



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD QUERÉTARO

Estudio las propiedades estructurales, morfológicas y químicas de  
recubrimientos de enlace B2-(Ni,Pt)Al y su transformación a la fase  
L1<sub>0</sub>-(Ni,Pt)Al

Tesis que presenta

Ing. Luis Alberto Cáceres Díaz

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directores de Tesis:

Dr. Juan Muñoz Saldaña

Dr. Raymundo Gerardo Arróyave Quintero

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre de 2011



Case No. CO 00174  
App No. CO-189-SS1  
Date: 05-08-2017  
Folio: 100

IO: 199-118-2001

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer

*A Dios*

Por permitirme llegar hasta esta etapa de la vida y soportarme en cada momento sin importar mi respuesta.

*A mis padres Luis y Marlén*

Quienes me han apoyado y aconsejado en cada decisión que tomo.

*A mis hermanos Jairo y Andrés*

por sus palabras de aliento para motivarme a continuar en este camino.

*A mis asesores de tesis Juan Muñoz y Raymundo Arroyave*

Por el apoyo brindado para llevar a cabo este trabajo.

*A mi amigo y compañero Juan Alvarado*

Por las extensas discusiones que permitieron corregir errores y mejorar el trabajo que hoy se presenta.

*A los amigos y compañeros John García, Haideé Ruiz, Alma Mora, Camilo García, Andrés Garay, Navdeep Singh, Saurab bajaj, Thien Duong y Anjana Talapatra*

Quienes con su apoyo en el laboratorio y críticas contribuyeron para que este trabajo se concluyera de manera satisfactoria.

*A los técnicos Agustín Galindo, Eleazar Urbina y Martín Hernández*

por la disposición que tuvieron para explicarme el manejo de los equipos y permitirme el acceso a los mismos.

*Y finalmente doy los agradecimientos especiales al CONACYT*

Por el apoyo económico brindado a través de la beca para desarrollar mis estudios de maestría.

# Índice general

<b>1. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
2.1. Sistemas TBC . . . . .	4
2.1.1. Sustrato . . . . .	6
2.1.2. Recubrimiento unión . . . . .	6
2.1.3. Proceso de fabricación de un sistema TBC . . . . .	7
2.1.4. Mecanismos de falla en los sistemas TBC . . . . .	8
2.2. Justificación . . . . .	9
2.3. Hipótesis . . . . .	11
2.4. Planteamiento del problema . . . . .	11
2.5. Objetivo General . . . . .	12
2.5.1. Objetivos Específicos . . . . .	12
<b>3. MARCO TEORICO</b>	<b>14</b>
3.1. Teoría de defectos . . . . .	14

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	IV
3.2. Intermetálicos . . . . .	15
3.2.1. Sistema NiAl . . . . .	15
3.3. Transformación orden-desorden . . . . .	16
3.4. Transformación martensítica . . . . .	17
3.5. Cálculos de primeros principios y aproximación termodinámica . . . . .	19
3.5.1. Cálculos de primeros principios . . . . .	19
3.5.2. Cálculos de diagramas de fase (CALPHAD) . . . . .	21
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>24</b>
4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS . . . . .	24
4.2. OXIDACION ISOTERMICA . . . . .	25
4.2.1. Determinación de las condiciones de transformación martensítica	25
4.2.2. Estudio de la evolución de las propiedades físicas y químicas del sistema B2(Ni,Pt)Al . . . . .	26
4.3. CARACTERIZACION . . . . .	27
4.3.1. Microestructural . . . . .	27
4.3.2. Estructural . . . . .	27
4.3.3. Química . . . . .	28
4.4. Parámetros de convergencia y aproximaciones utilizadas en los cálculos y las simulaciones . . . . .	29
4.4.1. Cálculos de primeros principios . . . . .	29

<b>5. RESULTADOS</b>	<b>32</b>
5.1. Determinación de las condiciones de transformación martensítica.	32
5.1.1. Caracterización de las muestras “sin tratamiento térmico”	33
5.1.2. Tratamientos isotérmicos.	37
5.1.3. Envejecimiento de muestras en condiciones de transformación martensítica.	40
5.2. Estudio de la evolución de las propiedades físicas y químicas del sistema $B2 - (Ni, Pt)Al$ : Experimentos y simulación.	52
5.2.1. Tratamientos isotérmicos y caracterización.	52
5.2.2. Muestra sin tratamiento térmico.	53
5.2.3. Oxidación a $1100^{\circ}C$ .	55
5.2.4. Estudio de propiedades estructurales y mecánicas y aproximación a los diagramas de fase mediante cálculos teóricos y simulación.	63
5.2.5. Estudio de la estructura cristalina.	64
<b>6. CONCLUSIONES</b>	<b>79</b>
6.1. TRABAJO FUTURO	80

# Índice de figuras

2.1. Componentes del sistema TBC $[Alv10]$ . . . . .	5
2.2. Morfología de una superaleación base níquel. Fase $\gamma-\gamma'$ $[Alv10]$ . . . . .	6
2.3. Proceso de electroplatinizado para producir el recubrimiento unión . . . . .	8
2.4. Mecanismos de falla intrínsecos en un sistema TBC $[Eva01]$ . . . . .	9
3.1. Estructura B2-NiAl . . . . .	16
3.2. Transformación martensítica B2-NiAl (derecha) $\rightarrow$ L1 <sub>0</sub> - NiAl(Izquierda)	18
3.3. (a) Deformación de la transformación $^{[Che03a]}$ y (b) Temperatura de transformación vs composición $[Tol09]$ . . . . .	19
4.1. (a) Cortes realizados a las muestras y (b) Probetas . . . . .	25
4.2. Procedimiento de oxidación y evaluación de las condiciones de transformación	26
5.1. Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento unión comercial B2(Ni,Pt)Al .	33
5.2. Micrografía de SEM de la superficie de la muestra sin tratamiento térmico. . . .	35
5.3. (a) Relación inversa Pt-Ni para granos claros y granos oscuros y (b) Estructura cristalina B2-(Ni,Pt)Al . . . . .	36

5.4. Micrografía de EBSD para muestra sin tratamiento térmico . . . . .	36
5.5. Patrón XRD de muestra oxidada por 20 horas a $1100^{\circ}C$ en $0.2\text{atm } O_2$ . . . . .	38
5.6. Evolución estructural de la fase B2 como función del tiempo de oxidación. . . . .	39
5.7. Patrón DRX de muestras en condiciones de transformación martensítica. . . . .	41
5.8. (a) Contribución de fases B2 y $L1_0$ al difractograma y (b) Fracción de fase $L1_0$ respecto de B2 (110) en función del tiempo de oxidación. . . . .	43
5.9. (a) Composición química en la superficie del recubrimiento unión y (b) Diferencia de composición entre granos claros y oscuros como función del tiempo de oxidación. . . . .	44
5.10. composición química vs tiempo de oxidación para un sistema comercial $\beta - (Ni, Pt)Al$ . . . . .	45
5.11. (a) Diagrama ternario Ni-Al-Pt a $1100^{\circ}C/1050^{\circ}C$ y (b) Camino de difusión a $1100^{\circ}C$ entre las fases B2 y $L1_0$ . . . . .	48
5.12. Micrografía SEM de muestra oxidada por 35 horas a $1100^{\circ}C$ en atmosfera de aire. . . . .	50
5.13. Micrografía SEM de muestra oxidada por 75 horas a $1100^{\circ}C$ en atmósfera de aire. . . . .	51
5.14. Perfil de composición para las primeras etapas de la oxidación a $1200^{\circ}C$ . . . . .	53
5.15. Patrón de XRD de la muestras sistema B2-(Ni,Pt)Al sin tratamiento térmico. . . . .	54
5.16. Micrografía SEM de muestra sin tratamiento térmico. . . . .	55
5.17. Patrón de XRD de muestras en fase B2 oxidadas a $1100^{\circ}C$ . . . . .	56
5.18. Parámetro de red, factor de ordenamiento de largo alcance y contenido de Aluminio como función del tiempo. . . . .	57
5.19. Patrones HTXRD de recubrimiento unión NiPtAl . . . . .	59
5.20. Composición química del recubrimiento unión para cada proceso de oxidación . . . . .	60



## ÍNDICE DE FIGURAS

5.21. (a) Composición química en el diagrama ternario NiAlPt y (b) Recorrido de difusión en la fase B2(Ni,Pt)Al. . . . .	62
5.22. Imagen de SEM de la muestra oxidada a 110 minutos por 1100°C. . . . .	63
5.23. Estructura cristalina B2-(Ni,Pt)Al . . . . .	65
5.24. Optimización del parámetro de red para sistema B2 (Ni,Pt,Co)(Al,Cr,Ni). . . . .	65
5.25. Parámetros de red como función del tiempo de oxidación y de la concentración de níquel. . . . .	66
5.26. Módulo de volumen y constante de corte en función de la composición. . . . .	68
5.27. Constante de corte $C'$ y contenido de aluminio en función del tiempo de oxidación. . . . .	71
5.28. Cálculos de energía para deformación tetragonal para los sistemas cristalinos B2 NiAl, NiPt y AlPt. . . . .	74
5.29. Diagrama de fase binario NiPt reproducido de la literatura [Xia09]. . . . .	75
5.30. Diagrama de fase binario AlPt reproducido de la literatura [Kai00] . . . . .	76
5.31. Diagrama de fase binario NiAl reproducido de la literatura [Xia09] . . . . .	77
5.32. Diagrama de fase binario NiAlPt reproducido de la literatura [Xia09] . . . . .	78

