfológico en toda la superficie lo que nos indica que el recubrimiento no logro proteger a la muestra y presento fenómenos de oxidación desde tiempos de oxidación bajos exposición. En la Figura 6.34 b), se presentó desprendimiento de la capa de óxido principalmente en los límites de grano, aunque se observó en zonas intergranulares. Finalmente, en la Figura 6.34 c), se presentó una capa de óxido en toda la muestra.

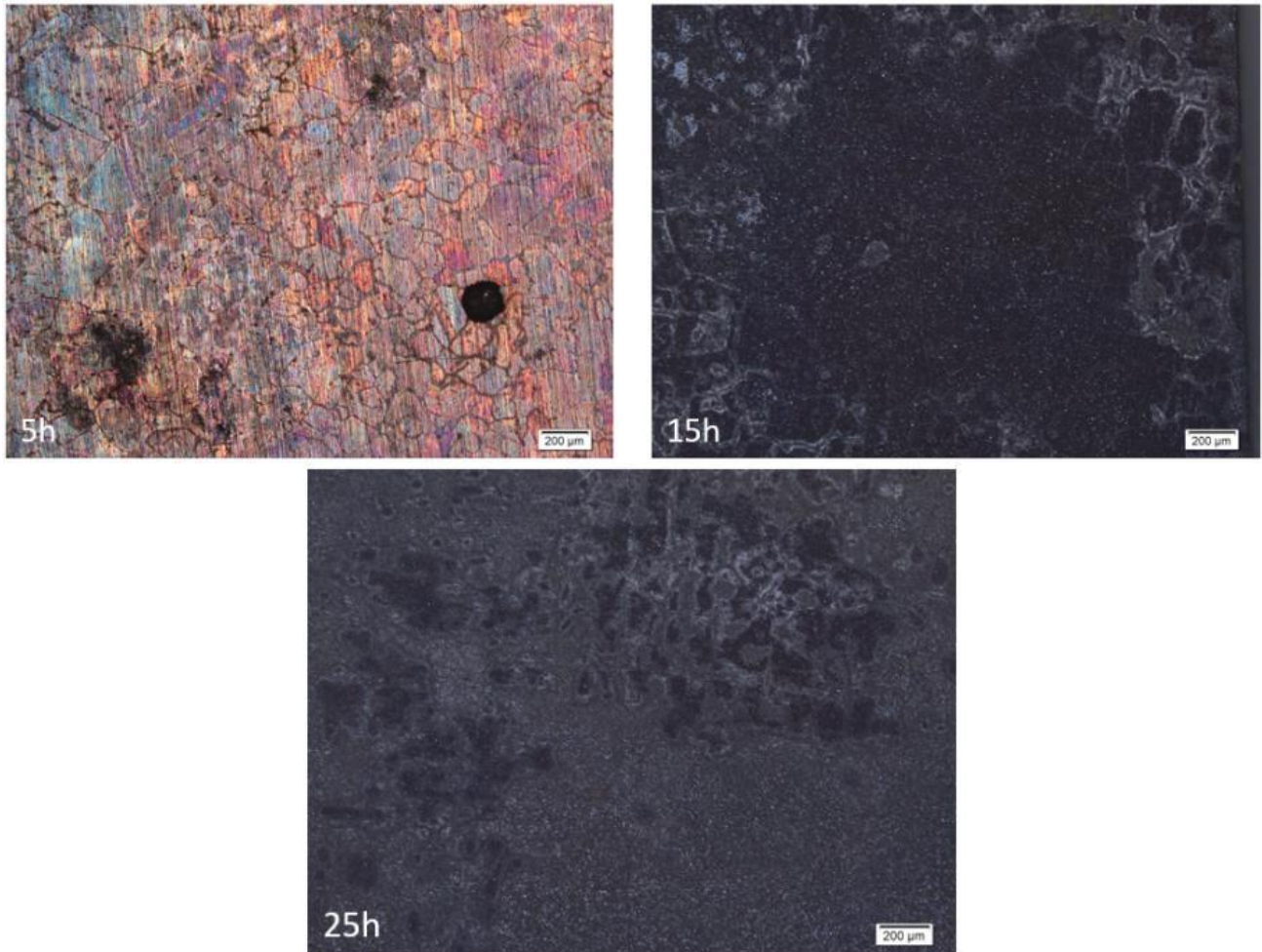


Figura 6.33 Imágenes de las muestras con 1% de Y como dopante oxidadas a 5, 15, y 25 horas.



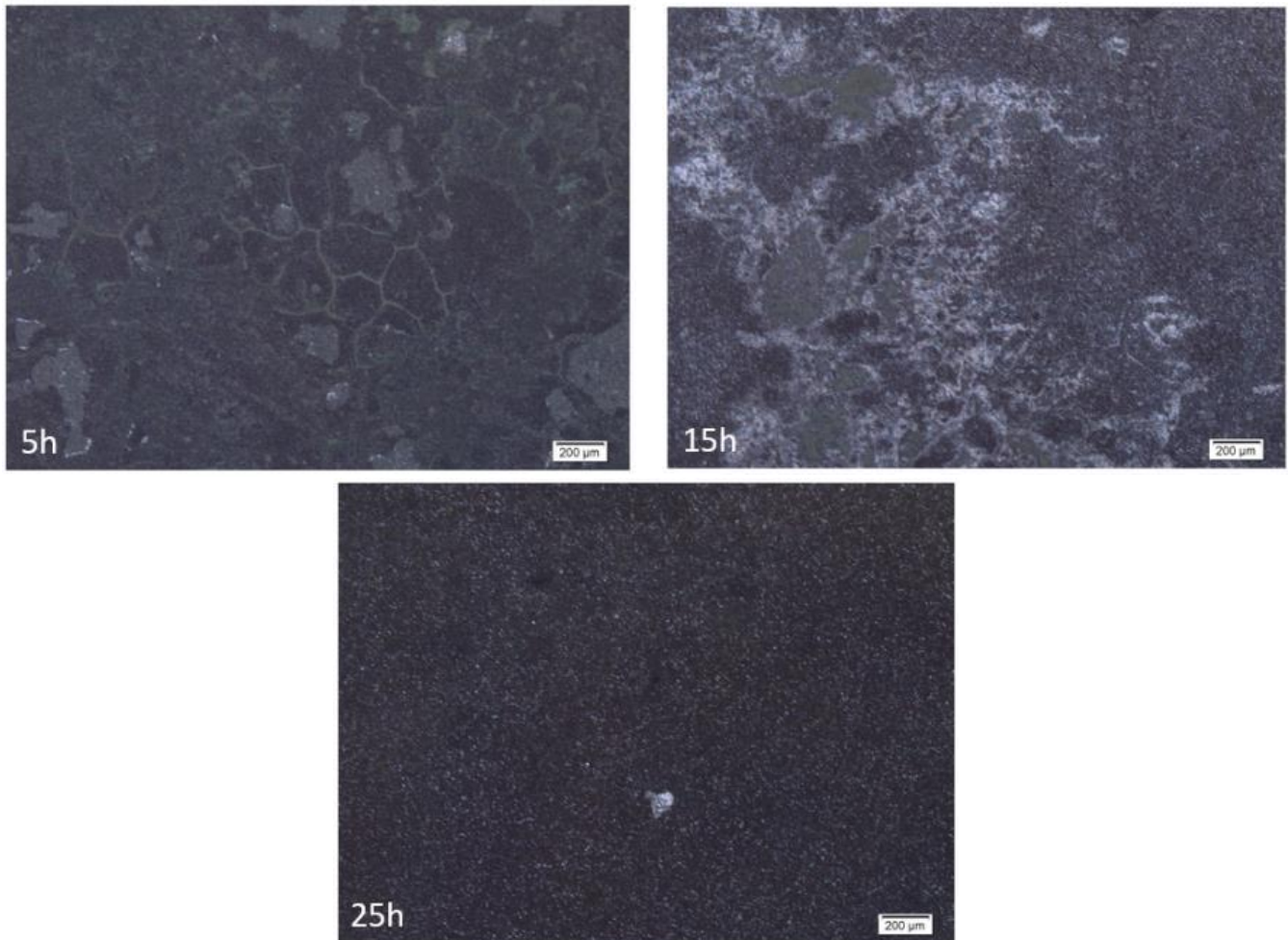


Figura 6.34 Imágenes de las muestras con 1% de Y como dopante oxidadas a 5, 15, y 25 horas.

### 6.3.2.2 Difracción de rayos-X.

En la Figura 6.35 se muestra una comparación de los diagramas de difracción de las muestras aluminizadas con 1% Y como dopante y oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas. En el difractograma se puede apreciar que a 5 horas las reflexiones provienen de los elementos de la matriz y del recubrimiento. Al aumentar el tiempo de la prueba de oxidación a alta temperatura las reflexiones que aparecen son características del óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y del óxido  $\text{TiO}_2$ , y estas aumentan en intensidad y las características del recubrimiento disminuyen en intensidad.

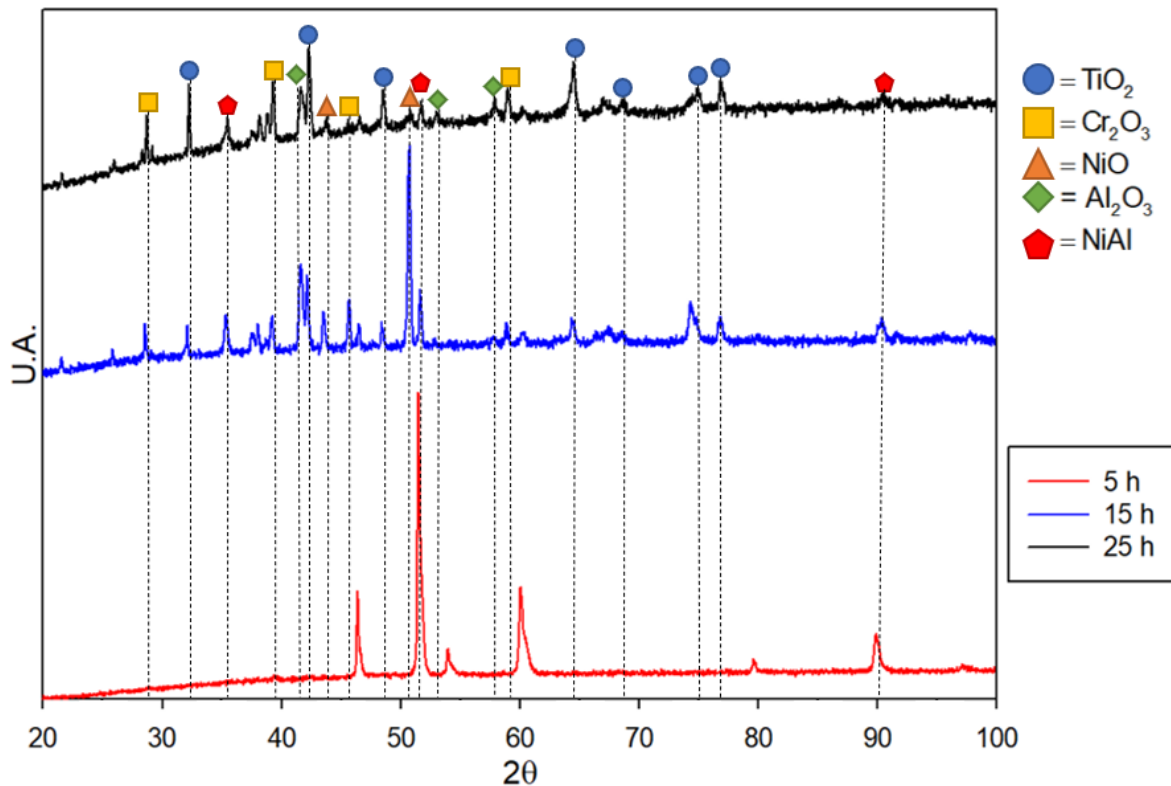


Figura 6.35 Difractograma de las muestras aluminizadas con 1% de Y como dopante oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas.

Adicionalmente, en la Figura 6.36 se presentan los espectros de difracción para las muestras aluminizadas con 0.3% de Y como dopante y oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas. A diferencia del caso anterior, la muestra presenta reflexiones características de óxido de TiO<sub>2</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desde 5 horas de exposición a la prueba de alta temperatura, y conforme aumento el tiempo las reflexiones aumentaron en intensidad. Lo que sugiere que el recubrimiento no logro prevenir la difusión del oxígeno al interior de la muestra y tampoco logro detener la difusión del Cr y Ti a la superficie.

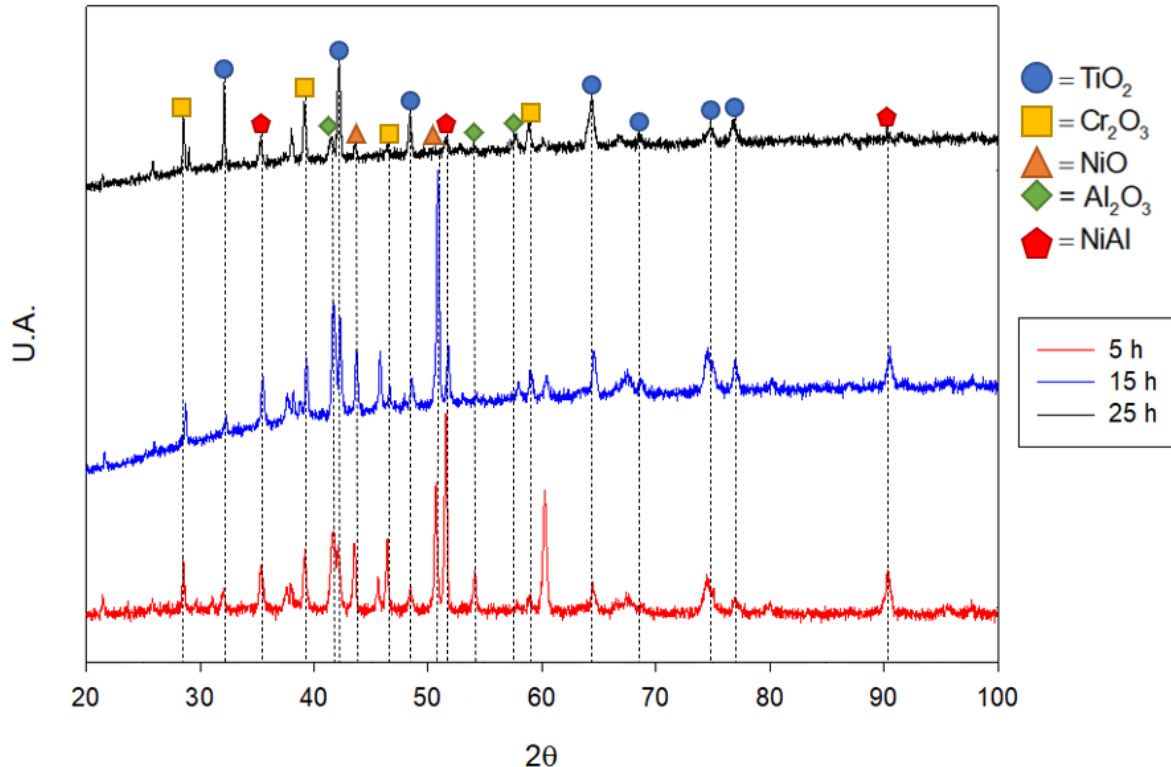


Figura 6.36 Difractograma de las muestras aluminizadas con 0.3% de Y como dopante oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas.

### 6.3.2.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido.

Posterior al análisis por difracción de rayos-X, las muestras se analizaron mediante MEB. Se decidió como en los casos anteriores, solamente analizar la sección transversa de las condiciones con mayor tiempo de oxidación (25h), con este análisis se pretendía observar a detalle la morfología y composición química de los productos de oxidación generados a diferentes tiempos de oxidación.

Comenzando con los análisis por medio de MEB se presenta la Figura 6.37 que corresponde al recubrimiento fabricado con 1% de Y como dopante, oxidado a 1000°C por 5. En esta muestra se pueden apreciar la microestructura del recubrimiento, de igual forma se observan tres zonas de interés marcadas como Punto 1 a 3, los análisis se presentan en las figuras 6.37 a) a c). En el Punto 1 se observa elemento Al del recubrimiento que no reacciona con el elemento Ni para formar el recubrimiento, y reacciona con el oxígeno del ambiente como óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el Punto 2 se observaron trazas de los elementos de la matriz. En

el Punto 3 se aprecian estructuras ricas en los elementos Ni y Al, lo que sugiere que son las estructuras del recubrimiento.