**RESUMEN**

Los intermetálicos B2-(Ni,Pt)Al son ampliamente utilizados en la industria aeronáutica como recubrimientos de enlace de sistemas barreras térmicas para ayudar a incrementar la eficiencia de las turbinas de gas y el tiempo de vida de sus componentes. Estos recubrimientos sirven de enlace entre capas metálicas y cerámicas a través de la formación de óxidos crecidos térmicamente (TGO) mediante fenómenos interdifusivos. En consecuencia, la composición de la fase B2 puede alcanzar condiciones de transformación martensítica a la fase L1<sub>0</sub>. Esta transformación es detrimental a las condiciones de operación de los recubrimientos barreras térmicas. En este trabajo se estudian las propiedades microestructurales, estructurales y químicas de recubrimientos de enlace de B2-(Ni,Pt)Al y su relación con la transformación martensítica B2-L1<sub>0</sub>. Los tratamientos térmicos se realizaron a 1100°C en atmósfera de aire. Este estudio encontró que para los parámetros de oxidación utilizados, el tiempo requerido para obtener las muestras en condiciones de transformación martensítica es de 15 horas aproximadamente. Adicionalmente, oxidaciones en el rango de tiempo de 15 a 75 horas demostraron que el óxido de aluminio crecido en la superficie de las muestras, como producto del tratamiento térmico, funciona como una barrera contra la oxidación y por ende proporciona estabilidad química y estructural. Por otra parte, se estudió la microestructura y la estabilidad estructural de la fase B2-(Ni,Pt)Al para un recubrimiento de enlace comercial como función de su composición química. En este caso se utilizaron técnicas experimentales y aproximaciones teóricas para entender la evolución de la estructura cristalina y las propiedades mecánicas de la fase B2-(Ni,Pt)Al. El estudio de la evolución de la fase B2-(Ni,Pt)Al se llevó a cabo acelerando la oxidación de las muestras con la remoción del TGO tras cada tratamiento térmico. Esta metodología de oxidación permitió generar cambios de composición en la muestra, que involucraron desplazamientos en el diagrama ternario Ni-Al-Pt desde la zona cuasi-estequiométrica hasta la región rica en níquel de la fase B2-(Ni,Pt)Al. Los resultados mostraron que la disminución del parámetro de red y del factor de ordenamiento de largo alcance de la fase B2-(Ni,Pt)Al están fuertemente ligados a la pérdida de aluminio en el recubrimiento, producto del tratamiento térmico. Los cálculos teóricos del parámetro de red como función de la composición química presentaron buena correlación con los resultados experimentales. La disminución de la constante de corte tetragonal calculada por primeros principios sugiere que la fase B2-(Ni,Pt)Al se desestabiliza cuando dis-

minuye la concentración de aluminio y por ende se favorece la transformación martensítica. De manera adicional se hizo una aproximación termodinámica al sistema ternario Ni-Al-Pt basados en resultados reportados en la literatura, empleando la metodología CALPHAD. Así pues, se reprodujeron los diagramas de fase NiAl, NiPt, AlPt y NiAlPt a partir de las bases de datos reportadas.

**ABSTRACT**

B2-(Ni,Pt)Al intermetallics are widely used in aircraft industry as bond coats in thermal barrier systems, in order to increase the efficiency of the gas turbines and the life time of their components. These coatings work as a bonding between metallic and ceramic layers through the formation of a thermally grown oxide (TGO), by an interdiffusive phenomena. In consequence, the composition of the B2 phase reaches martensitic transformation conditions into the  $L1_0$  phase. This transformation is detrimental to the operation conditions of the thermal barrier coatings. In this work, microstructural, structural and chemical properties of B2-(Ni,Pt)Al bond coats and their relation with the martensitic transformation B2-L10 are studied. The thermal treatments were performed at 1100°C in air atmosphere. This study found that under the used oxidation conditions, the required time to obtain the samples in martensitic transformation conditions is about 15 hours. Additionally, oxidation processes carried out in the range of 15 to 75 hours showed that the alumina scale grown over the surface of the samples as a result of the thermal treatment, act as a strong barrier against oxidation and therefore provide chemical and structural stability. Furthermore, the microstructure and structural stability of the B2-(Ni,Pt)Al phase belonging to a commercial bond coat as a function of its chemical composition were studied here. In this case, we used experimental techniques and theoretical approaches to understand the crystalline structure and mechanical properties of the B2-(Ni,Pt)Al phase. The study of the B2-(Ni,Pt)Al phase evolution was carried out by accelerating the oxidation of the samples through the removal of the TGO after each thermal treatment. This oxidation method allowed to promote composition changes in the sample, which involved a displacement in the Ni-Al-Pt ternary diagram from quasi-stoichiometric to the nickel rich region of the B2-(Ni,Pt)Al phase. The results showed that the decreasing in the lattice parameter and long range ordering factor of the B2 phase are strongly dependent with the aluminum depletion in the coating, as a result of the thermal treatment. The theoretical calculations of the lattice parameter as a function of the chemical composition showed good correlations with experimental results. The decreasing of the first principles calculated tetragonal shear constant suggests that B2-(Ni,Pt)Al becomes unstable when aluminum-content decreases and therefore the martensitic transformation is favored. Additionally, a thermodynamic approximation to the Ni-Al-Pt ternary system was done having into account the results reported in the literature and employing

the CALPHAD methodology. Binary NiAl, NiPt and AlPt and ternary NiAlPt phase diagrams were reproduced from already reported databases.

# Capítulo 1

## INTRODUCCION

Los sistemas recubrimientos barreras térmicas (TBC's) son ampliamente utilizados en la industria aeronáutica principalmente en los álabes de la sección de alta temperatura de las turbinas de gas, con el fin de incrementar la eficiencia y prolongar el tiempo de vida de las mismas. Estos TBC's se componen generalmente de una superaleación base níquel (SA), que sirve como sustrato para las demás capas, soporta la carga estructural y presenta alta resistencia a la fluencia, durante la exposición del sistema a condiciones extremas de presión y temperatura, como es el caso de las condiciones normales de operación de las turbinas. Sobre la SA es depositado un recubrimiento de enlace (BC), que permite unir componentes metálicos y cerámicos mediante la generación de un óxido crecido térmicamente (TGO). El sistema se complementa con un recubrimiento cerámico superior (TC) que protege al sistema contra altas temperaturas <sup>[Eva01]</sup>. El BC tipo B2-(Ni,Pt)Al empleado en este trabajo tiene la capacidad de proveer el aluminio necesario para generar sobre la superficie de la muestra el TGO y así mejorar la adherencia del TC <sup>[Bos07]</sup>. Los mecanismos de falla de los sistemas TBC han sido clasificados como extrínsecos e intrínsecos <sup>[Eva01]</sup>. Los mecanismos de falla intrínsecos de los sistemas TBC están relacionados con la tasa de crecimiento, porosidad y adherencia del óxido, por lo que el fenómeno de oxidación del BC juega un papel muy importante en el desempeño y la conservación de los componentes de las turbinas <sup>[Gle04]</sup>. La exposición del sistema a alta temperatura produce interdifusión principalmente desde la SA hacia el BC y desde el BC hacia la intercara BC-TGO, lo cual genera

cambios en la composición química, estructura y microestructura que se ven reflejados en las propiedades mecánicas y mecanismos de difusión que favorecen el fallo en los sistemas TBC. Un fenómeno asociado a la composición química es la transformación martensítica  $B2 \rightarrow L1_0$ , la cual ha sido propuesta como una contribución a la falla por el incremento de rugosidad en la intercara BC-TGO (“*rumpling*”) [Che03a], debido a que involucra un cambio en volumen que induce tensiones en esta. En trabajos anteriores se propuso que los tratamientos de pre-oxidación realizados antes de depositar el recubrimiento superior podrían minimizar las contribuciones a los fallos en los sistemas TBC [Alv10]. Pruebas preliminares realizadas a 1200 °C por 4 horas en atmósfera de aire, mostraron que el sistema B2-(Ni,Pt)Al presenta transformación martensítica durante el enfriado hasta temperatura ambiente. Es importante resaltar que siendo la transformación martensítica un fenómeno reversible bajo tratamientos térmicos cíclicos (p.ej. operación de una turbina de gas), hace evidente la necesidad de desarrollar un estudio de las condiciones que generan esta transformación durante los tratamientos de preoxidación. Con base en lo anterior, este trabajo propone determinar las condiciones de transformación martensítica en el recubrimiento unión B2-(Ni,Pt)Al y estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades estructurales y químicas de muestras que están en condiciones de transformación martensítica. Adicionalmente se estudia la evolución de la estructura cristalina y la composición química de la fase B2-(Ni,Pt)Al, como función del tratamiento térmico para las primeras etapas de oxidación. Esta parte del trabajo se llevó a cabo mediante técnicas experimentales (oxidación isotérmica y técnicas de caracterización estructural, microestructural y química) y aproximaciones teóricas (cálculos de estructura electrónica del sistema B2-(Ni,Pt)Al por primeros principios y aproximación termodinámica al sistema ternario utilizando la metodología CALPHAD). El presente trabajo se desarrolla en siete capítulos como se describe a continuación: En el capítulo dos se presenta una revisión de los recubrimientos barreras térmicas, la cual comprende el proceso de fabricación, la descripción de los componentes y los mecanismos de falla asociados a las condiciones de operación de la turbina. Adicionalmente se expone la justificación, hipótesis, planteamiento del problema y objetivos desarrollados para llevar a cabo este trabajo. El capítulo tres describe los fundamentos principales que ayudan a entender el sistema en estudio y los fenómenos observados como consecuencia de la oxidación. Dentro de los temas abordados están teoría de defectos, intermetálicos, transformaciones orden-desorden y

transformación martensítica. El capítulo cuatro explica la metodología desarrollada para llevar a cabo los objetivos de este proyecto. Se expone la técnica de preparación de las muestras, la caracterización estructural, microestructural y química para cada tratamiento térmico, así como los parámetros de medida y las ecuaciones utilizadas para determinar propiedades estructurales. En el capítulo cinco se presentan los resultados y análisis de la evolución estructural, microestructural y química como función del tratamiento térmico, para dos casos de estudio diferentes. En el primer caso se estudia el fenómeno de transformación martensítica y en el segundo la estabilidad estructural de la fase austenita conforme cambia la composición del recubrimiento, desde el punto de vista experimental y teórico. En el capítulo seis se presentan las conclusiones y perspectivas del presente trabajo y finalmente se muestra la bibliografía consultada.



# Capítulo 2

## ANTECEDENTES

El recubrimiento unión estudiado se aplica principalmente en los sistemas recubrimientos barreras térmicas (TBC's) que son utilizados en la industria aeronáutica. A continuación se describen las partes del sistema TBC, así como su fabricación y el papel que desempeña el recubrimiento unión. Estos sistemas están compuestos por un sustrato llamado superaleación, son un conjunto de capas metálicas que cumplen una función específica con el permitir a la turbina operar a condiciones de muy alta temperatura para mejorar su eficiencia e incrementar el tiempo de vida de sus componentes. Esta clase de recubrimientos son usados generalmente en las turbinas de avión y de generación de energía debido a su resistencia a la deformación a alta temperatura "creep", a la oxidación y corrosión a alta temperatura. A continuación se presenta una breve descripción de un sistema TBC refiriéndose a sus componentes individuales desde el sustrato hasta el recubrimiento superior.

### 2.1. Sistemas TBC

Un sistema TBC está compuesto por 2 componentes metálicos (sustrato y recubrimiento unión) y 2 cerámicos (óxido de aluminio y recubrimiento superior) que se disponen en forma vertical de acuerdo a su función, de tal manera que contribuyen al incremento de la eficiencia y el

alargamiento de la vida media de los componentes de las turbinas. En la figura 2.1 se muestra una micrografía típica de un sistema TBC [Alv10] en la que se aprecia la superaleación (Super-alloy; SA) que soporta la carga estructural, resiste la degradación térmica y sirve de sustrato para depositar el recubrimiento unión (bond coat; BC), el cual tiene la función de favorecer el crecimiento de un óxido de aluminio (Thermal Grown Oxide; TGO) sobre su superficie que actúa como un sello contra la difusión elemental y une el sistema metálico con el recubrimiento cerámico superior (top coat; TC). El TC aísla térmicamente todo el sistema permitiendo así que este pueda trabajar a temperaturas homólogas más altas de lo normal. La región conocida como zona de interdifusión (Interdiffusion zone; IDZ) se produce por el tratamiento térmico durante el depósito del recubrimiento unión sobre el sustrato y no se considera estrictamente como una parte del sistema TBC. Los componentes de interés del sistema TBC se describen en detalle en las siguientes secciones en este capítulo.

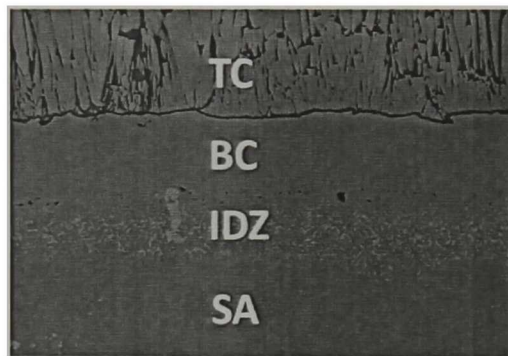


Figura 2.1: Componentes del sistema TBC [Alv10]

En el presente trabajo la zona de interés es el denominado recubrimiento unión, que tiene estequiometría tipo aluminuro de níquel modificado con platino (Ni,Pt)Al, del cual se estudiarán los fenómenos asociados a la transformación estructural, microestructural y química durante la exposición a alta temperatura, y su relación con la transformación martensítica. A continuación se da una breve descripción del sustrato y del recubrimiento unión, dado que estos dos componentes determinan la mayor contribución de las propiedades estudiadas.

### 2.1.1. Sustrato

Generalmente es una superaleación base Níquel fabricada a partir de un monocristal y está compuesta por una solución sólida llamada Gamma y fase reforzante precipitada Gamma prima. La eficiencia de la turbina también se incrementa con una temperatura de entrada a la turbina (Inlet) mayor. La adición de Cr,Co,W y Mo compensan el hecho de agregar Re a la superaleación, dado que se forman menos precipitados TCP fases, las cuales deterioran las propiedades de la superaleación. La superaleación René N5 usada como sustrato en el presente trabajo, tiene una composición nominal de 6.2 %Al, 5.0 %W, 7.0 %Ta, 8.0 %Co, 2 %Mo, 3.0 %Re, 7.0 %Cr, 0.2 %Hf y Ni como balance (%Wt). En esta superaleación existen dos fases principales que tienen alta coherencia entre sí. Estas son la fase desordenada gamma que conforma la matriz de la superaleación y la fase ordenada gamma prima X3M, en la que el elemento X puede ser Ni, Co o Cr y el elemento M puede ser Al, Ta o Ti <sup>[Ree06]</sup>.

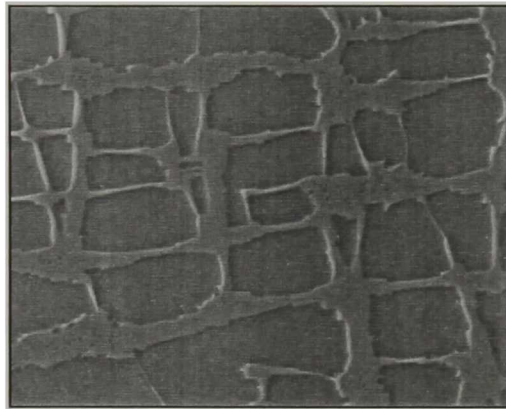


Figura 2.2: Morfología de una superaleación base níquel. Fase  $\gamma$ - $\gamma'$  <sup>[Alv10]</sup>

### 2.1.2. Recubrimiento unión

Está conformado por un material intermetálico conocido como aluminuro de níquel modificado con platino, el cual tiene estructura cristalina tipo CsCl, conformada por dos estructuras cúbicas simples interpenetradas. En el sistema binario el Al ocupa una subred y el níquel la otra, siendo

esta última ocupada a su vez por el Pt a manera de defecto sustitucional. Este sistema ha sido desarrollado principalmente para aplicaciones en recubrimientos de difusión en sistemas barreras térmicas, debido a su capacidad para producir óxido de aluminio <sup>[Gle04]</sup>. Este óxido tiene la capacidad de proteger contra la degradación térmica y servir como enlace entre el sistema metálico y el cerámico que se deposita en el superficie, como ha sido mencionado en el capítulo anterior. El papel del platino en el recubrimiento es aumentar la difusividad del aluminio para así disminuir la formación de agujeros por efecto Kirkendal (diferencia de velocidades de difusión entre aluminio y níquel) en el recubrimiento, y evitar formación de sulfuros que fragilizan la estructura y degradan el sistema <sup>[Bos07]</sup>.

### 2.1.3. Proceso de fabricación de un sistema TBC

El sustrato es erosionado por un método conocido como grid blasting con la intención de generar una superficie rugosa con buenas propiedades de adherencia sobre la cual es depositada una capa de platino de espesor  $10\mu\text{m}$  aproximadamente mediante la técnica de electroplatinizado utilizando el proceso Johnson Matthey <sup>[Alv10]</sup>, esta capa se coloca porque se ha encontrado que los recubrimientos unión (Ni,Pt)Al presentan una mayor resistencia a los tratamientos de fatiga térmica. En un inicio, el Pt se adicionó al sistema como una barrera para la difusión de Al desde el BC hacia el sustrato. Aunque la adición del Pt no redujo la difusión del Al, sí Pt tuvo un impacto significativo al alargar el tiempo de vida del recubrimiento TBC <sup>[Eva01]</sup>. Sin embargo, los mecanismos del reforzamiento no se encuentran bien entendidos y siguen bajo estudio <sup>[Eva01,Bos07]</sup>. Una vez que se tiene la capa de platino adherida a la superaleación, se somete a un tratamiento térmico que permita la difusión del Pt y Ni respectivamente, como se observa en la figura 2.3. Finalmente la última etapa de fabricación del BC se hace por la técnica de deposición química en fase vapor químico (Chemical Vapor Deposition CVD). Así se obtiene un BC de fase B2-(Ni,Pt)Al.

El último paso es el tratamiento térmico mediante el cual se homogeniza el sistema dando lugar a una zona de interdifusión entre superaleación y BC, con buena adherencia. El recubrimiento unión juega un papel muy importante en las multicapas que conforman el TBC debido a la

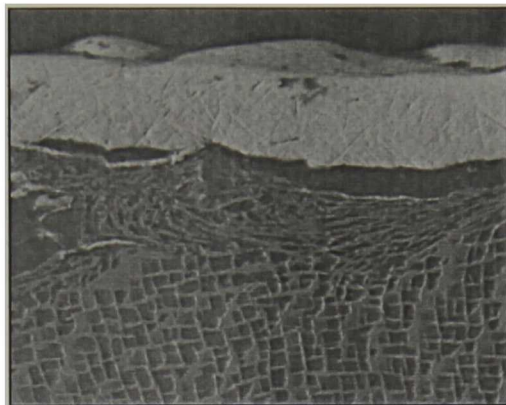


Figura 2.3: Proceso de electroplatinado para producir el recubrimiento unión

influencia que tienen sus propiedades químicas y estructurales sobre la durabilidad y desempeño del sistema. Recordando que el TGO crece entre el BC y el TC, se tienen dos intercaras cruciales en las cuales se presentan varios tipos de fallas con múltiples causas.