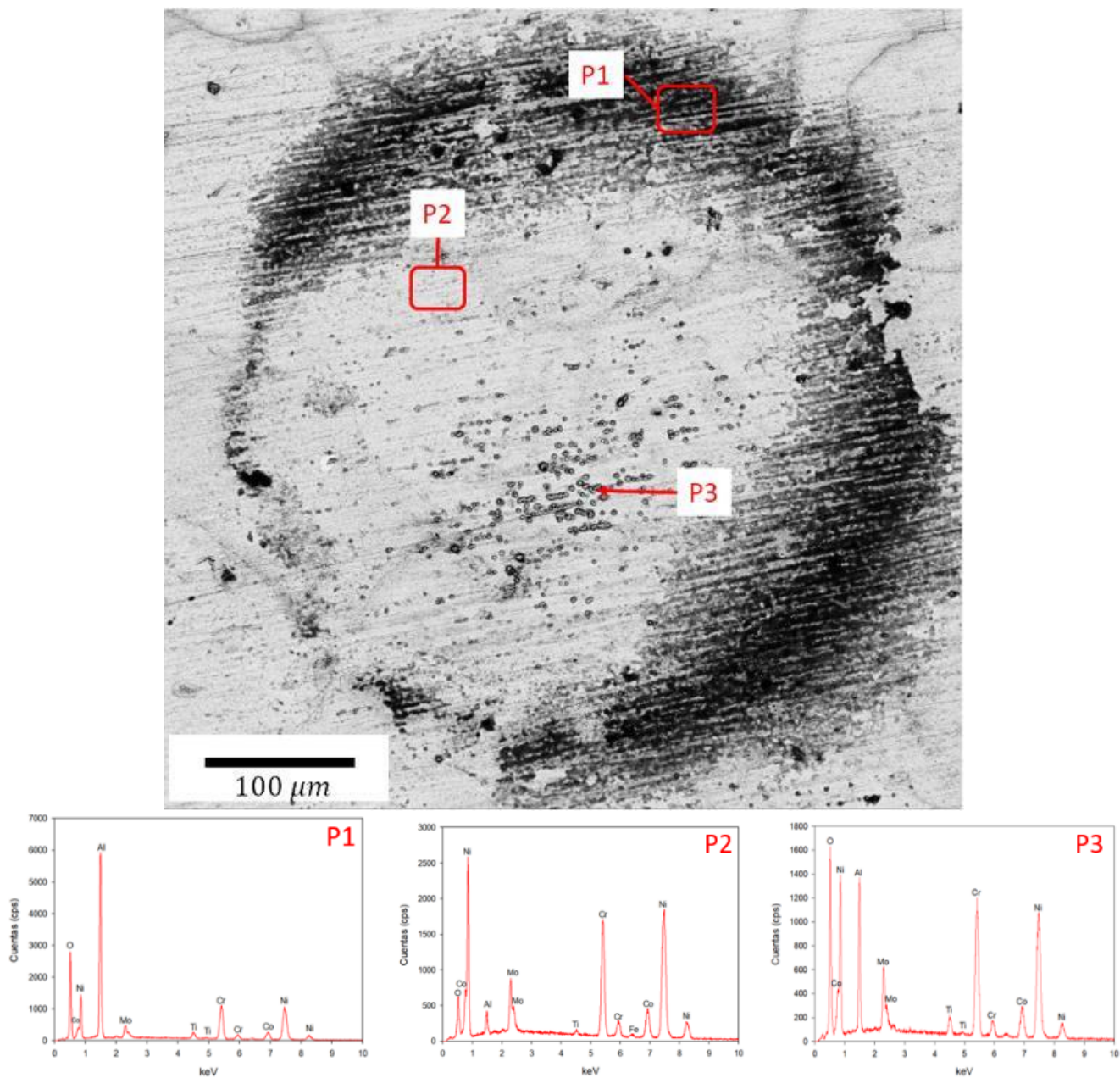


Figura 6.37 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Y como elemento dopante por 5 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

Continuando, en la Figura 6.38 se muestran los análisis al recubrimiento oxidado a 1000°C por 15 horas. En el Punto 1 se observan estructuras ricas en óxido de TiO<sub>2</sub>, trazas de

óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y leves trazas del recubrimiento. En el Punto 2 se aprecia que toda la superficie presenta trazas de óxido de  $\text{NiO}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Finalmente, el Punto 3 muestra la zona del límite de grano, en la cual se observaron trazas de  $\text{Ti}$  y oxígeno, lo que sugiere que se formó óxido de  $\text{TiO}_2$ , de igual forma se observaron leves trazas de  $\text{Cr}$ .

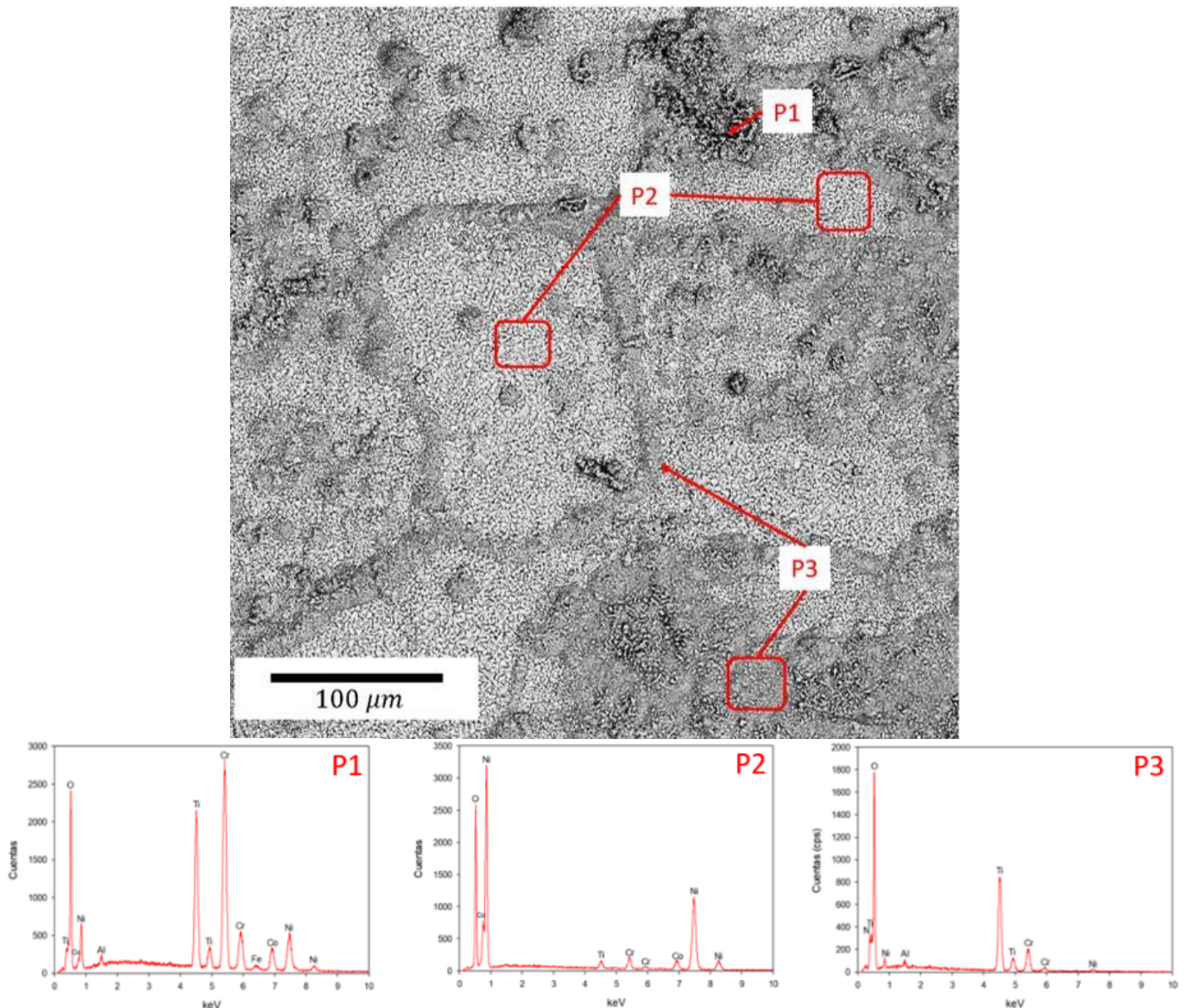


Figura 6.38 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Y como elemento dopante por 15 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

Para finalizar los análisis de esta condición de recubrimiento se presenta la Figura 6.39, la cual corresponde al recubrimiento oxidado a  $1000^\circ\text{C}$  por 25 horas. En esta muestra

se observa que la superficie esta cubierta por óxido de  $TiO_2$  y  $Cr_2O_3$ , con leves trazas del recubrimiento en los límites de grano.

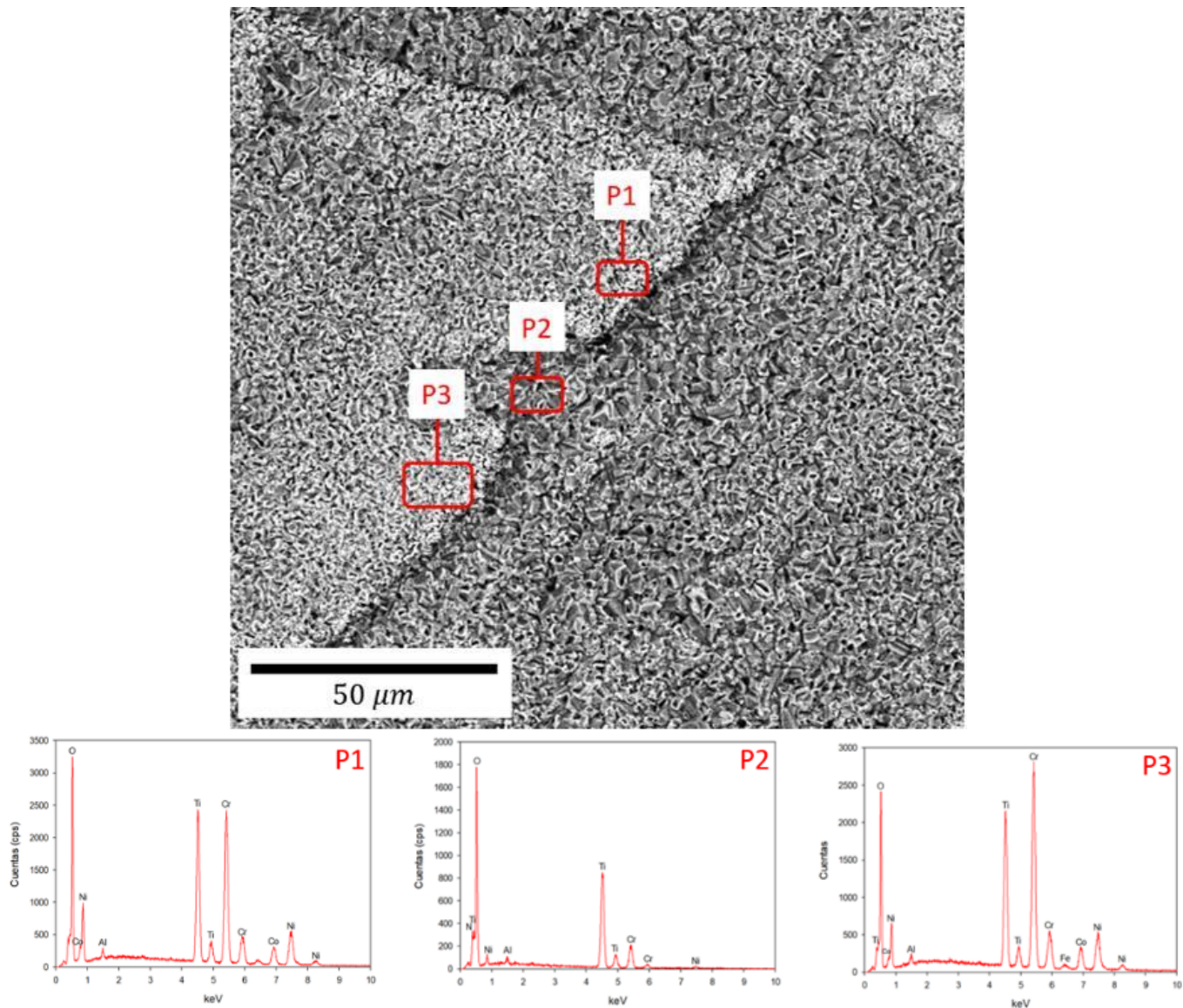


Figura 6.39 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Y como elemento dopante por 25 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

En las Figuras 6.40, 6.41 y 6.42 se presentan los resultados de los análisis de EDX en las muestras con 0.3% de Y como dopante oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas respectivamente. En la Figura 6.40 se observan los nódulos de óxido de Ti y oxido de Cr (Punto 1) Zonas donde se desprendió la capa de oxido superior y el recubrimiento y la matriz

se está oxidando por eso se presentan óxido de Cr y óxido de Ni (Punto 2), y finalmente óxido de Ni en toda la superficie de la muestra (Punto 3).

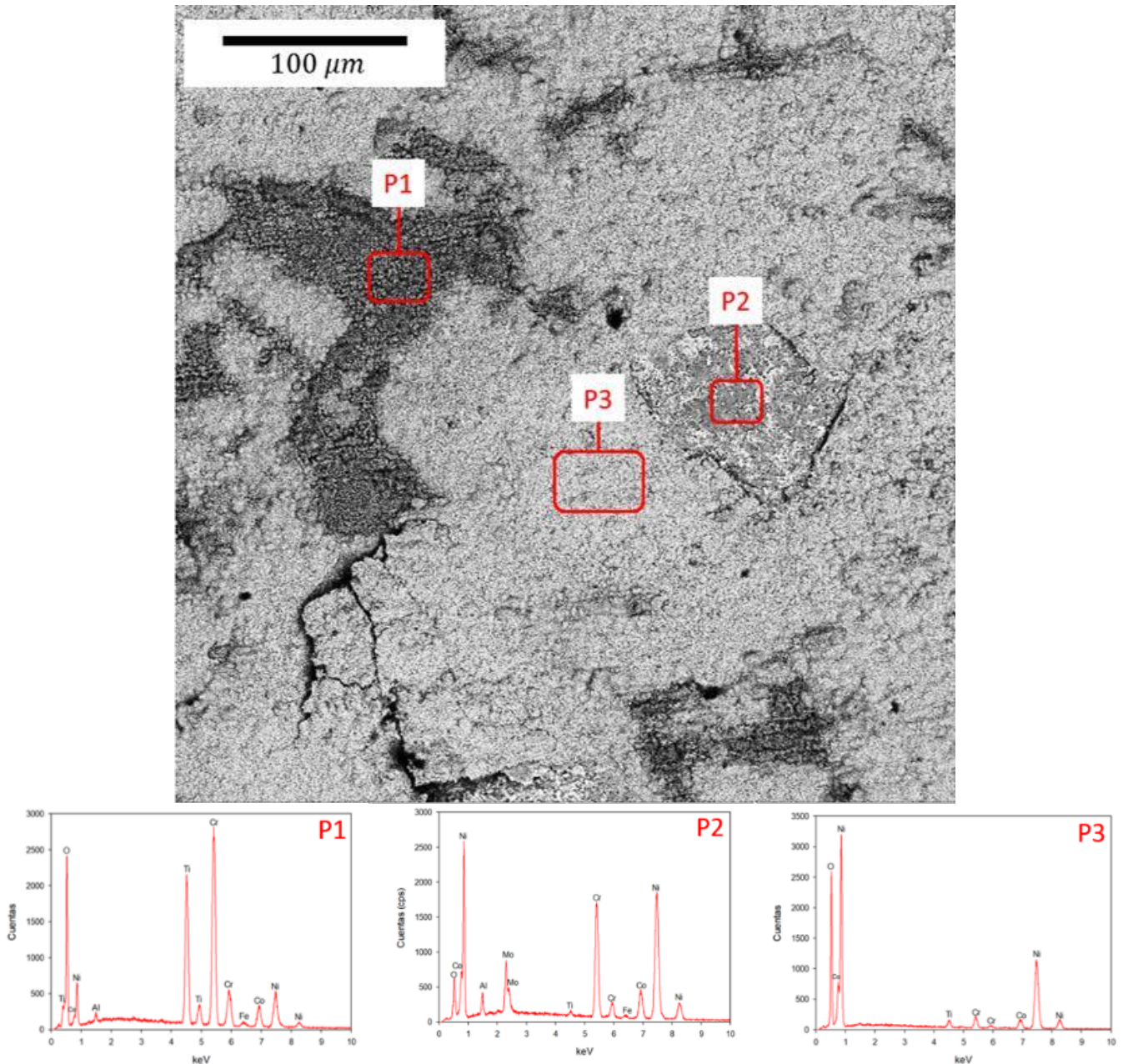


Figura 6.40 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Y como elemento dopante por 5 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto3).

Pasando a los análisis en el recubrimiento con 0.3%wt de Y como elemento dopante, se presenta la Figura 6.41 la cual corresponde al recubrimiento oxidado por 5 horas a 1000°C. En el Punto 1 se observan nuevamente estructuras ricas en óxido de TiO<sub>2</sub>, con trazas de óxido

de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En el Punto 2 se observa que el óxido de NiO está presente en la superficie de la muestra. En el Punto 3 se aprecian trazas de Ni y Al lo que sugiere que son estructuras del recubrimiento, además se observan trazas del elemento Cr, posiblemente en forma de óxido.

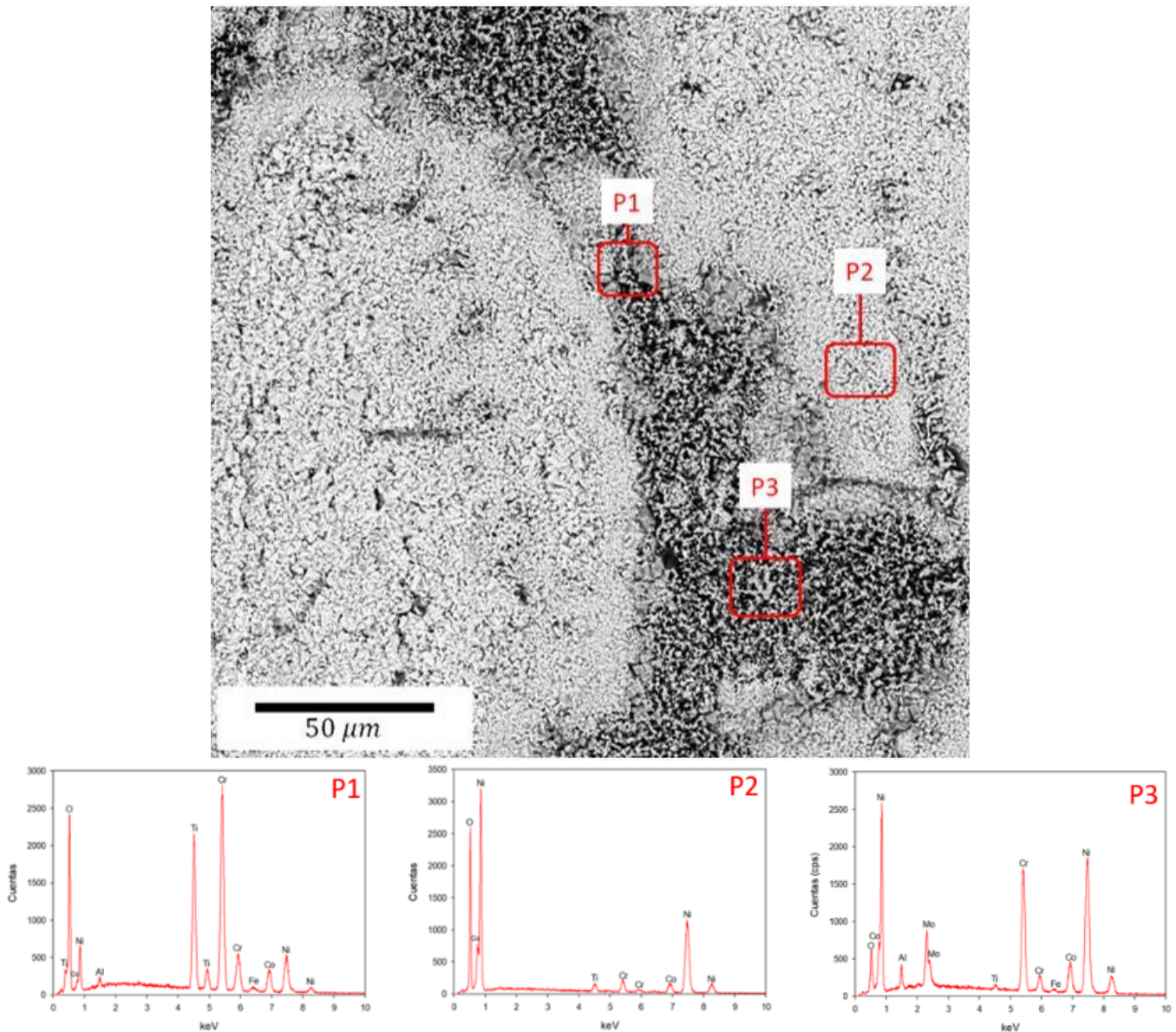


Figura 6.41 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Y como elemento dopante por 15 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2, P3=Punto 3).

Continuando con los análisis en este recubrimiento, se presenta la Figura 6.42 la cual corresponde al recubrimiento oxidado por 15 horas a 1000°C. En el Punto 1 se observan igual



que en el caso anterior, estructuras ricas en óxido de  $\text{TiO}_2$ , con trazas de óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y leves trazas del recubrimiento. En el Punto 2 se observan estructuras formadas completamente por óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estas dos morfologías fueron las únicas presentes en la superficie, no se encontraron tras de óxido de  $\text{NiO}$ , presente en la muestra anterior, probablemente debido a la alta difusión del Cr a la superficie.

Continuando con los análisis superficiales se procedió con los mapeos de composición química por MEB, en el recubrimiento fabricado con 1% de Y como elemento dopante. En la Figura 6.43 se presenta el mapeo de composición química del recubrimiento oxidado a  $1000^\circ\text{C}$  por 5 horas. La Figura 6.43 corresponde al mapeo del recubrimiento oxidado por 15 horas. Finalmente, en la Figura 6.44 se presenta el mapeo del recubrimiento oxidado por 25 horas. Se aprecia que, tanto para tiempos de 5 como para 25 horas, los elementos de la matriz difundieron a la superficie y reaccionaron con el oxígeno del ambiente y formaron óxidos de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , estos dos óxidos están presentes principalmente en los límites de grano. Adicionalmente se observa la presencia del recubrimiento en las zonas intergranulares, así como el óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las zonas cercanas al recubrimiento.

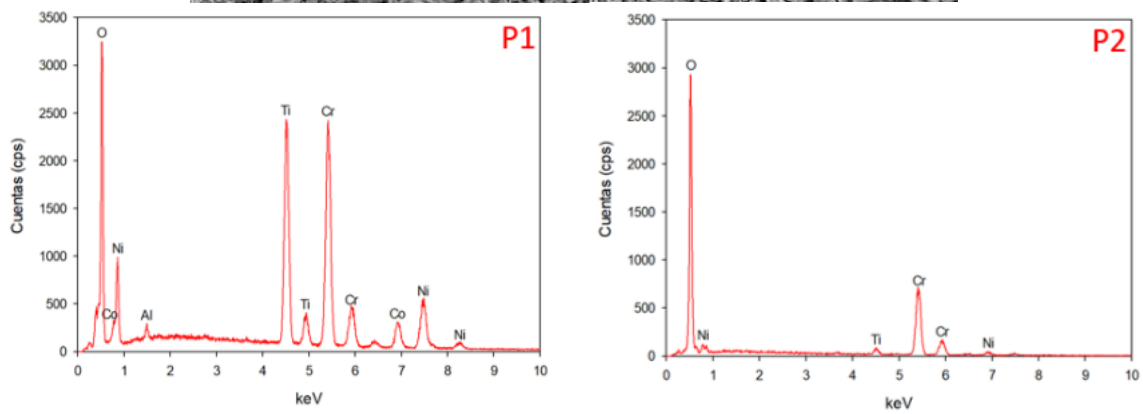
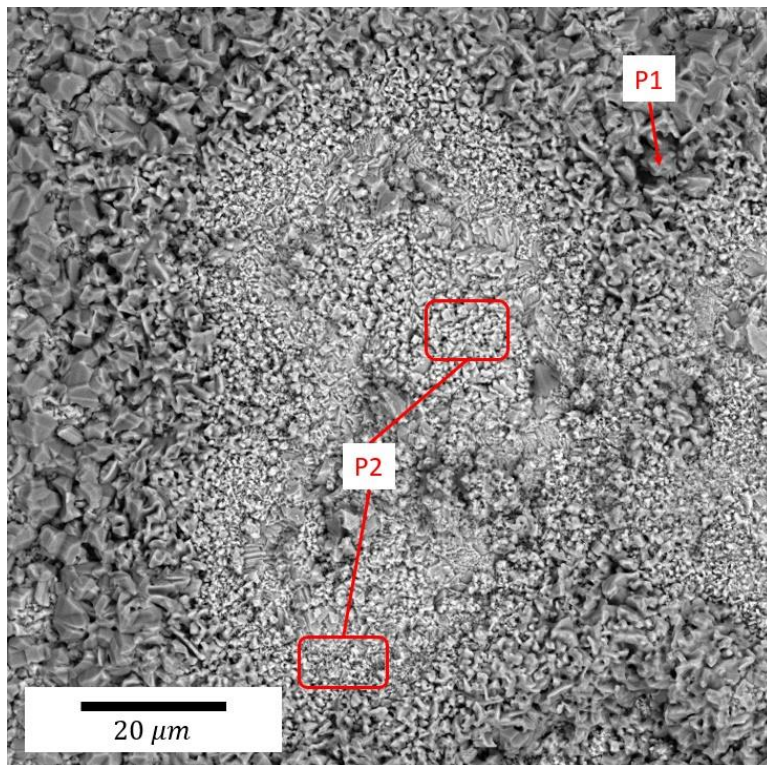


Figura 6.42 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Y como elemento dopante por 25 horas (P1=Punto 1, P2=Punto 2).

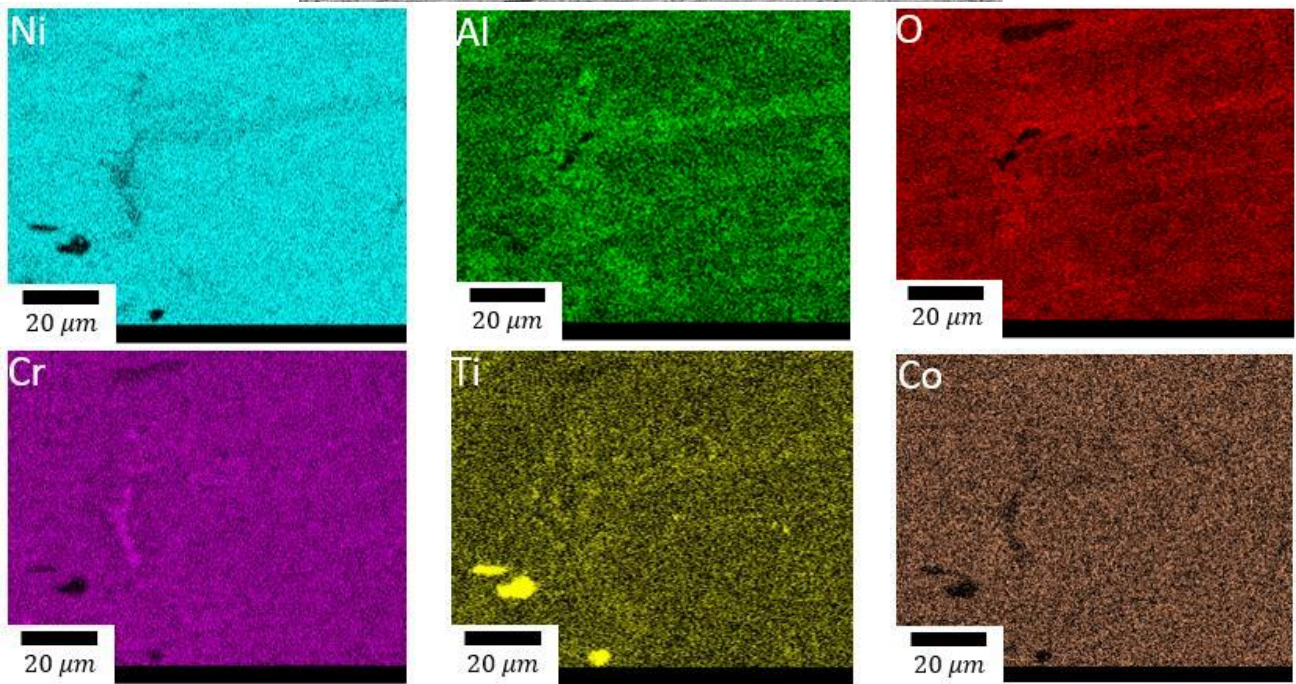
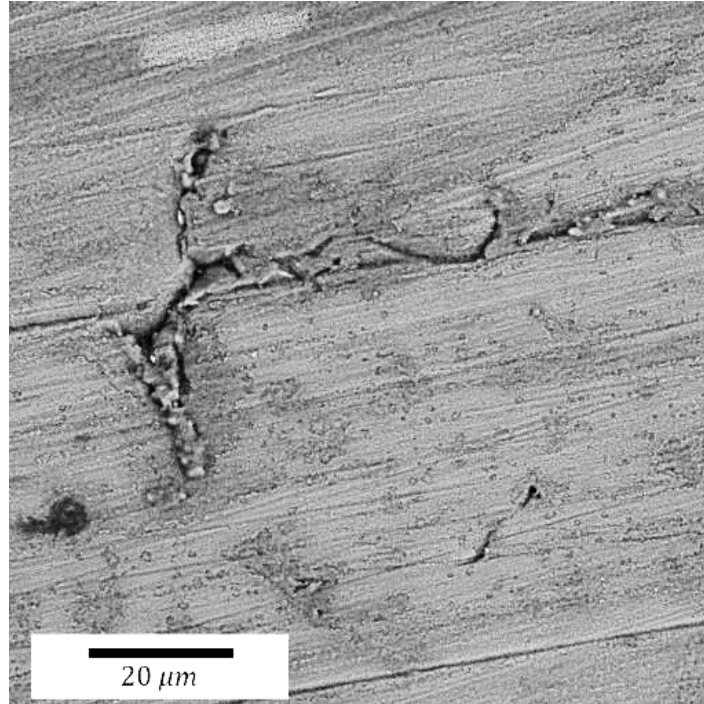


Figura 6.43 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.

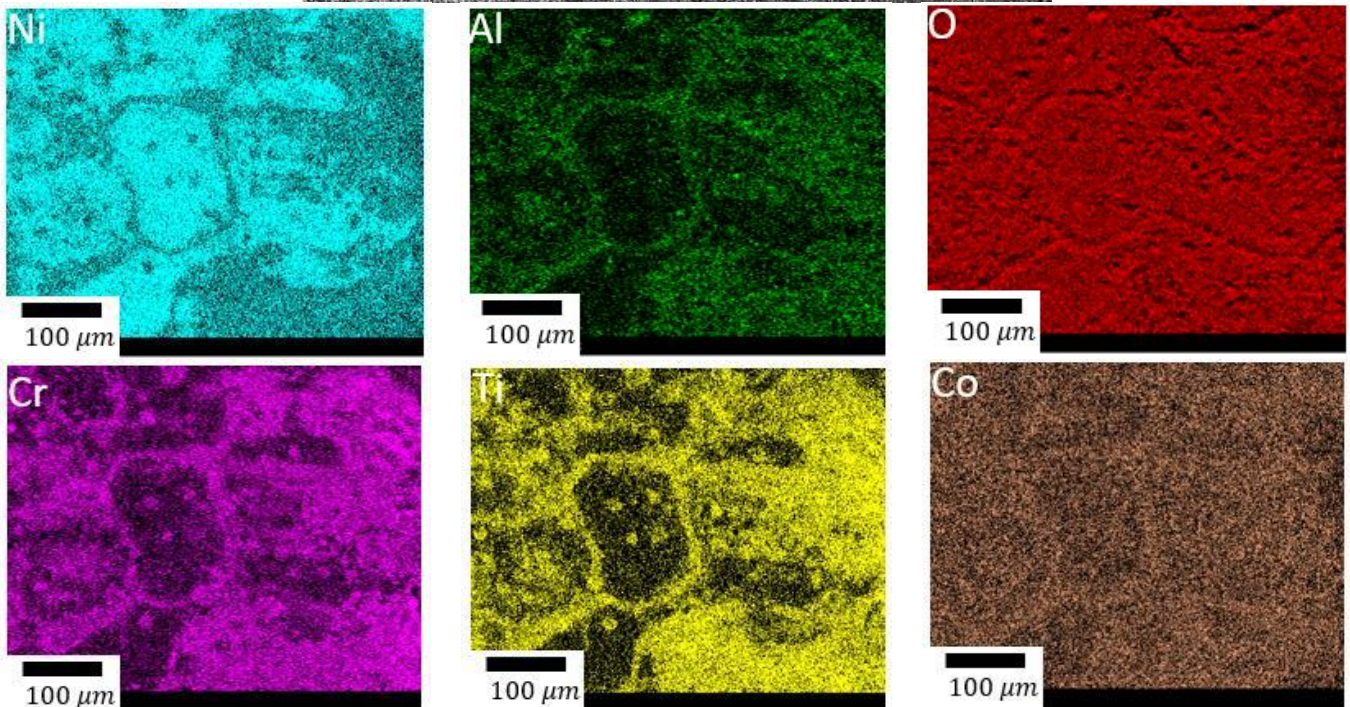
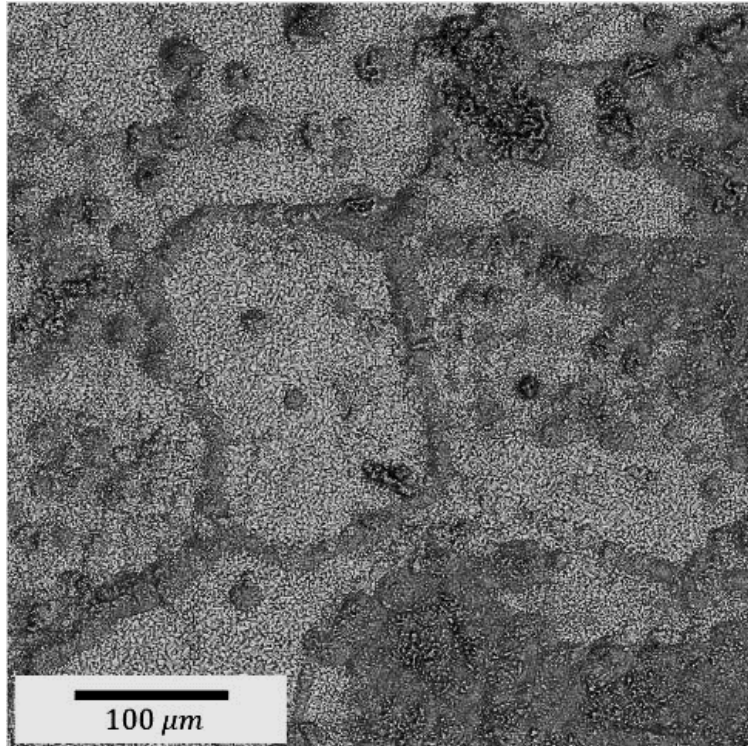


Figura 6.44 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.

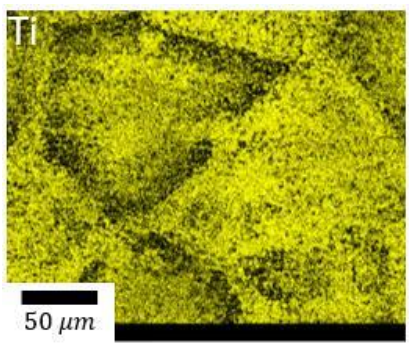
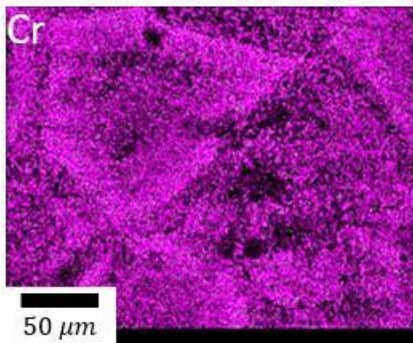
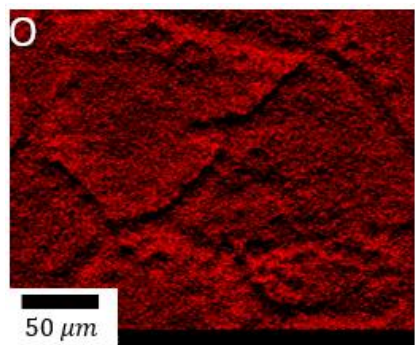
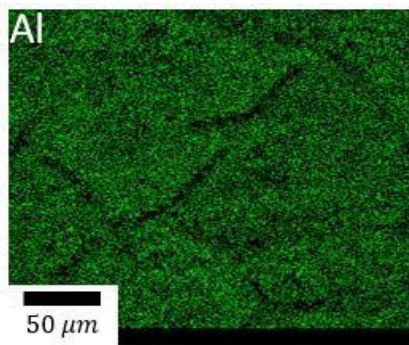
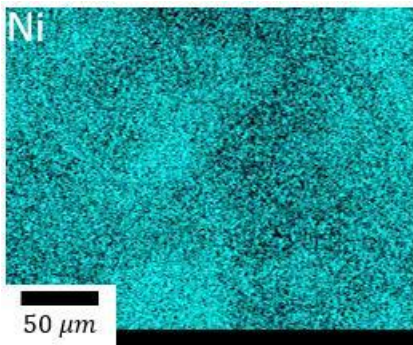
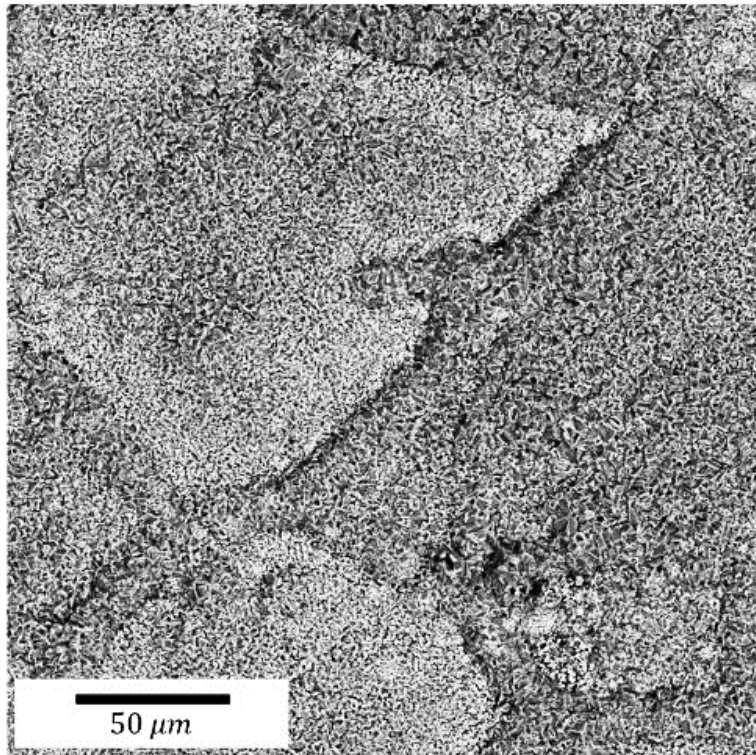


Figura 6.45 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

Para finalizar con los análisis superficiales, se presentan los mapeos de composición química de las pruebas de oxidación a alta temperatura del recubrimiento con 0.3%wt de Y como elemento dopante. En las Figuras 6.46 se presenta el mapeo del recubrimiento oxidado a 1000°C por 5 horas. Adicionalmente, en la Figura 6.47 corresponde al mapeo del recubrimiento oxidado por 15 horas. Finalmente, en la Figura 6.48 se presenta el mapeo del recubrimiento oxidado por 25 horas. Como en el caso anterior en todas las condiciones de oxidación hay presencia de óxido de  $TiO_2$  y óxido de  $Cr_2O_3$  en la superficie, así como zonas donde se aprecia el recubrimiento, además el óxido de Al también aparece en las zonas cercanas del recubrimiento, lo que sugiere que el elemento Al que no reacciono con el Ni para formar recubrimiento logro reaccionar con el oxígeno del ambiente.