#### 2.1.4. Mecanismos de falla en los sistemas TBC

Existen reportados dos tipos de mecanismos de falla en los sistemas TBC y son extrínsecos e intrínsecos. Los extrínsecos son causados generalmente por agentes externos como la humedad, contaminantes, objetos que impactan la superficie del recubrimiento cerámico, etc. En esta tesis el fenómeno de degradación estudiado en el recubrimiento unión puede estar relacionado con un mecanismo de falla intrínseco. Algunos de dichos mecanismos presentes en las intercaras mencionadas se muestran esquematizados en la figura 2.4, entre los que se encuentran: 1) los denominados rumpling y ratcheting que propician la aparición de microgrietas que detonan en el incremento de la rugosidad en la intercara TC/TGO como resultado de los diferentes coeficientes de expansión térmica en los recubrimientos metálicos y cerámicos (Figura 2.4a), 2): La delaminación de borde producida en la intercara BC/TGO como resultado de la falta de adherencia entre el óxido formado y el recubrimiento metálico (figura 2.4b) y 3) la formación de huecos como resultado de los procesos de difusión presentes en el sistema (figura 2.4c)

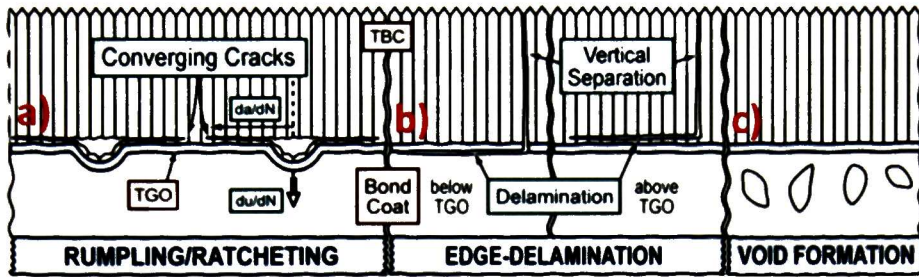


Figura 2.4: Mecanismos de falla intrínsecos en un sistema TBC [Eva01]

Las fallas mencionadas se producen en los sistemas TBC debido a tiempos prolongados de exposición a alta temperatura bajo procesos isotérmicos y/o cíclicos, imperfecciones en el TGO debido al proceso de oxidación mediante el cual este se forma sobre el BC, difusión de Al desde la SA hacia el BC y Ni desde el BC a través del TGO e impacto de partículas ajenas al sistema que generan zonas de densificación, en las cuales fácilmente se acumulan esfuerzos. En este trabajo se estudia la degradación estructural, química y microestructural del recubrimiento unión y su relación con la transformación martensítica, lo cual puede estar asociado al mecanismo de falla intrínseco número 2.

## 2.2. Justificación

Las condiciones de operación de las turbinas de gas en condiciones extremas (elevadas temperaturas bajo procesos isotérmicos y/o cíclicos, ambientes altamente oxidantes y corrosivos) son algunos de los factores que promueven los mecanismos de falla intrínsecos de los sistemas TBC. El deterioro de los componentes de las turbinas mediante estos mecanismos disminuye su eficiencia y tiempo de vida medio, por lo que es importante optimizar las propiedades físico-químicas, durabilidad y funciones de cada una de sus partes para así evitar dichos problemas. En el caso del recubrimiento unión, la formación de la capa de alúmina en la intercara BC-TC y la estabilidad termodinámica dependen fuertemente de su composición, microestructura y la presencia de elementos ternarios (p.ej: Cr, Co, Mo, Ta, W, Re), del mismo modo que las propiedades mecánicas dependen de la estructura cristalina, ordenamiento atómico, entre otros [Gra97,Boz95].

Hasta el momento la comunidad científica ha hecho esfuerzos por entender los fenómenos termodinámicos, cinéticos y mecánicos de los sistemas ideales (Ni,Pt)Al bajo condiciones de alta temperatura, en función del tiempo, sin contar fenómenos de difusión de elementos provenientes de la superaleación. Sin embargo, este campo se considera aún desconocido por su nivel de complejidad. En este trabajo se estudia el fenómeno de transformación martensítica, el cual aún no ha sido completamente entendido. Este fenómeno ha sido propuesto por algunos autores como una de las posibles contribuciones al daño que sufren los TBC's por desprendimiento del óxido en la intercara BC-TC. Esto es porque el cambio de fase B2-(Ni,Pt)Al a L1<sub>0</sub>-(Ni,Pt)Al involucra un cambio en volumen de aproximadamente 2% y por consiguiente existe un efecto sobre la deformación en el sistema que puede estar relacionado con el fenómeno de rumpling en la intercara.

El estudio de esta transformación de fase displaciva en recubrimientos comerciales similares a los que se usan en esta tesis, se ha hecho sobre muestras que presentan falla después de extensos tratamientos térmicos isotérmicos y cíclicos extensos en el laboratorio y en operación en la turbina. Ninguno de los trabajos revisados en la literatura hacen un estudio detallado de muestras antes de su funcionamiento o durante los primeros estados de la oxidación, antes de que haya transformación de fase durante el enfriamiento [Tol09,Hou07]. Además muy pocos estudios se han desarrollado para identificar las condiciones necesarias para que la transformación ocurra ni tampoco teniendo en cuenta las primeras etapas de la oxidación. El conocimiento de los fenómenos que ocurren durante dichas etapas de oxidación puede ayudar en el entendimiento de la adherencia del óxido en la intercara y en las propiedades mecánicas, estructurales y cinéticas. Por otra parte, varios autores han estudiado mediante primeros principios, el comportamiento de las constantes elásticas y el módulo de volumen del sistema NiAl y NiAlX (X: Cr, Pt) en sistemas ternarios ideales, pero en la literatura no hay reportes de este tipo de estudios aplicados a sistemas comerciales como los que se estudian en esta tesis. En la primera parte de este trabajo se desarrolla el estudio sistemático encaminado a determinar las condiciones frontera de transformación martensítica y la evolución de la fase martensita como función del tratamiento térmico. Este estudio es importante porque permite entender el fenómeno de transformación martensítica desde sus primeras de formación, a través de la composición química, estructura

cristalina y microestructura. En la segunda parte se analiza la evolución de la fase B2 y se simula su estructura y propiedades elásticas como función de la composición química (tiempo de oxidación) y se relacionan estas propiedades con la transformación martensítica.

### 2.3. Hipótesis

En el marco de esta tesis se plantean dos hipótesis relacionadas con los fenómenos de oxidación de los recubrimientos enlace, sobre las cuales se desarrolla el trabajo.

- *La transformación martensítica en el recubrimiento de enlace (Ni,Pt)Al juega un papel determinante en la evolución de los mecanismos de falla intrínsecos en los sistemas de barreras térmicas.*
- *Las propiedades mecánicas del recubrimiento unión están fuertemente ligadas al proceso de oxidación*

El planteamiento del problema de investigación se hace con base a las anteriores hipótesis.

### 2.4. Planteamiento del problema

De acuerdo a lo mencionado anteriormente es importante conocer las fronteras de composición química que dan lugar a la transformación martensítica, así como identificar los efectos de los primeros momentos de oxidación sobre las propiedades mecánicas, estructurales, microestructurales y de composición química del recubrimiento unión. El problema a resolver en esta tesis se plantea bajo dos casos de estudio: 1) La determinación de las condiciones de transformación martensítica y el envejecimiento isotérmico de esta fase. 2) El estudio de las propiedades físicas y químicas de la fase B2 durante las primeras etapas de oxidación y la simulación de las propiedades estructurales y mecánicas mediante cálculos teóricos y su relación con la transformación martensítica. Para llevar a cabo el caso de estudio número 1 se oxidaron diferentes muestras



a 1100°C por periodos de 5 horas a una presión parcial de oxígeno de 0.2 atm. Tras cada medida se realizó la caracterización estructural, microestructural y química de la muestra para determinar el tiempo a partir del cual presentó fase martensita (Los detalles de cada proceso de oxidación y su respectiva caracterización se ilustran en la sección 4.2). El estudio número 2 se realizó oxidando una sola muestra en incrementos de 5 minutos con remoción de la capa de óxido después de cada tratamiento térmico y su respectiva caracterización, similar al caso anterior. Los cálculos teóricos se desarrollaron utilizando como valores de entrada al código las composiciones químicas y parámetro de red. Se realizó un estudio de los diagramas de fase del sistema NiAlPt con la intención de entender el problema de transformación martensítica desde el punto de vista termodinámico.

Para llevar a cabo esta propuesta de trabajo se dio cumplimiento a los siguientes objetivos:

## 2.5. Objetivo General

*Estudiar la evolución de la fase B2-(Ni,Pt)Al y la transformación martensítica como función del tratamiento térmico.*

### 2.5.1. Objetivos Específicos

- Encontrar las condiciones de transformación martensítica mediante tratamientos isotérmicos en función del tiempo.
- Caracterizar la microestructura, estructura cristalina y composición química del recubrimiento unión tras cada tratamiento térmico.
- Realizar tratamientos de envejecimiento isotérmico a las muestras en condiciones de transformación.

- Caracterizar las propiedades físicas y químicas de la fase martensita como función del envejecimiento.
- Estudiar la evolución de la fase B2-(Ni,Pt)Al como función del tiempo de oxidación.
- Caracterizar las propiedades de la fase B2-(Ni,Pt)Al para cada tratamiento térmico.
- Realizar cálculos de estructura electrónica para el sistema B2-(Ni,Pt)Al para diferentes composiciones.
- Calcular las constantes elásticas de la fase austenita como función de la composición química.
- Realizar el estudio termodinámico del sistema NiAlPt

# Capítulo 3

## MARCO TEORICO

En este capítulo se presentan los fundamentos necesarios para entender los fenómenos asociados al comportamiento estructural, microestructural y químico del recubrimiento unión. Así como la descripción de las técnicas de caracterización empleadas.

### 3.1. Teoría de defectos

Los defectos son imperfecciones dentro del arreglo de átomos dentro de un cristal y generan cambios en las propiedades del material (p.ej: mecánicas). Los tres tipos de defectos que existen son de superficie, lineales y de punto. Los defectos de superficie son límites o planos que separan a un material en zonas con distinta orientación pero con misma estructura cristalina. Los defectos lineales llamados también dislocaciones son regiones donde algunos átomos se localizan fuera de su posición en el cristal. Estos se clasifican en dislocaciones de borde y de tornillo. El tercer tipo de defecto se presenta principalmente en los recubrimientos unión (intermetálicos). Los defectos de punto son discontinuidades dentro de la red pero a diferencia de las otras clases de defectos, sólo involucran la presencia de unos pocos átomos. Este tipo de defectos se puede crear por efectos de temperatura, inclusión de impurezas o elementos adicionales a la aleación y durante el procesamiento del material. Los defectos de punto se clasifican en: a) vacancias (ausencia de

un átomo en su sitio normal), b) defectos intersticiales (presencia de un átomo adicional en un lugar desocupado dentro de la red) y c) defectos sustitucionales (un átomo reemplaza a otro de diferente tipo). La presencia de defectos puntuales se refleja en cambios de sus propiedades mecánicas puesto que éstas son función de la composición y de la concentración de defectos [Boz95].

## 3.2. Intermetálicos

Los compuestos intermetálicos son aleaciones homogéneas caracterizadas por poseer una proporción bien definida y por presentar propiedades físicas y mecánicas únicas. Han sido ampliamente estudiados por sus posibles aplicaciones estructurales a alta temperatura debido a su alta resistencia al “*esfuerzo de sedencia*”, poca ductilidad a baja temperatura [Gra97], estabilidad térmica, buenas propiedades de creep baja densidad y resistencia a la oxidación debido a su alto contenido de aluminio. Entre los intermetálicos más comúnmente usados en recubrimientos se encuentran los aluminuros de níquel, y en especial las fases NiAl y Ni<sub>3</sub>Al por su alto punto de fusión (1911 K y 1658 K, respectivamente) y baja densidad ( $6\text{g/cm}^3$  y  $7.5\text{g/cm}^3$ ).

### 3.2.1. Sistema NiAl

Comparado con otros intermetálicos, el NiAl es considerado un buen candidato para aplicaciones estructurales a alta temperatura debido a su superior alta conductividad térmica, es estable en un rango de composición química ( 45%at a 59%at Ni) a 673 K y un rango de composición mucho más amplia a temperaturas elevadas [Che03a]. De la misma manera, presenta una excelente resistencia a la degradación ambiental a fenómenos de oxidación, corrosión y erosión. Esto último por su capacidad de formar una capa protectora, densa y adherente de  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  en un amplio rango de temperatura y presiones de oxígeno. El NiAl posee una estructura ordenada tipo CsCl (ver figura 3.1), donde un tipo de átomo se encuentra localizado en las esquinas de la celda y el otro se localiza en el centro de la celda.

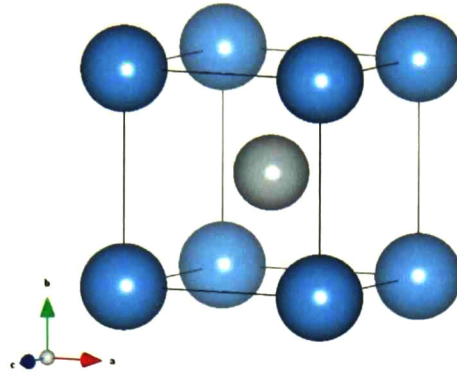


Figura 3.1: Estructura B2-NiAl

A medida que la composición se desvía de la estequiometría (mayor o menor del 50 % atómico de Al) se generan defectos constitucionales. Existen dos modos de estructuras de defectos dependiendo de su entalpía de formación conocidos como: a) estructura de defecto anti-estructura y b) estructura de defecto triple. Este último se presenta en el NiAl donde para el lado rico en Ni se tiene la presencia de anti-sitios; átomos de Ni ocupan sitios en la subred del Al que disminuyen el parámetro de red. Por el contrario, el lado rico en Al se caracteriza por vacancias en la subred del Ni que también que se reflejan en una disminución del parámetro de red <sup>[Boz95]</sup>.

### 3.3. Transformación orden-desorden

Se sabe que la fase B2-NiAl posee una estructura tipo superred ordenada, puesto que en la estructura cristalina los átomos de Ni están ubicados dentro de una subred y los átomos de Al se acomodan en otra subred. El ordenamiento mayor se presenta en la composición estequiométrica 50-50, donde el arreglo de átomos es periódico y se conserva la ubicación de los sitios en las subredes. A medida que este arreglo periódico se vuelve aleatorio se dice que la aleación presenta cierto grado de desordenamiento. El desordenamiento puede generarse por cambios en la composición química, por temperatura, inclusión de elementos ternarios, etc. Los factores de estructura para el NiAl determinan los planos que han de aparecer en el patrón de difracción de rayos X. El patrón típico de la superred mencionada presenta los planos fundamentales

correspondientes a los factores de estructura de la BCC. Cuando  $(h + k + l)$  es par existen líneas fundamentales que no cambian en intensidad si el NiAl es ordenado o no. Por el contrario cuando  $(h + k + l)$  es impar aparecen líneas de superred que aparecen sólo cuando la aleación tiene cierto grado de ordenamiento manifestándose en la intensidad de sus picos de difracción. La presencia de las líneas de difracción de los planos de superred se debe a que los átomos que conforman la base son diferentes y por consiguiente tienen diferente factor de dispersión atómica, lo que favorece una interferencia constructiva en el momento de la difracción para los planos de superred, obedeciendo a la naturaleza de una estructura B2 ordenada [Cul56]. El parámetro de permite medir el factor de ordenamiento de la estructura es denominado parámetro de orden de largo alcance ( $S$ ) y su cálculo se hace mediante la ecuación 2 capítulo 4.

### 3.4. Transformación martensítica

La transformación martensítica es una transformación de fase en estado sólido, displasiva y reversible; es decir, no involucra el cambio de fase de estado sólido a fase líquida, gaseosa o plasma, solamente involucra el movimiento de los átomos dentro de la estructura cristalina y no la difusión de estos que promuevan cambios en la estequiometría y puede revertirse en función de la temperatura. Cuando el sistema ternario (Ni,Pt)Al adquiere las condiciones de transformación, los átomos rotan y se acomodan en la nueva fase estable tetragonal centrada en las caras, martensita  $L1_0$  (Face Centered Tetragonal, FCT). En esta fase el átomo de Al se aloja en las caras y los de Ni o Pt en las esquinas nuevamente, marcándose así una diferencia importante entre las fases B2 y  $L1_0$ , la posición del Al y el parámetro de red (ver figura 3.2). El fenómeno de transformación martensítica es muy conocido para el sistema FeC; tiene las mismas características que se mencionaron en la sección anterior, excepto que en este caso el sistema cambia de una fase FCC austenita a la FCT Martensita [Smi06], existen también reportes de esta transformación en otros sistemas, como en las aleaciones de memoria de forma [Smi06][Che03a, Pot97, Zha03, Gly04] y en sistemas como Ni-Fe-Ga [Huo09], Fe-Mn-Si [Jia05], Ni-Ti-Nb [Xia06], y Fe-Mn [Sar09]. La transformación  $B2 \rightarrow L1_0$  también existe tanto en el sistema NiAl como en el (Ni,Pt)Al y ha sido verificada experimentalmente por varios autores [Che03a, Pot97, Zha03, Gle04].

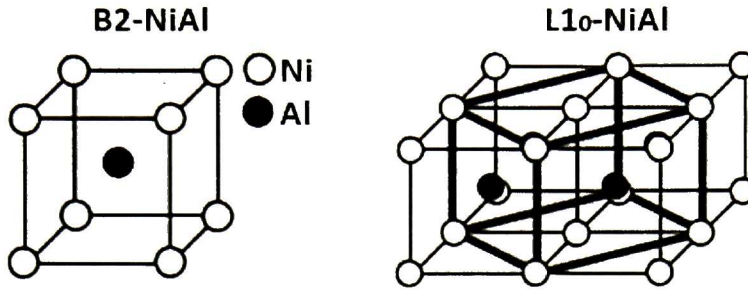


Figura 3.2: Transformación martensítica B2-NiAl (derecha)  $\rightarrow$  L1<sub>0</sub> - NiAl (Izquierda)

La fase martensita se puede observar una vez se cumplan determinadas condiciones como se menciona a continuación: Dado que inicialmente se tiene el BC en fase B2, I) se debe someter a altas temperaturas (por encima de 1100 °C) por un tiempo prolongado [Bos07], II) la concentración de Aluminio debe alcanzar un valor crítico (¡37 at %) [Zha03], y III) la fase B2 no debe ser estabilizada por la presencia de otros elementos como Cr, Mo, W, Ta y Ti.

La transformación martensítica ha sido propuesta como una de las posibles causas del “*rumpling*”, en los mecanismos de falla intrínsecos de los sistemas TBC, dado que puede afectar de manera significativa el coeficiente de expansión térmica y las fracciones volumétricas de las fases B2 y L1<sub>0</sub> [Che03a]. Debido a que durante el ciclo térmico se presenta cambio en el coeficiente de expansión térmica, se genera acumulación de esfuerzos que pueden dar lugar a nucleación de grietas y en delaminación entre las interfaces. La diferencia en volumen entre la fase B2 y la L1<sub>0</sub> representan un valor diferente de cero que va en detrimento de las propiedades mecánicas del sistema TBC durante cada ciclo. Otro parámetro importante que determina las propiedades del TBC es la deformación lineal causada por la transformación, la cual está definida como 1/3 de la fracción volumétrica [Che03a]. Experimentos realizados por Chen y colaboradores han mostrado un cambio en parámetros de red que generan fracciones volumétricas del 2%, y por consiguiente una deformación de 0.7% aproximadamente. El ciclo térmico genera un comportamiento histerético en la deformación en la estructura como se observa en la figura 3.3a. Se pueden apreciar diferencias grandes en la deformación para las fases B2 y L1<sub>0</sub>. Otro fenómeno que puede ser una de las causas de las fallas en el sistema TBC y que se presenta en función del tiempo de oxidación es el corrimiento de la temperatura de transformación martensítica

en función del tiempo de oxidación, se sabe que esto se da por pérdida de aluminio cuando se aumenta la temperatura de oxidación como se observa en la figura 3.2b.

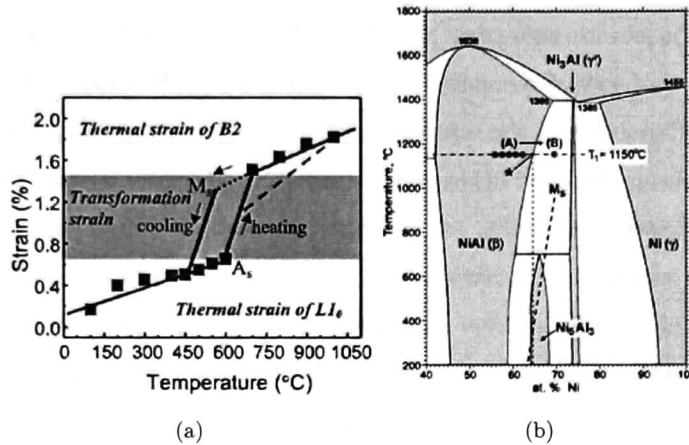


Figura 3.3: (a) Deformación de la transformación<sup>[Che03a]</sup> y (b) Temperatura de transformación vs composición <sup>[Tol09]</sup>

### 3.5. Cálculos de primeros principios y aproximación termodinámica

A continuación se explican los principios físicos y las aproximaciones realizadas en los cálculos para obtener la información de la estructura cristalina y la estabilidad termodinámica de la fase B2-(Ni,Pt)Al. Las propiedades estructurales es estudiaron desde el punto de vista atómico mediante la metodología de cálculos de primeros principios y la estabilidad termodinámica se estudió de mediante la metodología de cálculos de diagramas de fase (CALPHAD).