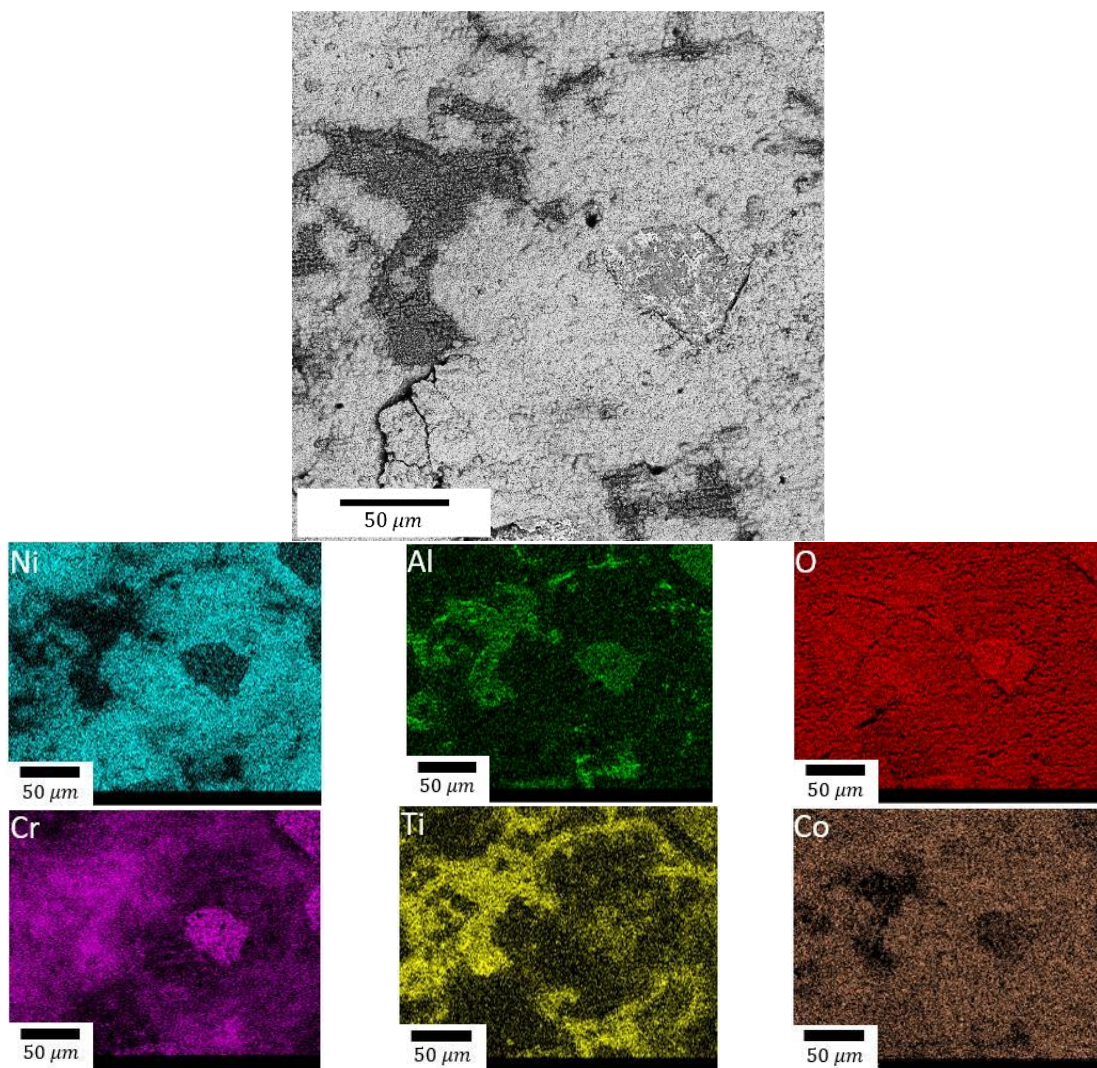


Figura 6.46 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.

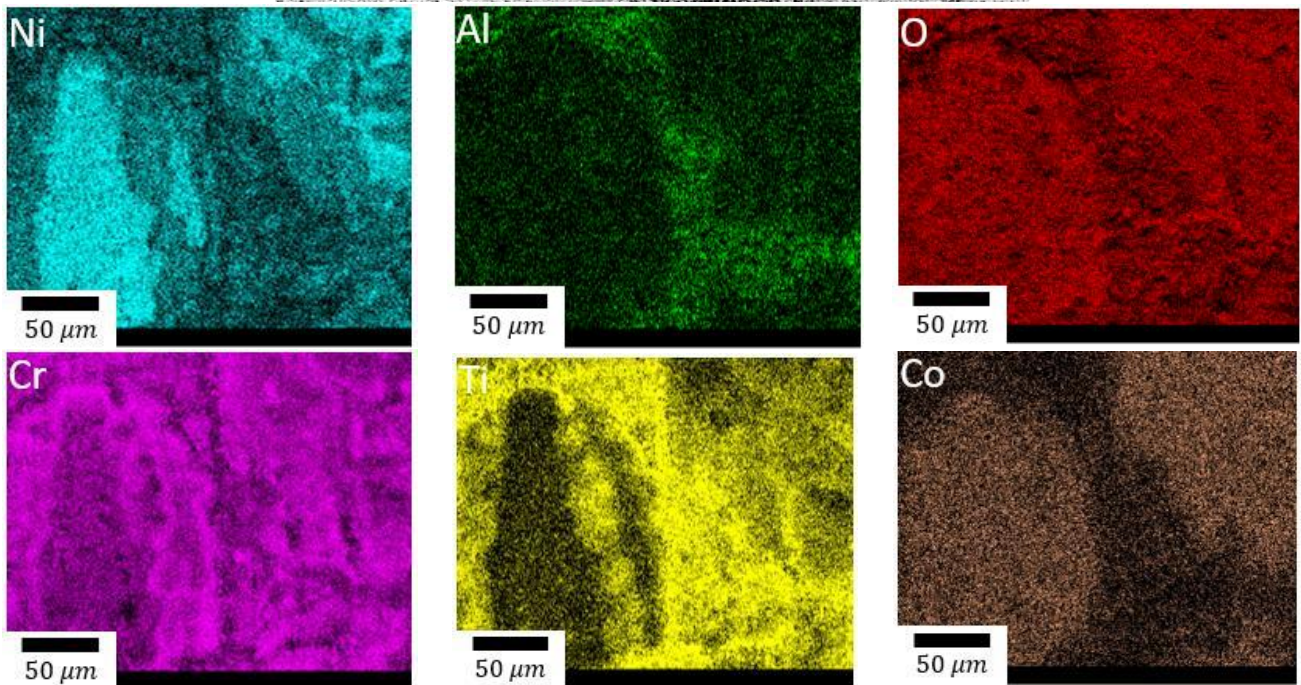
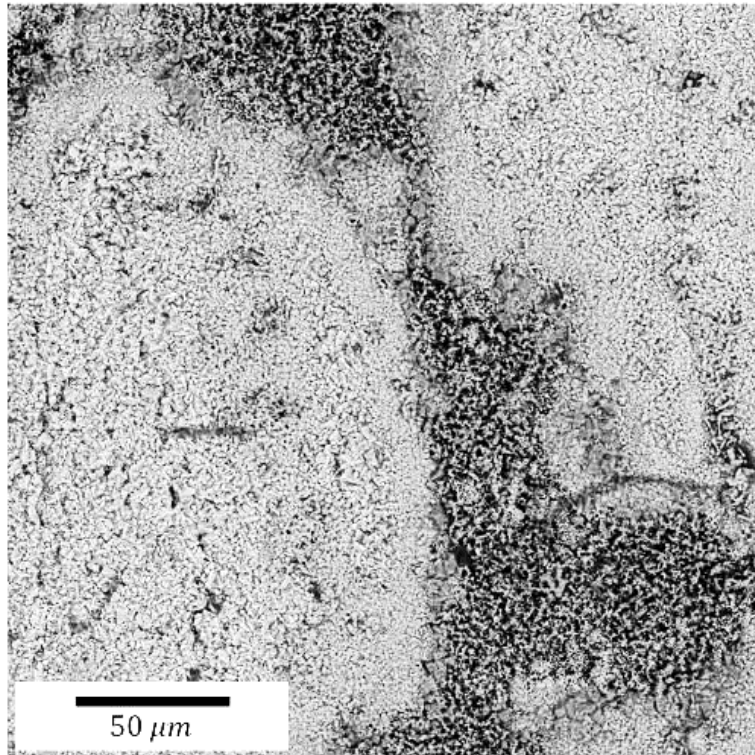


Figura 6.47 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.

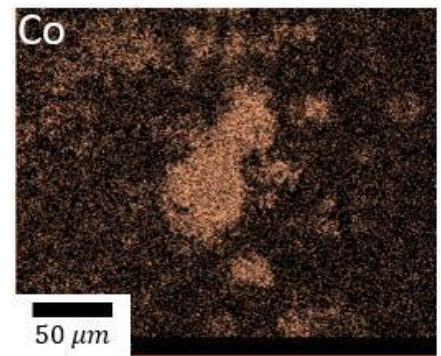
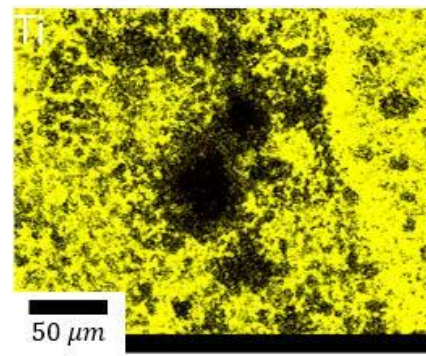
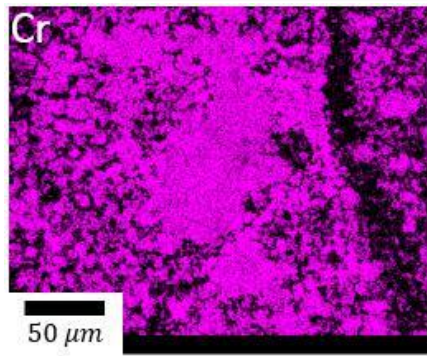
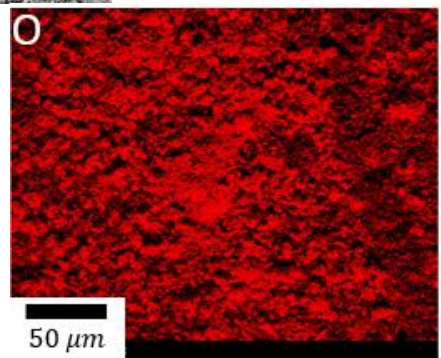
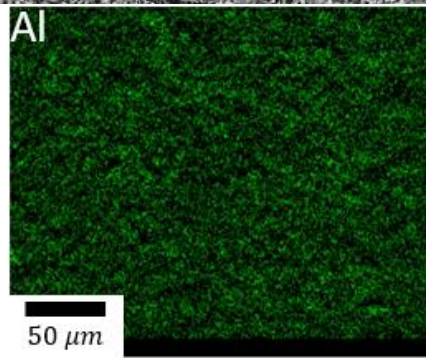
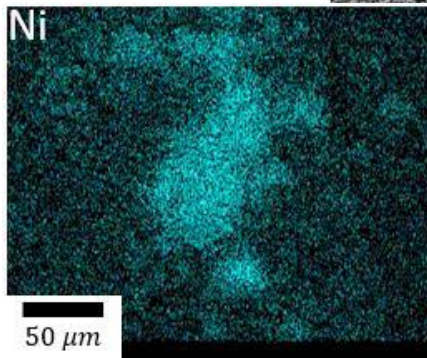
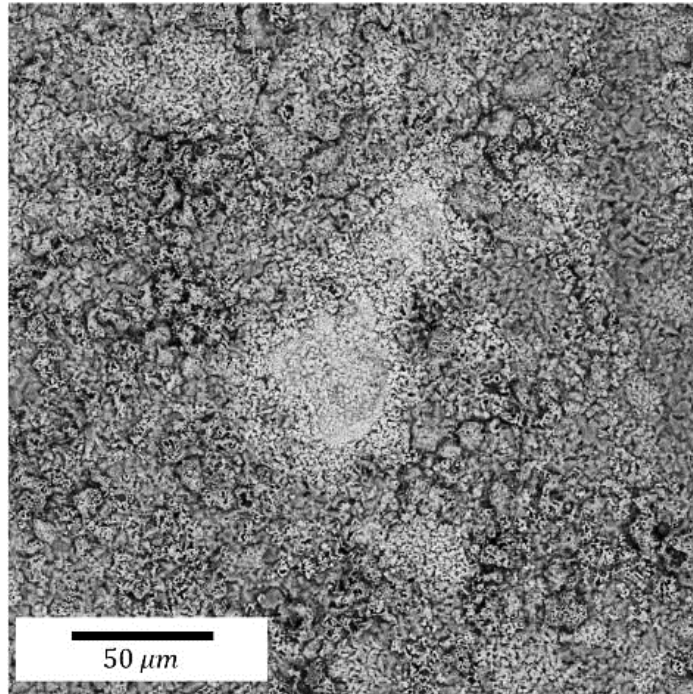


Figura 6.48 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.



### 6.3.3 Análisis de la sección transversal.

Posterior al análisis superficial por medio de DRX, y de superficie en el MEB, se realizó el análisis de la sección transversal de las muestras en el MEB, esto con el fin de observar los productos de oxidación, y también determinar la dimensión de la capa de óxido generada en el recubrimiento y en el material.

Comenzando con los análisis de sección transversal se presenta la Figura 6.49 la cual corresponde a los análisis de puntuales de composición química del recubrimiento fabricado con 1% wt de Y como elemento dopante, el recubrimiento fue oxidado a 1000°C por 25 horas. En la Figura 6.49 se observa una capa superficial correspondiente al óxido generado en prueba de oxidación, igualmente se aprecian diferentes morfologías, estas zonas y morfologías fueron analizadas y sus resultados se presentan en los Puntos 1 a 4, en las figuras 6.49 a) a d). En el Punto 1 se aprecia que la capa de la superficie está compuesta completamente por óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , con leves razas del recubrimiento. En el Punto 2 y 3 se observa que la morfología por debajo de la capa de óxido está formada completamente por los elementos Ni y Al, lo que sugiere que es el recubrimiento que fue desplazado, adicionalmente se aprecian trazas de del elemento Cr, que proviene de los elementos de la aleación. Finalmente, el Punto 4 corresponde a la matriz del material.

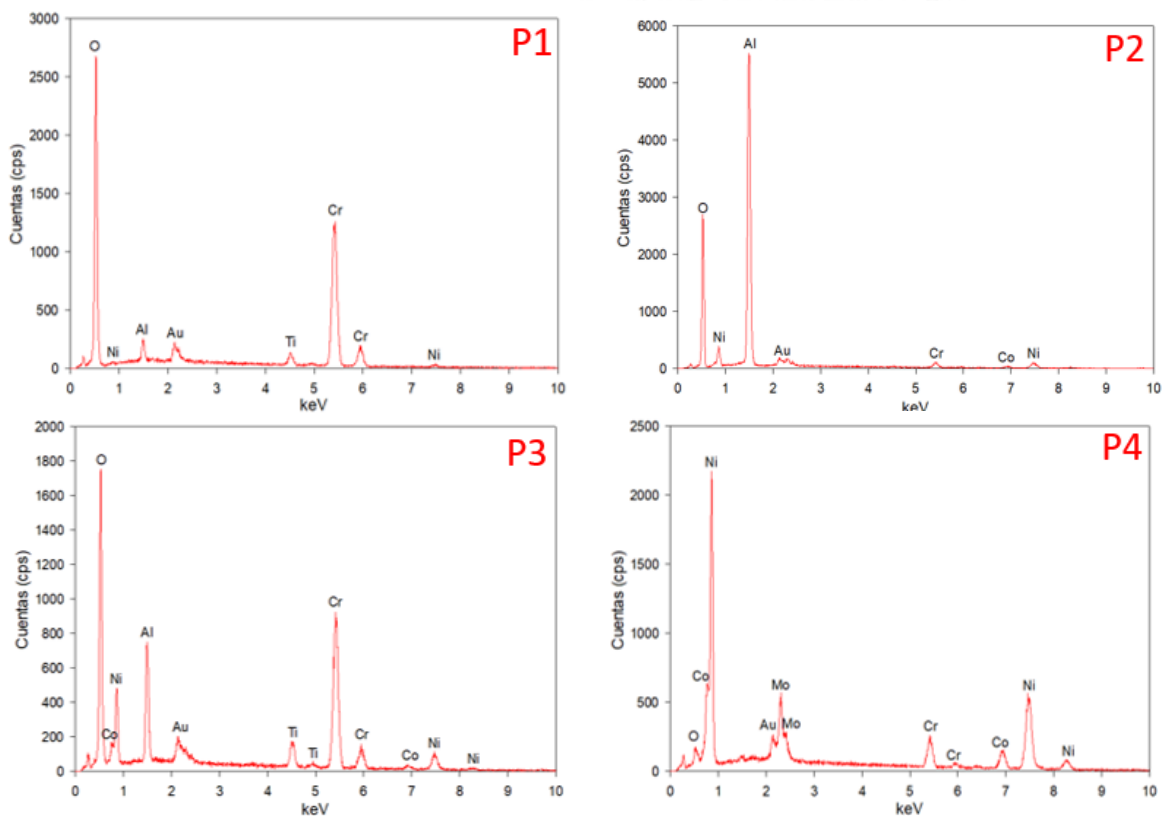
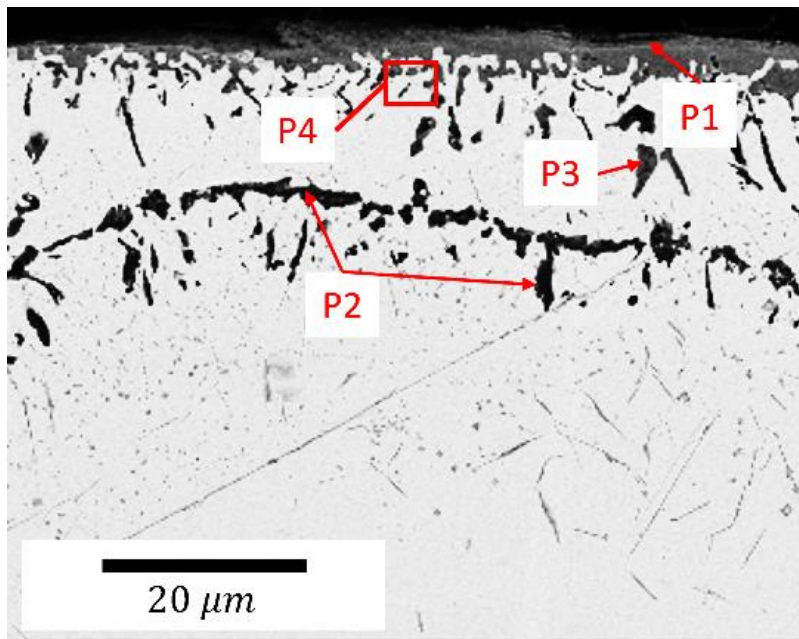


Figura 6.49 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

Adicionalmente, en la Figura 6.50 se presenta el análisis de sección transversal en el recubrimiento con 0.3%wt de Y como elemento dopante, el recubrimiento fue oxidado a 1000°C por 25 horas. En esta figura se aprecia, de la misma manera que en la muestra anterior, una capa de óxido en la superficie con morfologías que fueron analizadas en el interior de la aleación. Las cuatro zonas analizadas se muestran como Punto 1 a 4, en las figuras 6.70 a) a d). En el Punto 1 se observa que la capa superficial está compuesta completamente por óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , con leves trazas del recubrimiento. En los Puntos 2, 3, y 4 se observó que las morfologías dentro de la aleación están compuestas por los elementos Ni y Al por lo que se sugiere que corresponden al recubrimiento.

Continuando con los análisis de sección transversal, se presentan los mapeos de composición química por MEB en el recubrimiento con 1%wt de Y como elemento dopante, oxidado a 1000°C por 25 horas en la Figura 6.51. En esta figura se observa que la capa superior está formada completamente por óxido de  $\text{TiO}_2$ . Por debajo de esta capa hay una zona formada en su totalidad por óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Finalmente, se muestra el recubrimiento en la parte interior de la aleación, junto con estructuras de nitruro de Ti, lo cual sugiere que el elemento N difundió hacia el interior de la aleación y reaccionó con el Ti.

Finalmente, en la Figura 6.52 se presenta el mapeo de composición de sección transversal del recubrimiento con 0.3%wt de Y como elemento dopante, oxidado a 1000°C por 25 horas. En esta figura se observan las mismas zonas y morfologías que en la muestra anterior.

Con los resultados obtenidos por medio de los análisis a estas condiciones de fabricación de recubrimiento, tanto con 1 como 0.3%wt de Y como elemento dopante, no se recomienda su uso para aplicaciones a alta temperatura, ya que este recubrimiento no impide la difusión de elementos de la matriz a la superficie ni la difusión de elementos como oxígeno y nitrógeno al interior de la muestra, lo que lleva a los elementos de la matriz a reaccionar con estos elementos y formar compuestos cerámicos duros y frágiles.

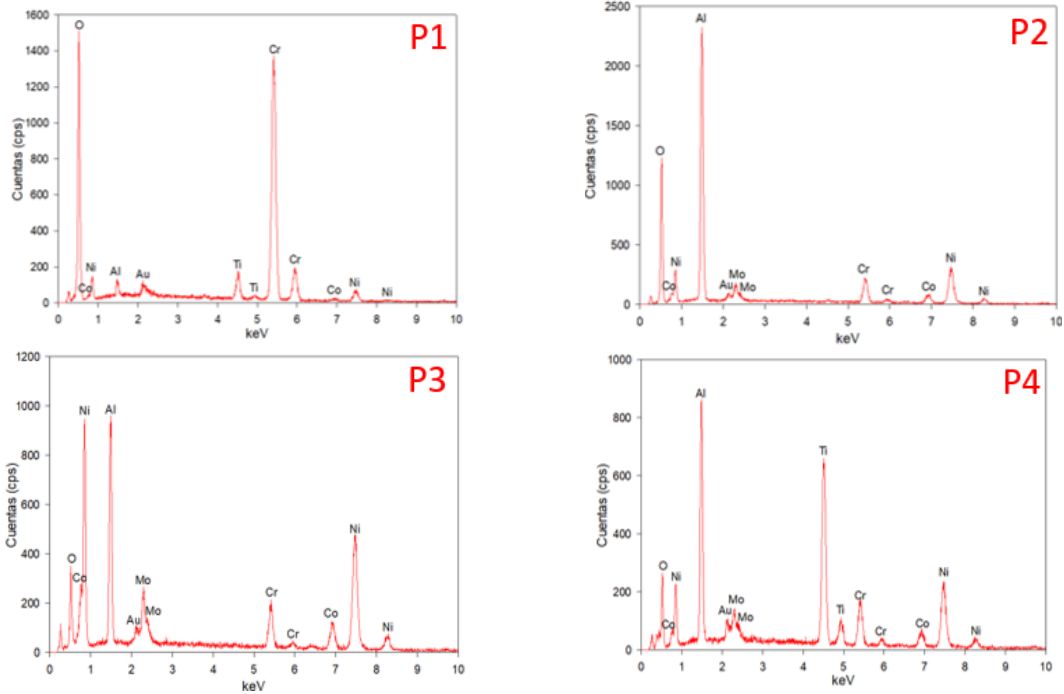
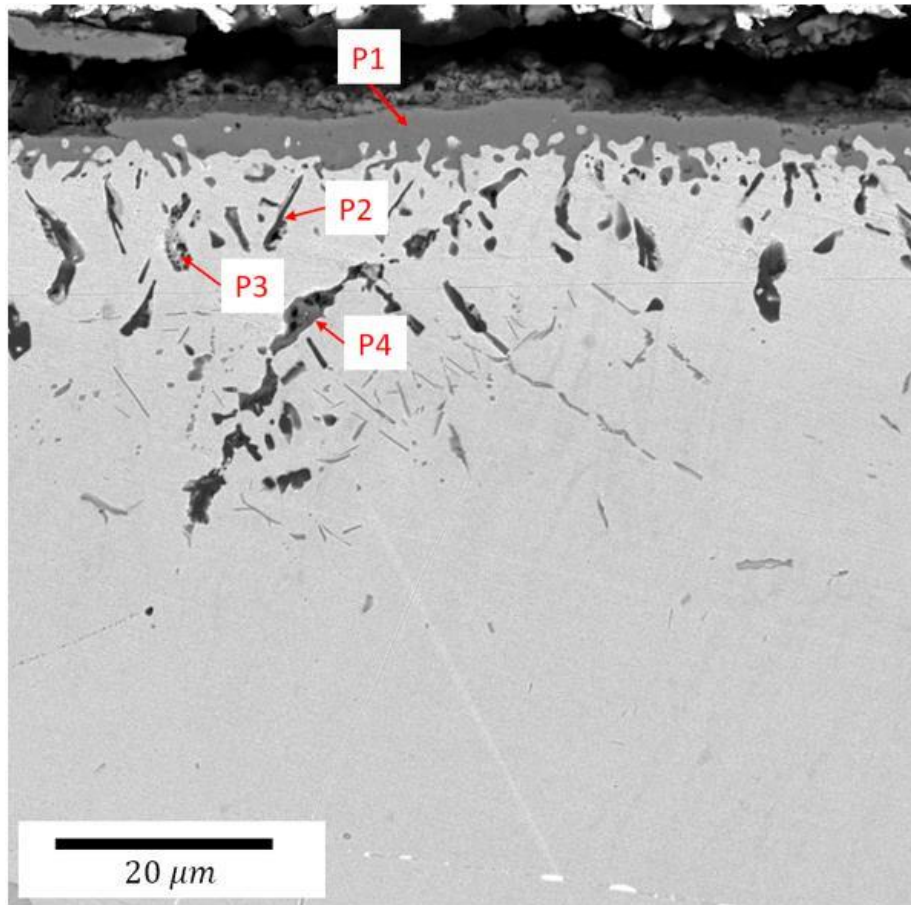


Figura 6.50 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

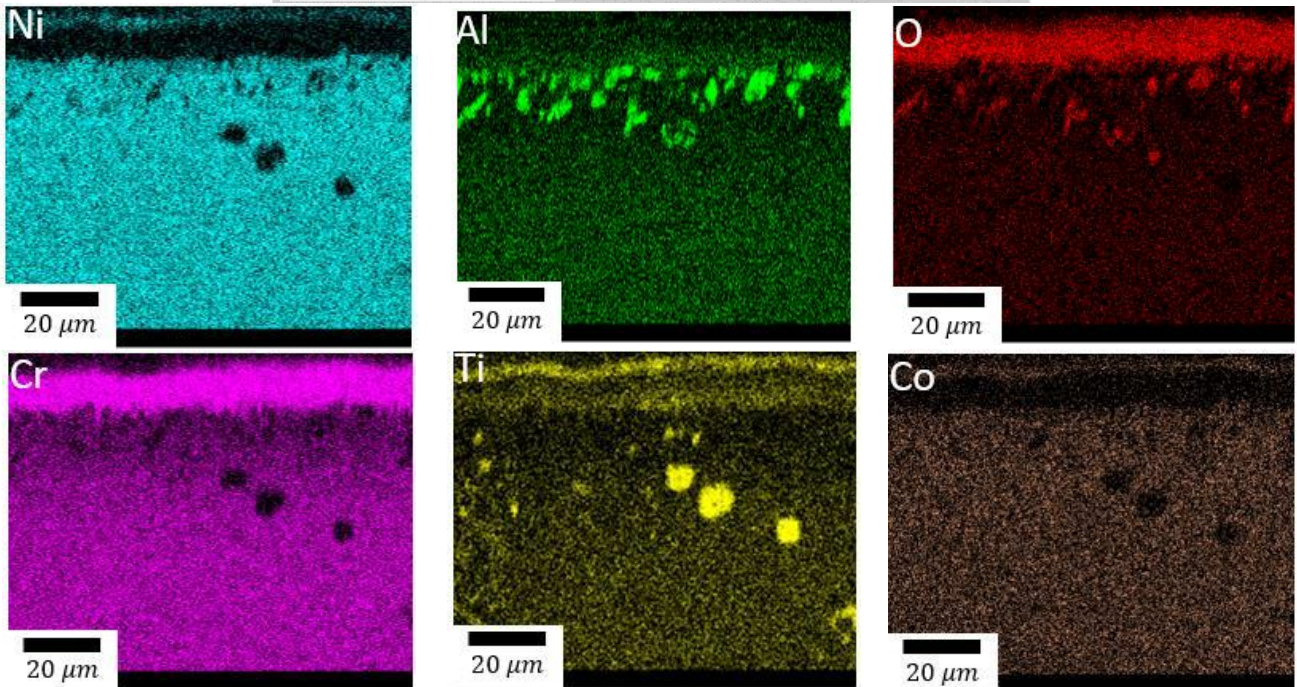
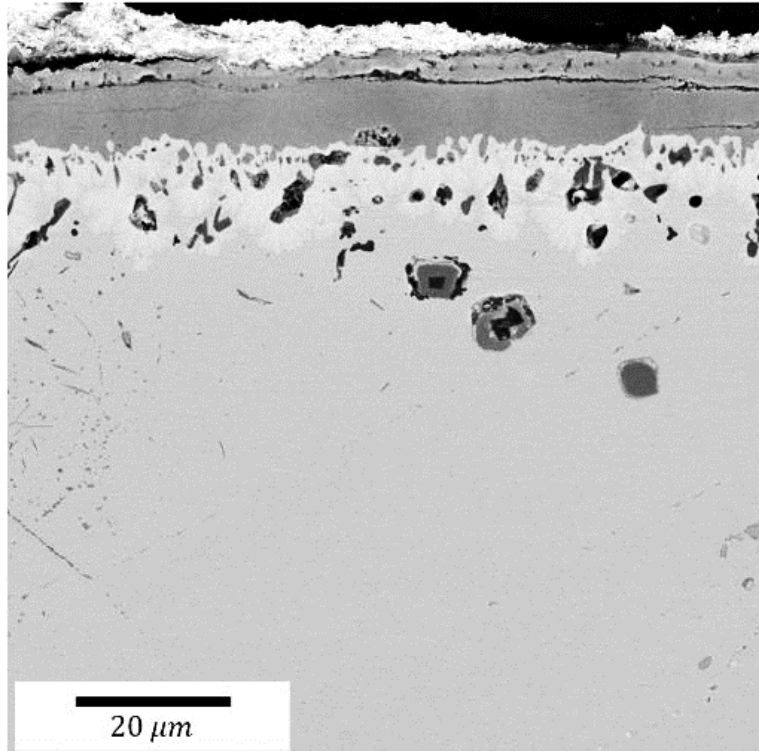


Figura 6.51 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

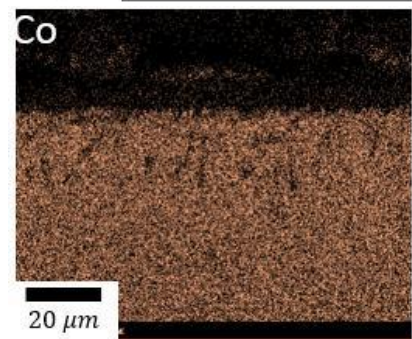
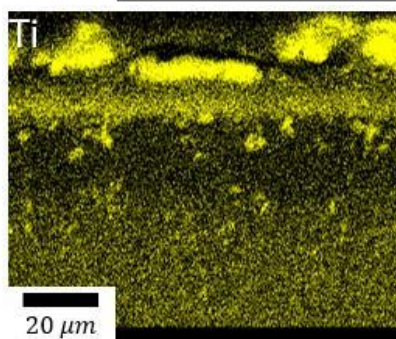
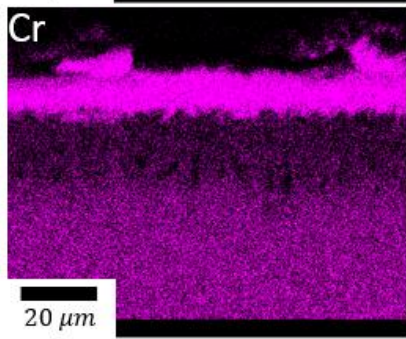
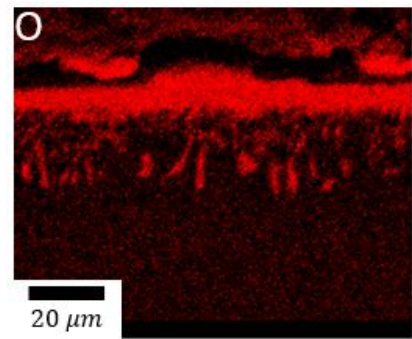
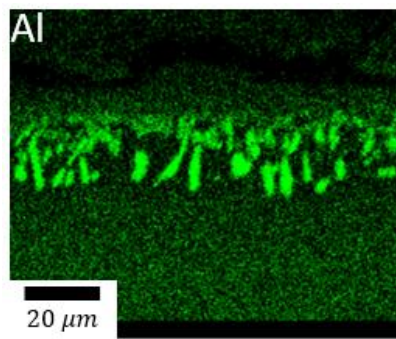
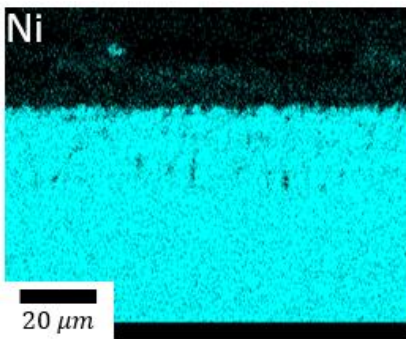
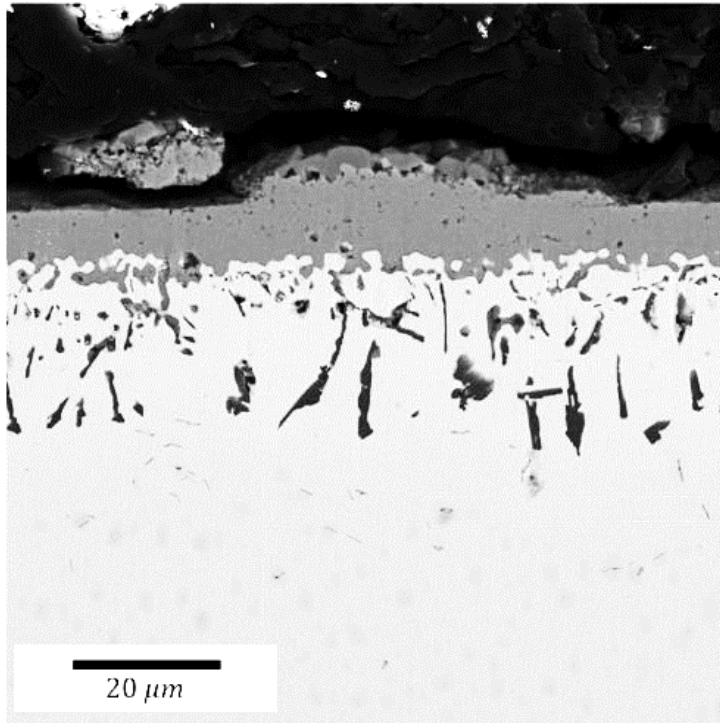


Figura 6.52 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.

# Capítulo 7

## Conclusiones

En base a los resultados obtenidos es posible concluir lo siguiente:

- El mejor recubrimiento fue el generado a 2 horas, ya que comparándolo con los recubrimientos de 1 hora generan una capa de alrededor de  $40\mu\text{m}$ , y los recubrimientos generados a 3 horas presentaban porosidad en la superficie, lo cual en permitiría la difusión del oxígeno cuando este sea expuesto a un ambiente a alta temperatura.
- A pesar que se esperaba generar solo una capa de recubrimiento  $\beta - \text{NiAl}$ , se encontró que en la capa se genera una zona rica en Al cerca de la superficie la cual generara óxido de Al cuando el recubrimiento sea expuesto a condiciones de alta temperatura.
- Comparando los recubrimientos que no tienen elementos dopantes contra los que tienen Hf e Y como elemento dopante se encontró que estos elementos no ayudan o afectan la generación del recubrimiento.
- Los recubrimientos que tuvieron Hf como elemento dopante, ya sea a 1% o 0.3%, generan una fase no estequiométrica en la superficie cuando este reacciona con la fase NiAl.
- Los recubrimientos que tiene Y como elemento dopante no presentan fases distintas en la superficie, que los que no tienen elementos dopantes, pero permiten la generación de la fase NiAl sin la necesidad de un aplicar un TT el recubrimiento.