#### 3.5.1. Cálculos de primeros principios

Los cálculos de primeros principios permiten calcular las propiedades de los materiales con considerable precisión a partir de la solución de la ecuación de *schrodinger* asociada al Hamil-



toniano del sistema. Dicha solución consiste en encontrar la energía total mecanico-cuántica y minimizarla respecto de las coordenadas electrónicas y nucleares. Este problema se resuelve en ocasiones de manera ilustrativa para sistemas de pocos electrones, como es el caso del átomo de hidrógeno, pero cuando se pretenden estudiar sistemas multi-electrónicos, el número de grados de libertad aumenta y por ende la complejidad de las ecuaciones hace imposible encontrar la solución. Para resolver este problema se consideran algunas aproximaciones físicas que disminuyen el número de grados de libertad y favorecen la obtención de las energías de estado estable. La primera es la aproximación de *Born-Oppenheimer*, en la cual se aprovecha el hecho de que las masas de los electrones es mucho menor que la de los núcleos (neutrones + protones) y que la fuerza que actúa sobre las partículas es la misma. De esta manera los electrones tienen una velocidad mucho mayor que la del núcleo y responden de manera instantánea al movimiento de este, permitiendo reducir el problema de varios cuerpos (electrones y núcleo) a la solución de la dinámica de los electrones en un sistema de núcleos sin movimiento <sup>[Pay92]</sup>. Con esto, el Hamiltoniano del sistema  $H$  considera solamente las contribuciones de la energía cinética de los electrones  $\hat{T}_e(r_i)$ , la interacción electrón-electrón  $\hat{V}_{ee}(r_i)$  y la interacción electron-ion (núcleo)  $\hat{V}_{en}(r_i, R_I)$ . Así la ecuación de Schrodinger se convierte en

$$\hat{H}\psi = \left[ \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_i^N V_{ee}(r_i) + \sum_{i < j} V_{en}(r_i, R_I) \right] \psi = E\psi \quad (1)$$

Esto favorece de manera importante la solución del problema, pero aun resulta complicado debido al número extenso de ecuaciones. Se utiliza la aproximación conocida como teoría funcional de la densidad (*DFT*) desarrollada en 1964 después de que Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad electrónica de estado estable  $n_0(r_i)$  contiene exactamente la misma información que la función de onda de estado estable  $\psi_0(r_i)$  <sup>[Pay92]</sup>. Con esta aproximación se obtiene la densidad electrónica  $n(r)$  global de cada átomo, que es función solamente de tres variables (espaciales), en vez de calcular la función de onda  $\psi(r_i)$  para cada electrón con 3 grados de libertad (espaciales), así como se ilustra en la ecuación 2.

$$\psi_0(r_1, \dots, r_N) \Rightarrow n^0(r) \quad (2)$$

Los cálculos de estructura electrónica se realizan mediante un método iterativo que resuelve las ecuaciones no lineales conocidas como ecuaciones de *Kohn-Sham*. Estas ecuaciones resultan al introducir un potencial efectivo  $v_{efec}(r)$  (ecuación 3) en la ecuación de Schrödinger que permite tratar al sistema como un conjunto de electrones no interactuantes. El potencial efectivo contiene contribuciones de la interacción electrón-núcleo dentro de la aproximación de campo medio  $v_{en}(r)$ , la energía electrostática  $v_H(r)$  de una densidad de carga  $n(r)$ , conocida como potencial de Hartree y la contribución del potencial de correlación de intercambio  $v_{xc}(r)$ , la cual es la unión de la energía electrostática neta (diferencia entre la energía electrostática real  $\hat{V}_{ee}(r_i)$  y  $v_H(r)$ ) y la energía cinética.

$$v_{efec}(r) = v_{en}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (3)$$

El método iterativo, también conocido como método auto-consistente consiste en lo siguiente: Se propone una densidad de carga inicial con la que se calcula el potencial efectivo. Este es incluido en la ecuación de Schrödinger para obtener una función de onda asociada a una nueva densidad electrónica, de la cual se obtiene la densidad de carga y es utilizada de nuevo para obtener el potencial efectivo. Esta iteración se detiene cuando se cumplen condiciones de convergencia preestablecidas. Con la densidad obtenida se calcula energía total de estado estable.

### 3.5.2. Cálculos de diagramas de fase (CALPHAD)

Esta metodología está basada en la contribución de las energías libres de Gibbs y la representación de las propiedades termodinámicas de las fases individuales en equilibrio. La aproximación al sistema NiAlPt se realizó empleando el programa ThermoCalc, en el cual se emplean diferentes modelos termodinámicos que dependen del estado en que se encuentre cada fase <sup>[Ans97]</sup>. Para las fases que se encuentran en solución (p. ej. líquida, solución sólida FCC) se emplea el modelo de solución sustitucional, en el cual se considera que la energía libre de Gibbs es una contribución de las energías de Gibbs de los elementos  $i$  (en fase líquida o solución sólida según corresponda)  $\sum_i x_i^0 G_i$ , la energía debido a la entropía del sistema por el efecto de la temperatura  $RT \sum x_i \ln x_i$  y la energía de interacción de los elementos cuando se colocan en la

mezcla líquida, expresada mediante el modelo de Redlich-Kister  $x_{Ni}x_{Pt}L$ , como se muestra en la ecuación 4.

$$G_m = \sum_i x_i^0 G_i + RT \sum x_i \ln x_i + x_{Ni}x_{Pt}L \quad (4)$$

Donde  $L$  (5) es un parámetro de interacción entre los elementos  $i$  y  $j$  y se obtiene mediante la optimización de valores experimentales (composición, temperatura) y teóricos (entalpías de formación) para las fases en estado de equilibrio.

$$L = \sum_{i=0}^n (x_{Ni} - x_{Pt})^i L_{Ni,Pt}^i \quad (5)$$

La energía de los elementos puros es modelada como contribuciones de funciones polinomiales y logarítmicas que dependen de la temperatura. Esta energía es referida a la entalpía de cada elemento en estado estable a temperatura ambiente  $H_m^{SER}$ , debido a que no se pueden definir valores de energía libre de Gibbs absolutos. Los valores de energía evaluados para los elementos puros son tomados de la base de datos *SGTE* (Scientific Group Thermodata Europe) <sup>[Din91]</sup>. La energía de Gibbs de formación de los compuestos estequiométricos  $A_a B_b$  es referida a las energías de las fases de los elementos puros como se muestra en la ecuación (6).

$$G_m - H_m^{SER} = a + bT + cT \ln T + \sum d_i T^i \quad (6)$$

Y finalmente las fases ordenadas se expresan mediante el modelo de 2 y 4 subredes (ecuaciones 7 y 8 respectivamente)

$$(A, B)_a (A, B)_b \quad (7)$$

$$(A, B)_a (A, B)_b (A, B)_c (A, B)_d \quad (8)$$

Donde los subíndices representan las fracciones molares. La energía libre de Gibbs para estas fases ordenadas es expresada en términos de las contribuciones de la energía libre de Gibbs de las fases ordenadas en estado base  ${}^{ref}G_m$ , la energía que cuesta mezclar los componentes

suponiendo que no existe interacción entre ellos  $^{ideal}G_m$  y la energía de interacción una vez los componentes se han mezclado  $^{xs}G_m$ . Dado que algunos sistemas presentan transformaciones orden-desorden, se utiliza el modelo de contribución de energías de Gibbs  $G_m$  para las fases ordenadas y desordenadas, como se muestra en la ecuación (9).

$$G_m = G_m^{dis}(x_i) + \Delta G_m^{ord}(y_i^S) \quad (9)$$

Donde  $G_m^{dis}(x_i)$  es la energía de Gibbs molar de la fase desordenada y  $\Delta G_m^{ord}(y_i^S)$  es la energía molar de Gibbs del ordenamiento (Diferencia entre energías de las fases ordenada y desordenada). Adicional a la descripción de las fases con los modelos termodinámicos mencionados, se utiliza la regla de las fases de Gibbs para calcular los estados de equilibrio teniendo en cuenta las variables termodinámicas Presión  $P$ , Temperatura  $T$ , composición  $X$  y número de moles  $N$ , así como el número de fases.

# Capítulo 4

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento desarrollado para llevar a cabo la preparación, oxidación y caracterización de las muestras, así como los métodos de análisis para extraer la información de los resultados. También se da una descripción de los códigos y el programa empleado, los tipos de aproximaciones usadas en los cálculos, los parámetros que fueron optimizados y los métodos usados para obtener las variables que no fueron entregadas directamente de los cálculos.

### 4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras empleadas en este trabajo fueron proporcionadas por la compañía GE aviation mediante el desarrollo de un proyecto de investigación que está siendo llevado a cabo por el CINVESTAV. Las muestras fueron cilindros de 2.54 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor. Debido a la complejidad del sistema y a que el proceso de fabricación no puede garantizar reproducibilidad en las muestras en un 100 %, estas fueron seccionadas en 8 partes de acuerdo a como se indica en la figura 4.1. El corte de las muestras permite contar con mayor número de especímenes para la oxidación y garantizar que los resultados se puedan comparar con una misma referencia. Los cilindros fueron seccionados en una cortadora Accutom-50 marca struers

utilizando un disco de diamante, con velocidad de avance de  $0,05\text{mm/s}$  y en el modo de fuerza mínima. Cada una de las partes cortadas serán llamadas “*probetas*” en las próximas secciones.