Respecto al comportamiento de los recubrimientos en la resistencia a alta temperatura, se puede concluir lo siguiente:

- Todos los recubrimientos generados, con y sin elementos dopantes, lograron proteger al material contra la corrosión a alta temperatura, por 5 horas, ya que todos generaron una capa de óxido de Al en la superficie, aunque en la mayoría de los casos esto llevó a que tanto la capa superior de óxido como el recubrimiento se desprendiera en los límites de grano.
- Los recubrimientos sin elementos dopantes no lograron evitar que el Cr y Ti difundieran a la superficie del material y estos desplazaron al recubrimiento al interior de la muestra, y estos al interactuar con el oxígeno formaron óxidos de Cr y Ti
- Los recubrimientos con Y como elemento dopante, con concentraciones de 1% y 0.3%, a tiempos de 25 horas permitieron la difusión de oxígeno al interior del material lo que provocó oxidación interna lo que a la larga podría generar fracturas y desprendimiento del material.
- Los recubrimientos de 1% Hf permitieron la difusión del Cr y Ti a la superficie y estos formaron óxidos de Cr y Ti, esto debido a las vacancias que dejó el Hf al interactuar con la fase NiAl, lo que a su vez también aprovechó el oxígeno para difundir al interior de la muestra y generar oxidación interna; por otro lado los recubrimientos con 0.3% de Hf como elemento dopante lograron formar una capa de óxido de Al en la superficie el cual es muy estable a altas temperaturas y previno que el Cr y Ti difundieran a la superficie, esto debido a la baja concentración de Hf en la superficie, que si de todos modos logró reaccionar con la fase NiAl pero debido a que era una concentración más baja no generó tantas vacancias que pudieran ser aprovechadas por el Cr y Ti para difundir a la superficie ni por el oxígeno para difundir al interior de la muestra.



# LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 4.1 Composición química de la superaleación Haynes 282. ....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 4.2 Composición química de la mezcla de polvos para llevar a cabo la cementación en paquete. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 4.3 Esquema de trabajo del aluminizado. ....</i>	<i>88</i>
<i>Tabla 4.4 Esquema de trabajo de la prueba de oxidación a alta temperatura. ....</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 5.1 Cambio en masa de las muestras aluminizadas. ....</i>	<i>95</i>
<i>Tabla 5.2 kp obtenidos para el recubrimiento NiAl sin elementos dopantes. ....</i>	<i>96</i>
<i>Tabla 5.3 Cambio en masa de las muestras aluminizadas con Hf como elemento dopante. ....</i>	<i>117</i>
<i>Tabla 5.4 kp obtenidos para el recubrimiento NiAl sin elementos dopantes. ....</i>	<i>118</i>
<i>Tabla 5.5 Cambio en masa de las muestras aluminizadas con Y como elemento dopante. ....</i>	<i>135</i>
<i>Tabla 5.4 kp obtenidos para el recubrimiento NiAl sin elementos dopantes. ....</i>	<i>136</i>
<i>Tabla 6.1 Cambio en masa con respecto al tiempo de las muestras aluminizadas sin elementos dopantes sometidas a alta temperatura. ....</i>	<i>154</i>
<i>Tabla 6.2 kp obtenidos para el recubrimiento NiAl sin elementos dopantes. ....</i>	<i>155</i>
<i>Tabla 6.3 Cambio en masa con respecto al tiempo de oxidación de las muestras con Hf como elemento dopante en concentraciones de 1% y 0.3% ....</i>	<i>171</i>
<i>Tabla 6.4 kp obtenidos para el recubrimiento NiAl sin elementos dopantes. ....</i>	<i>172</i>
<i>Tabla 6.5 Cambio en masa con respecto al tiempo de las muestras aluminizadas con 1% y 0.3% de Y como dopante. ....</i>	<i>197</i>
<i>Tabla 6.6 kp obtenidos para el recubrimiento NiAl sin elementos dopantes. ....</i>	<i>198</i>

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolución de las primeras tres generaciones de superaleaciones desde 1940. ....	18
Figura 1.2 Tendencia de la composición de las superaleaciones con el tiempo. ....	20
Figura 1.3 Constitución de las fases en las superaleaciones. ....	20
Figura 1.4 Evolución de la microestructura de las superaleaciones base níquel. ....	21
Figura 1.5 Clasificación y características de las superaleaciones. ....	25
Figura 1.6 Elementos utilizados en superaleaciones base níquel. ....	26
Figura 1.7 (a) Estructura cristalina de la fase $\gamma'$ (b) estructura cristalina de la fase $\gamma$ (matriz). ....	27
Figura 1.8 Aplicación superaleación motor de avión y alabe de la misma. ....	29
Figura 2.1 Cociente de Pilling-Bedworth para varios sistemas metal/oxígeno. ....	32
Figura 2.2 Diagrama de Ellingham para la formación de algunos óxidos. ....	34
Figura 2.3 Diagrama de potencial de oxígeno y temperatura para algunos óxidos.....	37
Figura 2.4 Proceso de oxidación en una aleación.....	38
Figura 2.5 Esquema de las cinéticas de oxidación.....	42
Figura 2.6 Representación esquemática de la zona de oxidación interna.....	47
Figura 2.7 Representación de la zona de oxidación externa.....	48
Figura 3.1.- Esquema representativo de la implantación de iones sobre un sustrato. ....	58
Figura 3.2. - Esquema de un sistema TCB. Con detalle del gradiente de temperaturas. ....	66
Figura 3.3 Esquema representativo de recubrimientos protectores “overlay” y barreras térmicas. ....	67
Figura 3.4. - Coeficientes de difusión para los diferentes óxidos protectores en función de la temperatura... ..	69
Figura 3.5. Esquema de la nucleación y crecimiento progresivo de una capa protectora de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ en una aleación base hierro.....	72
Figura 3.6. - Esquema del crecimiento progresivo de una capa protectora de $\text{SiO}_2$ en una aleación Fe-26% Cr-1% Si a $1000^\circ\text{C}$ .....	73
Figura 3.7 Generación de capas de óxido en aceros inoxidables.....	75
Figura 4.1 Procedimiento experimental. ....	83
Figura 4.2 Esquema de las muestras.....	84
Figura 4.3 Esquema de la muestra ya aluminizada.....	85
Figura 4.4 Esquema de las muestras después del aluminizado y la oxidación a alta temperatura.....	86
Figura 4.5 Esquema de la sección transversal de la muestra aluminizada.....	87
Figura 4.6 Esquema de la sección transversal de la muestra aluminizada después de la oxidación a alta temperatura. ....	87
Figura 4.7 Esquema de la cementación en paquete.....	89
Figura 5.1 Cinética de crecimiento del recubrimiento sin elementos dopantes. ....	95

<i>Figura 5.2 Determinación de la energía de activación.</i> .....	97
<i>Figura 5.3 Difractograma de las muestras recubiertas a 750°C sin elementos dopantes.</i> .....	99
<i>Figura 5.4 Difractograma de las muestras recubiertas a 850°C sin elementos dopantes.</i> .....	100
<i>Figura 5.5 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora sin elementos dopantes.</i> .....	102
<i>Figura 5.6 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas sin elementos dopantes.</i> .....	103
<i>Figura 5.7 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora sin elementos dopantes.</i> .....	104
<i>Figura 5.8 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas sin elementos dopantes.</i> .....	105
<i>Figura 5.9 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora, sin elementos dopantes.</i> .....	106
<i>Figura 5.10 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas, sin elementos dopantes.</i> .....	107
<i>Figura 5.11 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora, sin elementos dopantes.</i> .....	108
<i>Figura 5.12 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora, sin elementos dopantes.</i> .....	111
<i>Figura 5.13 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas, sin elementos dopantes.</i> .....	112
<i>Figura 5.14 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 850°C por 1 hora, sin elementos dopantes.</i> .....	113
<i>Figura 5.15 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas, sin elementos dopantes.</i> .....	114
<i>Figura 5.16 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 1 hora sin elementos dopantes.</i> .....	115
<i>Figura 5.17 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas sin elementos dopantes.</i> .....	116
<i>Figura 5.18 Cinética de crecimiento del recubrimiento de las muestras con Hf como elemento dopante.</i> ....	118
<i>Figura 5.19 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 1%wt de Hf como elemento dopante.</i> .....	119
<i>Figura 5.20 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 0.3%wt de Hf como elemento dopante.</i> .....	120
<i>Figura 5.21 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 1% Hf como elemento dopante.</i> .....	121

<i>Figura 5.22 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 0.3% Hf como elemento dopante....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 5.23 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 1% Hf como elemento dopante.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 5.24 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 0.3% Hf como elemento dopante....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 5.25 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 5.26 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 5.27 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura 5.28 Mapeo de composición química mediante MEB.EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>129</i>
<i>Figura 5.29 Mapeo de composición química mediante MEB.EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 5.30 Mapeo de composición química mediante MEB.EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura 5.31 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 5.32 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura 5.33 Cinética de crecimiento del recubrimiento en las muestras con Y como elemento dopante.....</i>	<i>136</i>
<i>Figura 5.34 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 1%wt de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 5.35 Determinación de la energía de activación para el recubrimiento con 0.3%wt de Hf como elemento dopante.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 5.36 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 1% de Y como elemento dopante....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 5.37 Difractograma de las muestras aluminizadas a 750°C con 0.3% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 5.38 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 1% de Y como elemento dopante....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 5.39 Difractograma de las muestras aluminizadas a 850°C con 0.3% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 5.40 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 5.41 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 5.42 Análisis superficial mediante MEB-EDX de la muestra aluminizada a 850°C por 2 horas con 0.3% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>146</i>

<i>Figura 5.43 Mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 750°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura 5.44 Mapeo de composición química de la muestra aluminizada a 850°C por 3 horas con 1% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 5.45 Análisis de la sección transversal de la muestra aluminizada a 750°C por 2 horas con 0.3% de Y como elemento dopante.....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 5.46 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra aluminizada por 750°C por 2 horas con 0.3% de Y como elemento dopante. ....</i>	<i>151</i>
<i>Figura 6.1 Cinética de la capa de oxido de las muestras recubiertas sin elementos dopantes .....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 6.2 Imágenes de las superficies de las muestras, sin elementos dopantes, oxidadas a 5, 15, y 25 horas. ....</i>	<i>156</i>
<i>Figura 6.3 Difractogramas de muestras de recubrimiento NiAl oxidadas a 1000°C por 5, 15, 25 horas. ....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 6.4 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra recubierta con NiAl oxidada a 1000°C por 5 horas. ....</i>	<i>159</i>
<i>Figura 6.5 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra recubierta con NiAl oxidada a 1000°C por 15 horas. ....</i>	<i>162</i>
<i>Figura 6.9 Figura 6.6 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra recubierta con NiAl oxidada a 1000°C por 25 horas. ....</i>	<i>163</i>
<i>Figura 6.7 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra oxidada a 1000°C por 5 horas. ....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 6.8 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra oxidada a 1000°C por 15 horas. ....</i>	<i>166</i>
<i>Figura 6.9 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra oxidada a 1000°C por 25 horas. ....</i>	<i>167</i>
<i>Figura 6.10 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra recubierta con NiAl y oxidada a 1000°C por 25 horas. ....</i>	<i>169</i>
<i>Figura 6.11 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra recubierta con NiAl y oxidada a 1000°C por 25 horas. ....</i>	<i>170</i>
<i>Figura 6.12 Cinética de la capa de oxidación de las muestras con Hf como elemento dopante en concentraciones de 0.3% y 1%.....</i>	<i>172</i>
<i>Figura 6.13 Imágenes de las superficies de las muestras, con Hf como elemento dopante en concentraciones de 0.3% y 1%, oxidadas a 5, 15, 25 horas. ....</i>	<i>174</i>
<i>Figura 6.14 Difractograma de muestras recubiertas con 1% de Hf en la mezcla de polvos y oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas. ....</i>	<i>175</i>

<i>Figura 6.15 Difractograma de muestras recubiertas con 0.3% de Hf en la mezcla de polvos y oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas.</i>	176
<i>Figura 6.16 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Hf como elemento dopante por 5 horas.</i>	177
<i>Figura 6.17 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Hf como elemento dopante por 15 horas.</i>	178
<i>Figura 6.18 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Hf como elemento dopante por 25 horas.</i>	179
<i>Figura 6.19 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante por 5 horas.</i>	180
<i>Figura 6.20 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante por 15 horas.</i>	182
<i>Figura 6.21 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante por 25 horas.</i>	183
<i>Figura 6.22 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.</i>	185
<i>Figura 6.23 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.</i>	186
<i>Figura 6.24 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	187
<i>Figura 6.25 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.</i>	188
<i>Figura 6.26 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.</i>	189
<i>Figura 6.27 Mapeo químico mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Hf como elemento dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	190
<i>Figura 6.28 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 1% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	192
<i>Figura 6.29 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 0.3% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	194
<i>Figura 6.30 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 1% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	195
<i>Figura 6.31 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 0.3% de Hf como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	196

<i>Figura 6.32 Cinética de crecimiento de la capa de oxido de las muestras con 1% y 0.3% de Y como dopante.</i>	198
<i>Figura 6.33 Imágenes de las muestras con 1% de Y como dopante oxidadas a 5, 15, y 25 horas.</i>	200
<i>Figura 6.34 Imágenes de las muestras con 1% de Y como dopante oxidadas a 5, 15, y 25 horas.</i>	201
<i>Figura 6.35 Difractograma de las muestras aluminizadas con 1% de Y como dopante oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas.</i>	202
<i>Figura 6.36 Difractograma de las muestras aluminizadas con 0.3% de Y como dopante oxidadas a 1000°C por 5, 15, y 25 horas.</i>	203
<i>Figura 6.37 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Y como elemento dopante por 5 horas.</i>	204
<i>Figura 6.38 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Y como elemento dopante por 15 horas.</i>	205
<i>Figura 6.39 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 1% de Y como elemento dopante por 25 horas.</i>	206
<i>Figura 6.40 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Y como elemento dopante por 5 horas.</i>	207
<i>Figura 6.41 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Y como elemento dopante por 15 horas.</i>	208
<i>Figura 6.42 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la muestra con 0.3% de Y como elemento dopante por 25 horas.</i>	210
<i>Figura 6.43 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.</i>	211
<i>Figura 6.44 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.</i>	212
<i>Figura 6.45 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	213
<i>Figura 6.46 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 5 horas.</i>	214
<i>Figura 6.47 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 15 horas.</i>	215
<i>Figura 6.48 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	216
<i>Figura 6.49 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas.</i>	218

<i>Figura 6.50 Análisis puntual de la sección transversal de la muestra con 0.3% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas. ....</i>	<i>220</i>
<i>Figura 6.51 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas. ....</i>	<i>221</i>
<i>Figura 6.52 Mapeo de composición química de la sección transversal de la muestra con 1% de Y como dopante oxidada a 1000°C por 25 horas. ....</i>	<i>222</i>



# ANEXOS

## Anexos de difractogramas

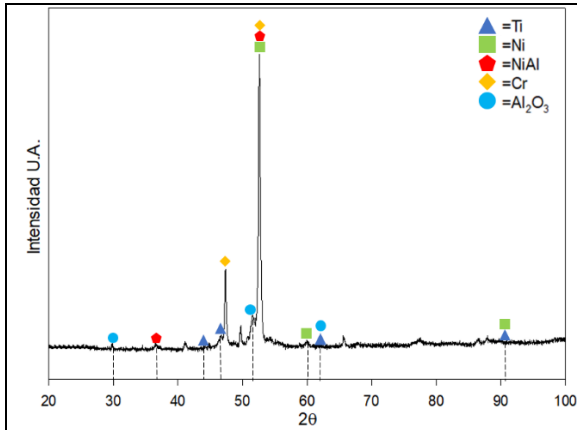


Figura A1. Difractograma de muestra recubierta sin elementos dopantes a 750°C por 1h

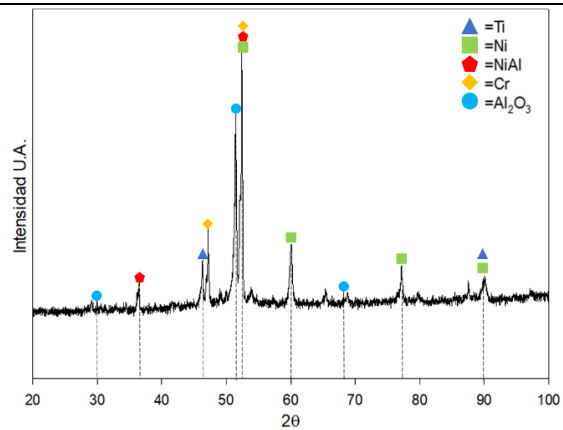


Figura A2. Difractograma de muestra recubierta sin elementos dopantes a 750°C por 2h

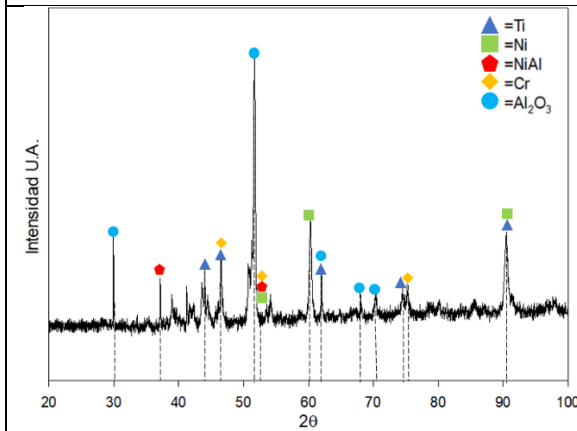


Figura A3. Difractograma de muestra recubierta sin elementos dopantes a 750°C por 3h

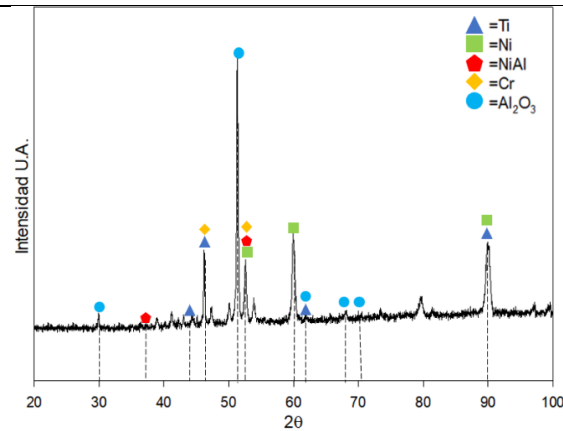


Figura A4. Difractograma de muestra recubierta sin elementos dopantes a 850°C por 1h