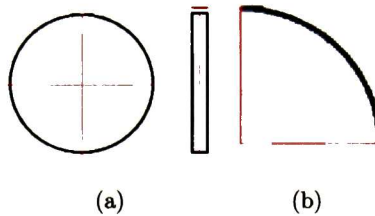


Figura 4.1: (a) Cortes realizados a las muestras y (b) Probetas

Por cada muestra se seleccionó una probeta para emplearla como referencia y poder comparar el efecto del tratamiento térmico.

## 4.2. OXIDACION ISOTERMICA

Previo al tratamiento térmico se realizó la calibración del horno tubular GSL 1600-X40 utilizado para oxidar las muestras. La calibración comprendió medidas de temperatura desde el ambiente hasta  $1200^{\circ}\text{C}$  para verificar que la rampa de calentamiento del horno funcionara bien. Así mismo se tomó la temperatura a lo largo del tubo de alúmina con el objetivo de caracterizar el perfil de temperatura como función de la distancia.

### 4.2.1. Determinación de las condiciones de transformación martensítica

Los objetivos del presente trabajo se llevaron a cabo mediante dos tipos de experimentos que consistieron en oxidación de las muestras en atmósfera de aire, a  $1100^{\circ}\text{C}$  en diferentes rangos de tiempo. El primer experimento buscaba encontrar las condiciones de transformación martensítica y realizar envejecimiento isotérmico de dicha fase para estudiar su evolución, como función del tiempo de exposición a alta temperatura. La evaluación de las condiciones de transformación

y el efecto del envejecimiento se llevó a cabo mediante técnicas de caracterización microestructurales, estructurales y químicas, siguiendo la metodología de oxidación y evaluación que se presenta en la figura 4.2.

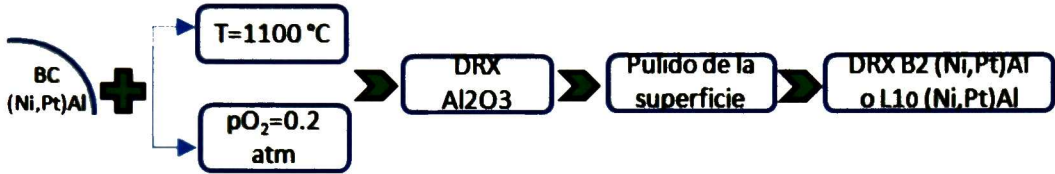


Figura 4.2: Procedimiento de oxidación y evaluación de las condiciones de transformación

Tras cada tratamiento térmico la muestra fue retirada del horno a una velocidad aproximada de  $3\text{cm}/\text{min}$  y fue caracterizada estructuralmente mediante difracción de rayos X (XRD), después de fue pulida su superficie y caracterizada de nuevo mediante XRD, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microsonda electrónica de barrido (EPMA) para conocer su estado y determinar cuál era la fase presente. Si era B2 el tiempo de oxidación se incrementaba 5 horas y si era L1<sub>0</sub> se disminuía y así sucesivamente hasta encontrar las condiciones de transformación. El tiempo inicial propuesto fue 20 horas. Una vez encontrado el tiempo frontera para la transformación, las muestras fueron oxidadas con incrementos de 5 horas y caracterizadas de la misma manera que se explicó para la figura 4.2, con el objetivo de evaluar la evolución de la fase martensita como función del tiempo de envejecimiento isotérmico. En este caso de estudio se tomaron 7 de las 8 probetas de cada muestra y 1 para usarla como referencia. En total se utilizaron 14 probetas para oxidar y 2 para referencia.

#### 4.2.2. Estudio de la evolución de las propiedades físicas y químicas del sistema B2(Ni,Pt)Al

En el segundo experimento se planeó estudiar la evolución de la microestructura, estructura cristalina y composición química de la fase B2(Ni,Pt)Al como función del tiempo de oxidación. El tiempo se seleccionó de acuerdo a estudios previos realizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  sobre el mismo sistema, en donde se demostró que la degradación de la fase B2(Ni,Pt)Al se da principalmente

durante la primer hora de oxidación. Los tratamientos térmicos fueron pues hasta 110 minutos con incrementos de 5 minutos. En este experimento se utilizó la misma muestra para todos los tratamientos, la cual fue pulida para remover el óxido crecido sobre su superficie y caracterizarla en cada oxidación. La caracterización realizada para cada exposición térmica fue la misma en este caso, que para el caso de estudio 1 (estudio relacionado a la fase martensita), con la diferencia de que el fenómeno estudiado fue otro (estudio relacionado a la fase B2).

### 4.3. CARACTERIZACION

A continuación se presentan los parámetros experimentales para cada una de las técnicas, con las que fue estudio el recubrimiento unión en función del tratamiento térmico. La caracterización permitió conocer el sistema desde el punto de vista de composición química, morfología y estructura cristalina.

#### 4.3.1. Microestructural

Las medidas de morfología de la superficie de la muestra fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca Phillips XL30ESEM. Se utilizó principalmente un detector de electrones secundarios. Los parámetros de medida optimizados fueron: Distancia de calibración del eje Z: 10mm, voltaje del cañón de electrones: 25kV y corriente:  $65\mu\text{A}$ . La preparación de las muestras para la medida consistió en pulido de la superficie utilizando papel lija 800 hasta 4000 y silice coloidal. Fue necesario realizar un ataque químico de la superficie para revelar los granos del recubrimiento unión, para ello se usó una solución HCl/HNO<sub>3</sub> en una relación 5:1 en volumen.

#### 4.3.2. Estructural

La estructura cristalina del recubrimiento unión como función del tiempo de oxidación fue evaluada mediante difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). Se utilizó un difractómetro



marca Rigaku, modelo Dmax2100 con una fuente de Co de longitud de onda  $K\alpha_1 = 1.7889 \text{ \AA}$ . Los parámetros de medida optimizados fueron generación de la radiación con 40kV y 30mA, tamaño del paso: 0.02, tamaño de barrido: 0.3. LA calibración del error instrumental de ángulo y curva de anchos medios (FWHM) fue realizada con una muestra de silicio NIST. El tratamiento de los datos involucró ajuste del patrón de difracción usando el programa comercial MDI Jade 5.0. Las fases que contribuyeron al patrón de difracción se separaron mediante la deconvolución del difractograma. El parámetro de red de cada fase fue obtenido a través de la distancia interplanar  $d$  mediante la ecuación 10 (aplica para estructuras cúbicas). El error de posicionamiento de la muestra fue corregido mediante la relación que involucra que ecuación 12 [Cu156]. El parámetro de ordenamiento de largo alcance  $S$  fue determinado comparando las razones de las intensidades observadas del plano de superred (100) y fundamental (110) entre la muestra de referencia (sin tratamiento térmico) y las muestras oxidadas (ecuación 11).

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}, \quad n = 1 \quad (10)$$

$$S = \sqrt{\frac{\frac{I(100)_{obs}}{I(110)_{obs}}}{\frac{I(100)_{Est}}{I(110)_{Est}}}} \quad (11)$$

$$a = \frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} \quad (12)$$

La evaluación de la transformación de fase  $L1_0$ -(Ni,Pt)Al a  $B2$ -(Ni,Pt)Al se verificó mediante el uso de difracción de rayos X de alta temperatura (HTXRD por sus siglas en inglés). Se realizaron medidas de difracción de rayos X incrementando la temperatura desde  $50^\circ\text{C}$  hasta  $1150^\circ\text{C}$  con incrementos de  $50^\circ\text{C}$ .

### 4.3.3. Química

La composición química fue evaluada mediante una microsonda electrónica de barrido (EPMA por sus siglas en inglés, Electron Probe Microanalyzer), marca JEOL, modelo JXA-8900R.

El área de análisis fue de 1 m de diámetro. Las especificaciones del equipo indican que tiene un límite de detección de 400 ppm, para los caules se puede especificar una resolución en la medida de composición de 0.2Wt %. Esto es decir una precisión alrededor de 0.01at. % para cada elemento. La calibración del equipo se hizo con una muestra de referencia medida en un trabajo anterior. Las muestras fueron pulidas para remover el óxido y poder evaluar la composición en la superficie.

#### 4.4. Parámetros de convergencia y aproximaciones utilizadas en los cálculos y las simulaciones

En esta sección se explican las aproximaciones y se describen los valores empleados para realizar los cálculos de primeros principios y las aproximaciones termodinámicas. Se hicieron cálculos de parámetro de red, módulo de volumen y constantes elásticas y de la fase B2-(Ni,Pt)Al utilizando el código SPRKKR (Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn Rostoker), así como cálculos de deformación tetragonal a la fase B2-(Ni,Pt)Al mediante el código VASP (Vienna ab initio simulation package), ambos de licencia pública. Adicionalmente se hizo la aproximación termodinámica al sistema NiAlPt empleando el programa ThermoCalc (Comercial), al cual se obtuvo acceso a través del coasesor de este trabajo, en la Universidad de Texas A&M en College Station Texas, USA.

##### 4.4.1. Cálculos de primeros principios

Los cálculos fueron realizados aplicando las aproximaciones de *Born-Oppenheimer*, *DFT*, *Kohn-Sham* y resolviendo las ecuaciones de manera iterativa (cálculos auto-consistentes). ver sección 3.3.1.

## Relajación estructural y constantes elásticas

Los cálculos fueron realizados utilizando el código SPRKKR <sup>[Ebe10]</sup> aplicando las aproximaciones de átomos esféricos y la aproximación de potencial coherente <sup>[Ebe99]</sup>. El potencial de correlación de intercambio  $v_{xc}(r)$  fue aproximado mediante el método de Gradiente Generalizado (GGA). Los valores de entrada utilizados para los cálculos fueron los parámetros de red y las composiciones químicas obtenidas experimentalmente. Adicionalmente se le entregó al programa información acerca del grupo espacial (221) y vectores base (0 0 0) y (0.5 0.5 0.5). Se utilizaron modelos de 2 subredes para los sistemas binario NiAl, ternario NiAlPt y quinario NiAlPtCrCo como se muestra a continuación.

$$Ni_xAl_y \rightarrow B2 - (Al_y, Ni_{1-y})(Ni_{x-1-y})$$

$$Ni_xAl_yPt_z \rightarrow B2 - (Al_y, Ni_{1-y})(Ni_{x-1-y}, Pt_z)$$

$$Ni_xAl_yPt_zCr_vCo_w \rightarrow B2 - (Al_y, Ni_{1-y}, Cr_v)(Ni_{x-1-y}, Pt_z, Co_w)$$

Los parámetros de red fueron obtenidos mediante la relajación estructural de la fase B2 minimizando la energía total y ajustando la curva energía-parámetro de red con una función polinomial de orden 3. El módulo de volumen fue obtenido al aplicar la ecuación de estado de *Birch-Murnhagan* <sup>[Zia03]</sup>. Las constantes elásticas se obtuvieron aplicando una deformación ortorrómbica a volumen constante a la estructura tipo CsCl <sup>[Jia06a]</sup>.