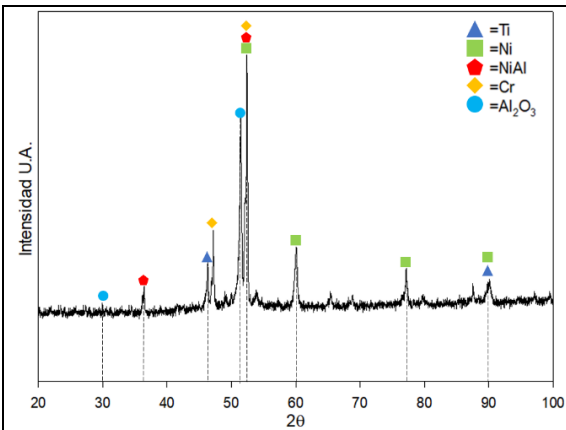


Figura A5. Difractograma de muestra recubierta sin elementos dopantes a 850°C por 2h

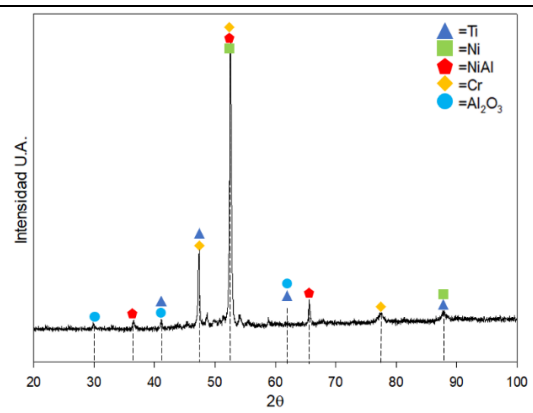


Figura A6. Difractograma de muestra recubierta sin elementos dopantes a 850°C por 3h

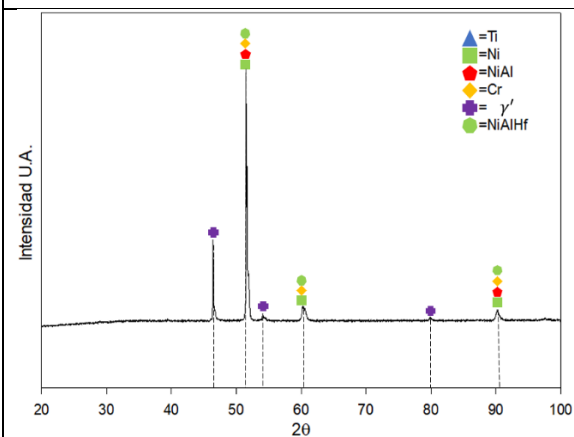


Figura A7. Difractograma de muestra recubierta con 1% Hf como elemento dopante a 750°C por 1h

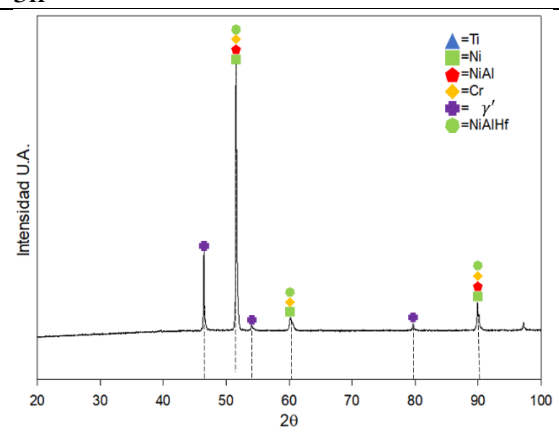


Figura A8. Difractograma de muestra recubierta con 1% Hf como elemento dopante a 750°C por 2h

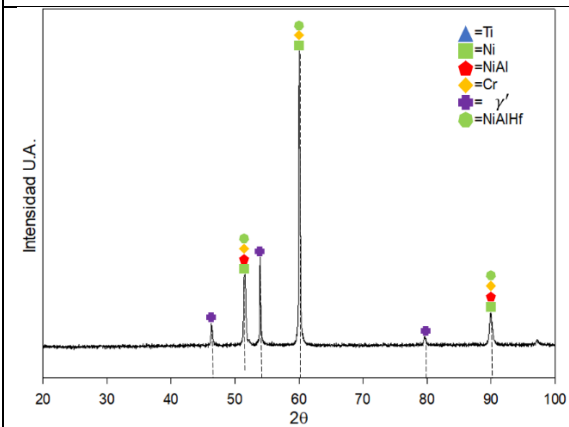


Figura A9. Difractograma de muestra recubierta con 1% Hf como elemento dopante a 750°C por 3h

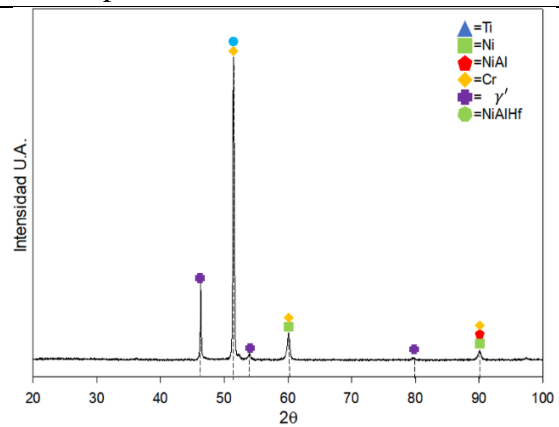


Figura A10. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Hf como elemento dopante a 750°C por 1h

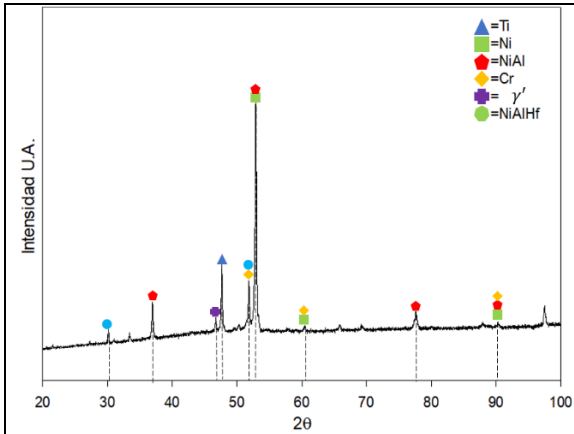


Figura A11. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Hf como elemento dopante a 750°C por 2h

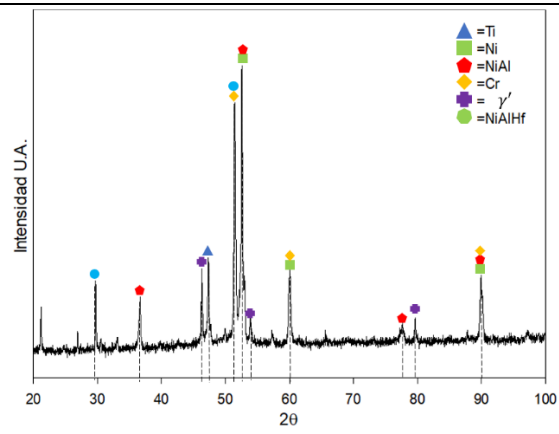


Figura A12. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Hf como elemento dopante a 750°C por 3h

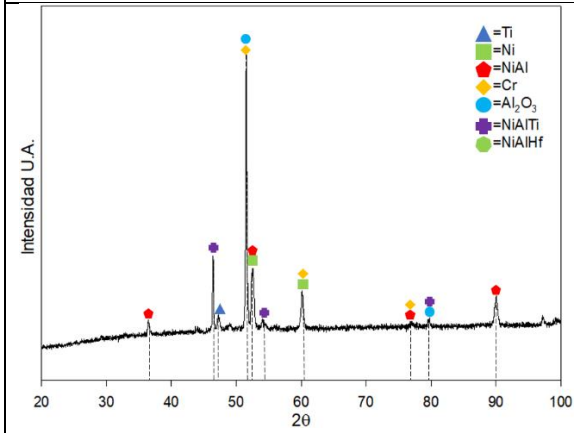


Figura A13. Difractograma de muestra recubierta con 1% Hf como elemento dopante a 850°C por 1h

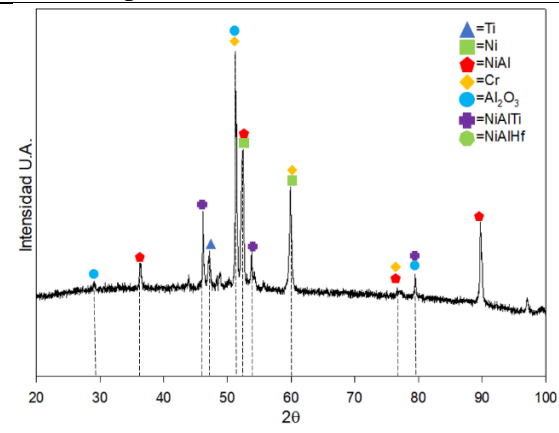


Figura A14. Difractograma de muestra recubierta con 1% Hf como elemento dopante a 850°C por 2h

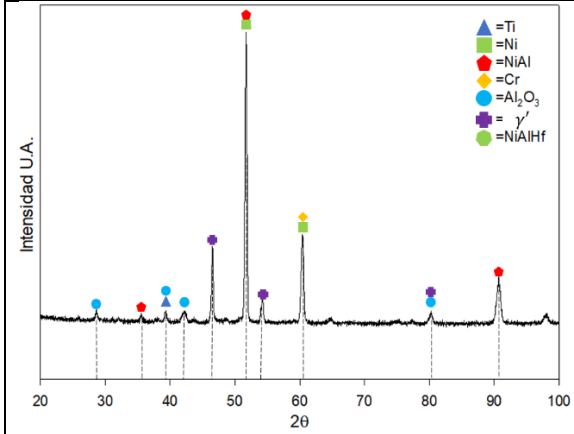


Figura A15. Difractograma de muestra recubierta con 1% Hf como elemento dopante a 850°C por 3h

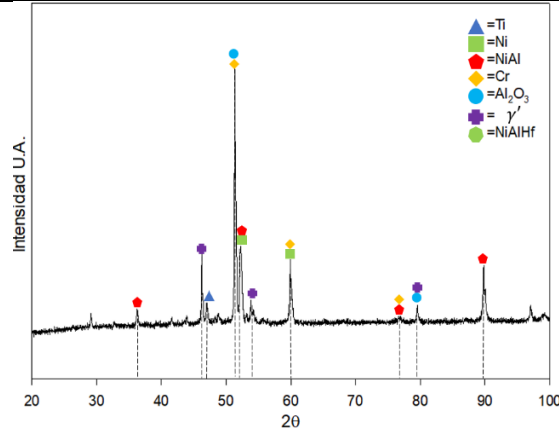


Figura A16. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Hf como elemento dopante a 850°C por 1h

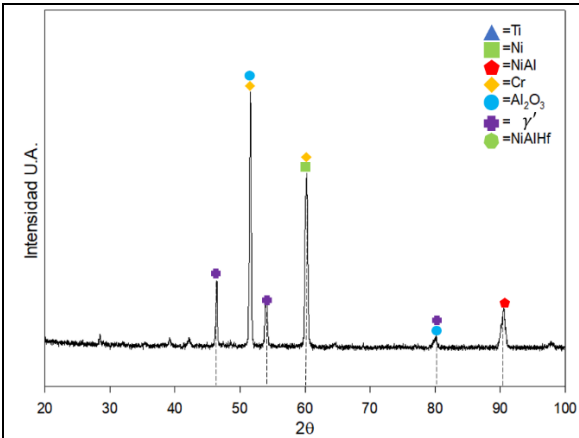


Figura A17. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Hf como elemento dopante a 850°C por 2h

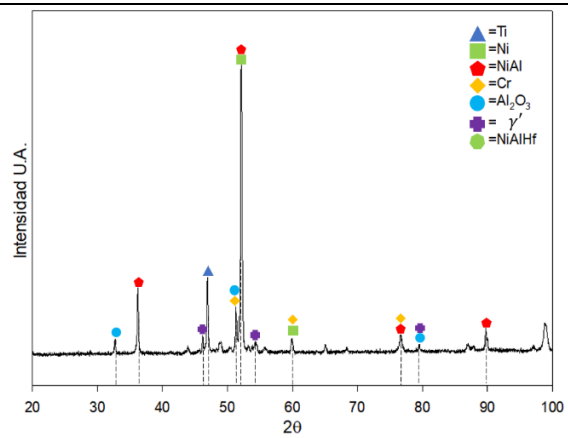


Figura A18. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Hf como elemento dopante a 850°C por 3h

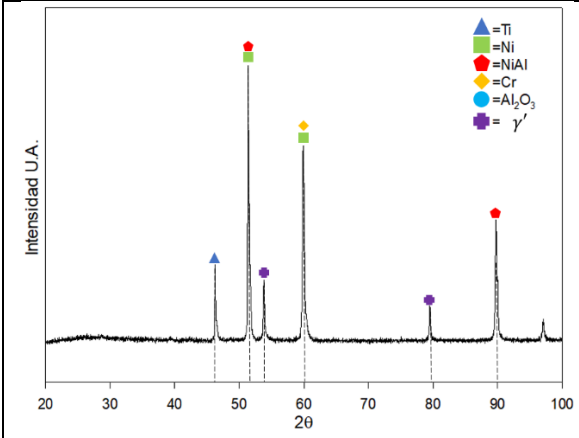


Figura A19. Difractograma de muestra recubierta con 1% Y como elemento dopante a 750°C por 1h

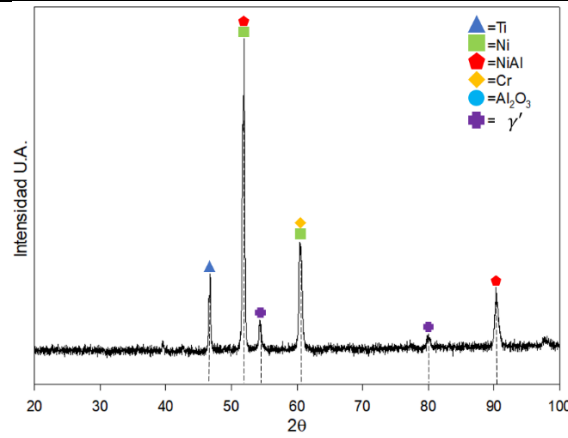


Figura A20. Difractograma de muestra recubierta con 1% Y como elemento dopante a 750°C por 2h

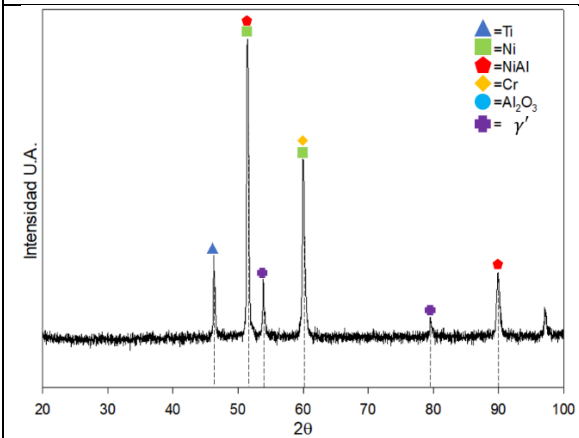


Figura A21. Difractograma de muestra recubierta con 1% Y como elemento dopante a 750°C por 3h

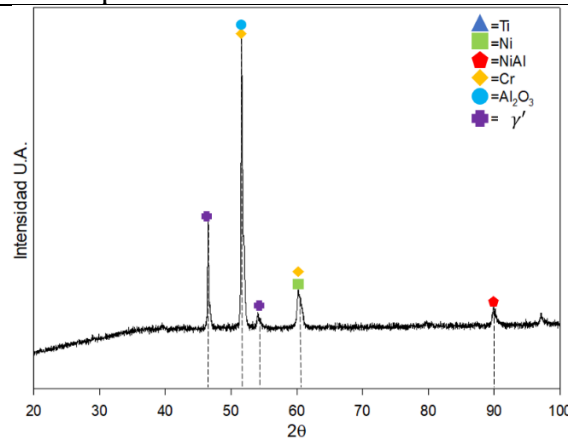


Figura A22. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Y como elemento dopante a 750°C por 1h

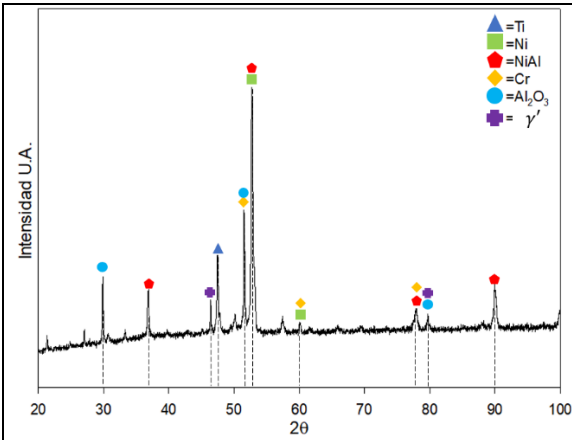


Figura A23. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Y como elemento dopante a 750°C por 2h

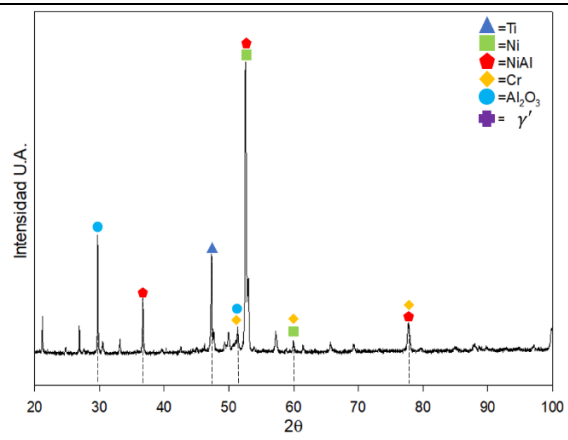


Figura A24. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Y como elemento dopante a 750°C por 3h

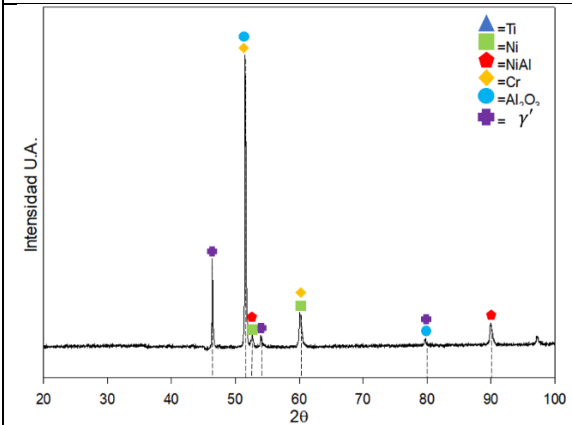


Figura A25. Difractograma de muestra recubierta con 1% Y como elemento dopante a 850°C por 1h

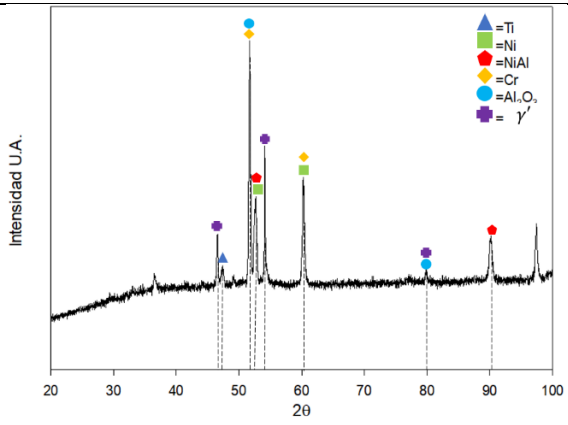


Figura A26. Difractograma de muestra recubierta con 1% Y como elemento dopante a 850°C por 2h

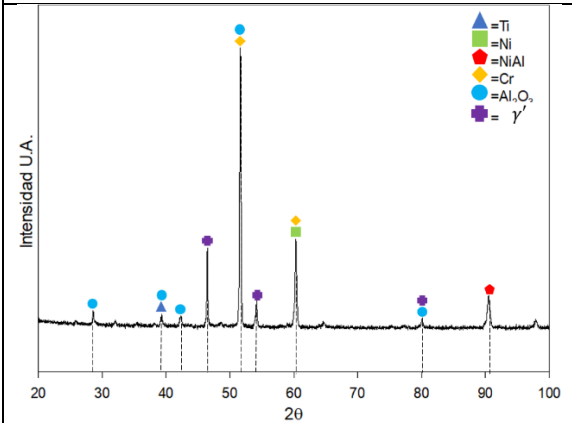


Figura A27. Difractograma de muestra recubierta con 1% Y como elemento dopante a 850°C por 3h

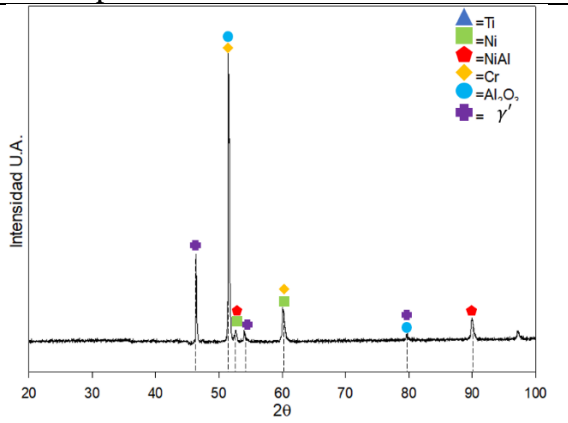


Figura A28. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Y como elemento dopante a 850°C por 1h

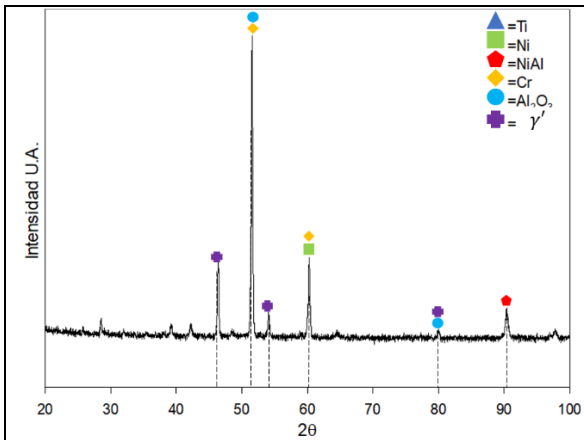


Figura A29. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Y como elemento dopante a 850°C por 2h

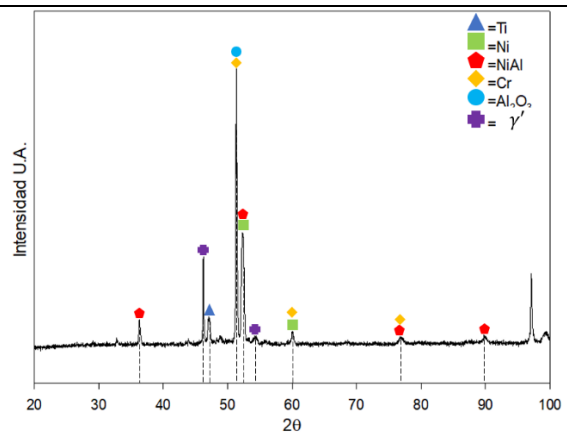


Figura A30. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% Y como elemento dopante a 850°C por 3h

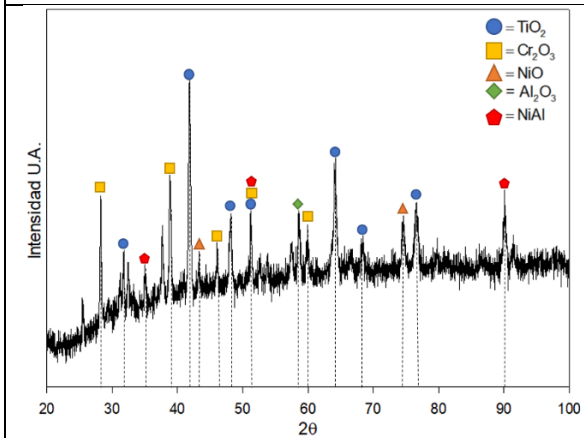


Figura A31. Difractograma de muestra recubierta con sin elementos dopantes a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 5h

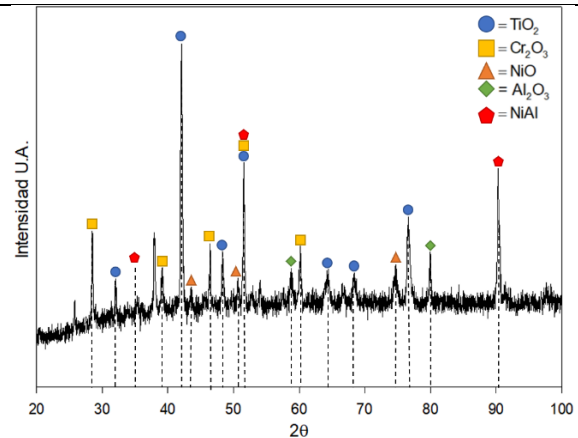


Figura A32. Difractograma de muestra recubierta con sin elementos dopantes a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 15h

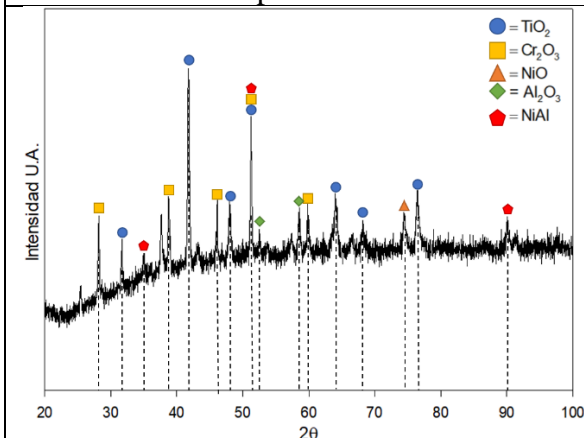


Figura A33. Difractograma de muestra recubierta con sin elementos dopantes a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 25h

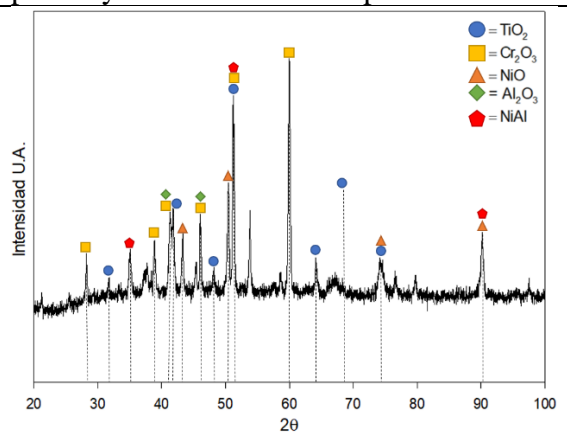


Figura A34. Difractograma de muestra recubierta con 1% de Hf como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 5h

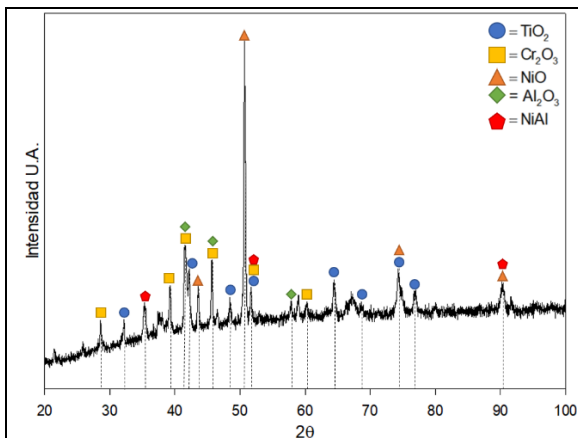


Figura A35. Difractograma de muestra recubierta con 1% de Hf como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 15h

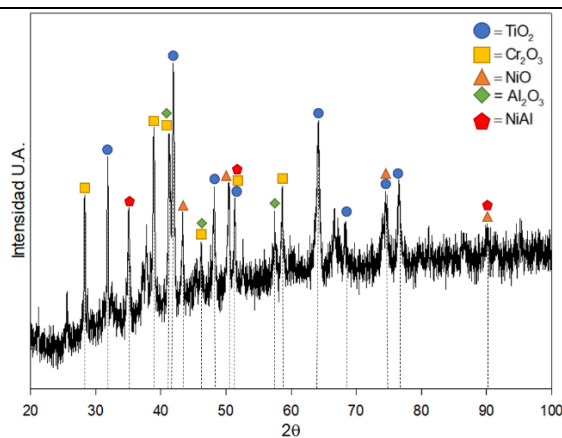


Figura A36. Difractograma de muestra recubierta con 1% de Hf como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 25h

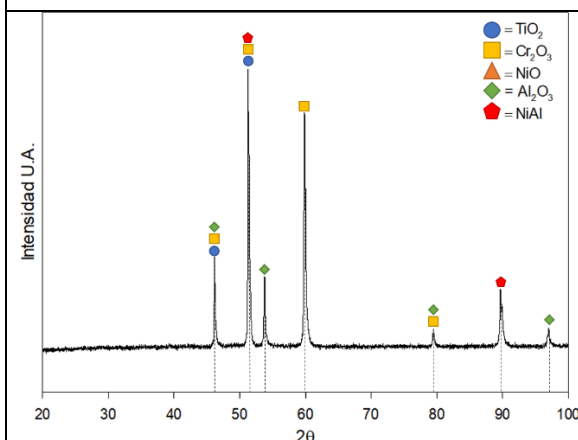


Figura A37. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% de Hf como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 5h

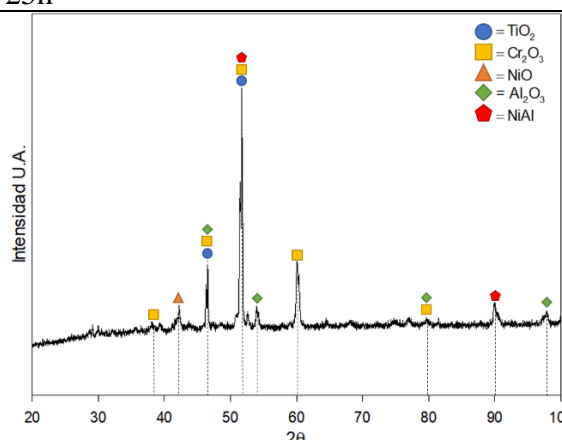


Figura A38. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% de Hf como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 15h

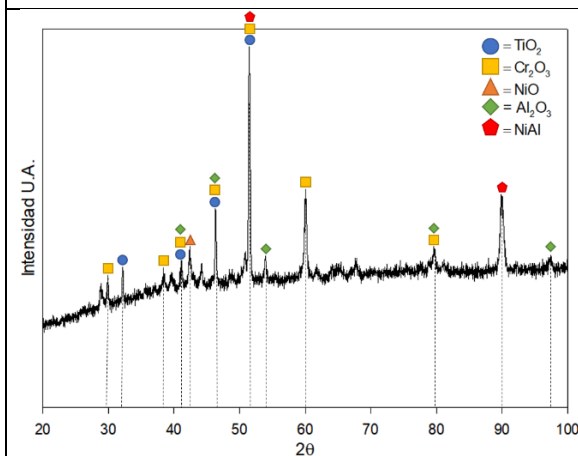


Figura A39. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% de Hf como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 25h

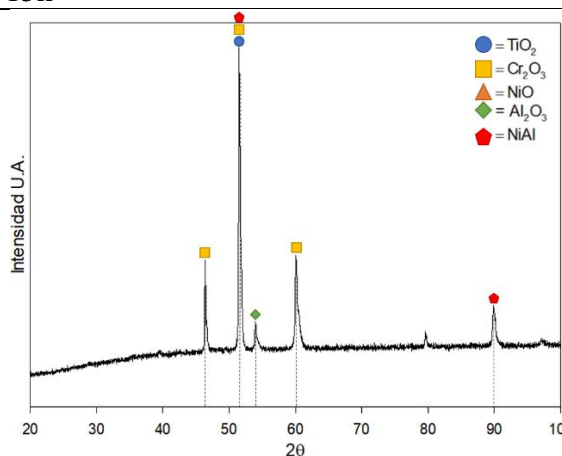


Figura A40. Difractograma de muestra recubierta con 1% de Y como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 5h

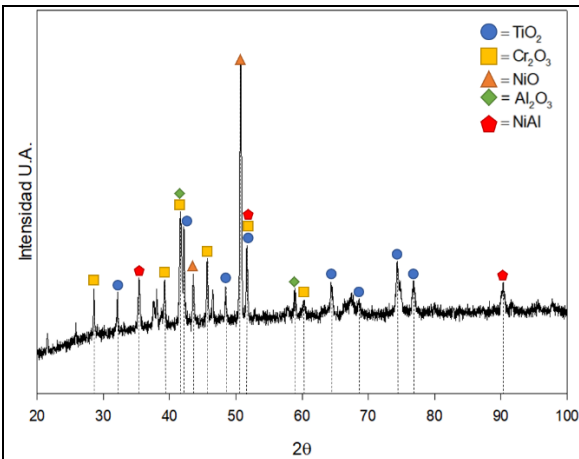


Figura A41. Difractograma de muestra recubierta con 1% de Y como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 15h

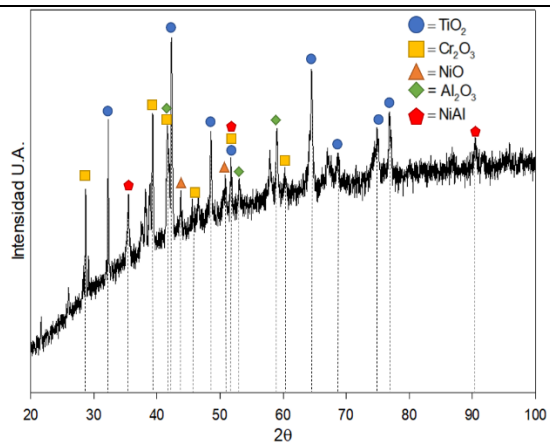


Figura A42. Difractograma de muestra recubierta con 1% de Y como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 25h

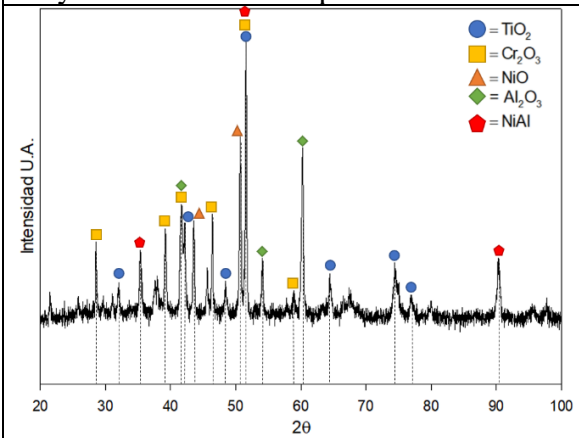


Figura A43. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% de Y como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 5h

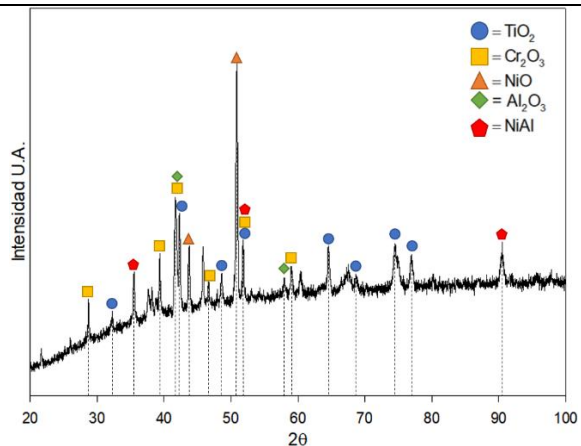


Figura A44. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% de Y como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 15h

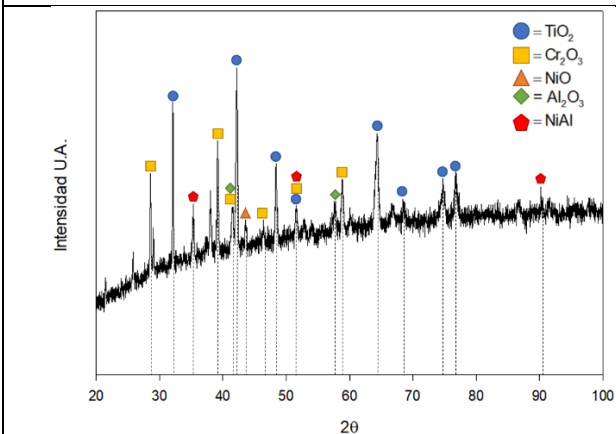


Figura A45. Difractograma de muestra recubierta con 0.3% de Y como elemento dopante a 750°C por 2h y oxidada a 1000°C por 15h