## Cálculos de estabilidad estructural de la fase B2

La estabilidad se estudió realizando cálculos de deformación tetragonal a la fase B2 para los sistemas NiAl, NiPt y AlPt utilizando el código VASP. Se utilizó la aproximación (GGA) para incluir el potencial de correlación e intercambio y el método de ondas planas proyectadas (PAW) para incluir el potencial de interacción electrón-núcleo  $v_{en}(r)$ . Los parámetros de convergencia al realizar los cálculos fueron los siguientes:

- Energía de corte: 350 eV

- Puntos K recíprocos por átomo: 5000
- Grupo espacial B2: 221
- Deformación c/a: 0.83 - 1.51

### Aproximación termodinámica al sistema NiAlPt

Los diagramas de fase binarios NiAl, NiPt y AlPt y el diagrama ternario NiAlPt se obtuvieron mediante el uso del programa ThermoCalc utilizando las bases de datos reportadas en la literatura. Los parámetros termodinámicos tomados de la literatura [Kai00,Xia09,Ans97] permitieron reproducir los diagramas de fase, para lo cual se emplearon los siguientes módulos del programa ThermoCalc.

- *Gibbs*: Permite definir las fases y los modelos termodinámicos
- *Parrot*: Ayuda a optimizar los datos obtenidos experimentalmente para calcular los parámetros termodinámicos y favorece los cálculos de equilibrio de manera rápida mediante el uso de archivos marco. Puntos K recíprocos por átomo: 5000
- *Poly* Permite realizar la evaluación termodinámica de condiciones de equilibrio y graficar los diagramas de fase.

# Capítulo 5

## RESULTADOS

El presente capítulo se presentan los resultados en dos casos de estudio: 1) Determinación de las condiciones de transformación martensítica y 2) Estudio de la evolución de las propiedades físicas y químicas del sistema B2 (Ni,Pt)Al. Estos dos casos de estudio permiten conocer y entender las propiedades de la fase B2(Ni,Pt)Al durante las primeras etapas de la oxidación y su relación con la transformación martensítica.

### 5.1. Determinación de las condiciones de transformación martensítica.

Las condiciones de transformación martensítica  $B2 \rightarrow L10$  que es displaciva para el sistema NiPtAl se estudiaron en tratamientos isotérmicos a  $1100^{\circ}C$  como función del tiempo con incrementos de 5 h de tratamiento. El estudio de esta transformación de fase en este tipo de recubrimientos se ha reportado previamente para muestras que presentan falla después de extensos tratamientos isotérmicos y/o cíclicos en el laboratorio, así como en operación en turbinas de propulsión <sup>[Tol04]</sup>. Sin embargo, en ninguno de los trabajos revisados en la literatura se hace un estudio detallado de las propiedades de las muestras, previo a su funcionamiento o durante los primeros estados de la oxidación (p.ej. estudios de pre-oxidación de los sistemas (Ni,Pt)Al).

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización post-tratamientos de oxidación y su comparación con las muestras sin tratamiento, incluyendo datos microestructurales, estructurales y de propiedades químicas. Las muestras se han clasificado en dos grupos denominadas M2 y M3. Para conocer los detalles experimentales ver la sección de caracterización estructural en el capítulo 4.

### 5.1.1. Caracterización de las muestras “sin tratamiento térmico”.

A continuación se discute la caracterización microestructural, estructural y química de las muestras sin tratamiento (tal como fueron recibidas). La figura 5.1 muestra el patrón de difracción de rayos X característico de la fase B2 – (Ni, Pt)Al, la cual tiene una estructura tipo CsCl [Boz95]. La estructuras tipo B2 se definen en términos de dos subredes cubicas simples interpenetradas. La subred  $\alpha$  es ocupada por los átomos Ni y Pt y la subred  $\beta$  por los átomos de Al como se ilustra en la figura 5.1.

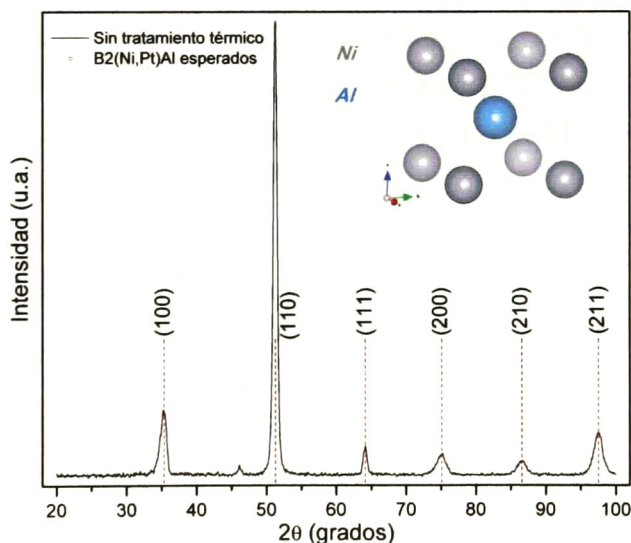


Figura 5.1: Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento unión comercial B2(Ni,Pt)Al

De la medida se identifican los picos de difracción fundamentales  $(110)_{B2}$ ,  $(200)_{B2}$ ,  $(211)_{B2}$  y de superred  $(100)_{B2}$ ,  $(111)_{B2}$ ,  $(210)_{B2}$ , correspondientes a la fase parcialmente ordenada  $B2 - (Ni, Pt)Al$ . Los picos fundamentales son típicos de estructuras BCC puesto que siguen las reglas de selección para este tipo de sólidos. Los picos de superred aparecen porque los átomos que conforman la base son diferentes y por consiguiente tienen diferente factor de dispersión atómica, lo que favorece una interferencia constructiva en el momento de la difracción para los planos de superred, obedeciendo a la naturaleza de una estructura B2 ordenada [Cu56]. La aparición de los picos de superred garantiza que el recubrimiento unión es del tipo difusión con una sola fase (B2), lo que también se corrobora por medidas de composición química de acuerdo a lo reportado en la literatura. El parámetro de red medido para el recubrimiento unión es  $2,925 \text{ \AA}$ , determinado mediante el software MDI-Jade versión 5 y la aplicación de la corrección  $(\cos^2(\theta))/(\sin(\theta))$  [Cu56] para corregir el error de posicionamiento de la muestra durante su medición.

Este valor difiere en 1,32% por encima del parámetro de red reportado para la fase B2 NiAl,  $2,887 \text{ \AA}$  [Gle04], lo que es atribuido a la inclusión de tipo sustitucional del platino en la subred del níquel, porque al tener mayor radio atómico ensancha la red.

Como se mencionó en la sección anterior, las condiciones de las muestras previo a su caracterización incluyeron una preparación metalográfica de la zona de estudio con acabado tipo espejo y atacadas químicamente con una solución de  $HCl/HNO_3$  (5:1 en volumen) para revelar su microestructura. Los granos identificados mediante imágenes de SEM fueron clasificados como granos claros y granos oscuros (ver figura 5.2).

El tamaño de grano medido tiene un valor que oscila entre  $20 - 50 \mu m$ , y su tonalidad presenta variaciones entre claro, gris y oscuro. Un efecto secundario del ataque químico que deteriora la superficie de la muestra es la formación de agujeros, producto de un fenómeno identificado en metalurgia como ataque por picadura, el cual se identifica en la figura como "agujero picadura". Otro tipo de defecto en los granos del recubrimiento que se puede observar en la imagen es producido por el tratamiento térmico durante la producción del recubrimiento. Estos defectos son agujeros como los que se observan en la parte derecha de la imagen y se atribuyen al efecto Kirkendall dado que la velocidad de difusión del Ni es mayor que la del aluminio [Sco01].

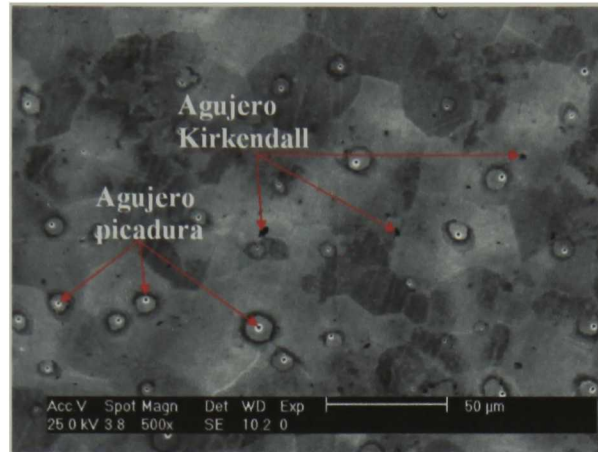


Figura 5.2: Micrografía de SEM de la superficie de la muestra sin tratamiento térmico.

La composición química fue medida mediante WDS (usando como referencia una muestra sin tratamiento térmico preparada en trabajos previos <sup>[Alv10]</sup>) sobre la superficie teniendo en cuenta de manera sistemática granos de diferente tonalidad. Se realizaron 20 medidas de las cuales las primeras 10 sobre granos claros y las siguientes 10 sobre granos oscuros. La figura 5.3 muestra el contenido de cada elemento en ambas clases de granos para 0 y 15 horas de oxidación. El eje Y izquierdo presenta la composición de Ni, Al y Pt y el eje Y derecho la del Cr y Co.

En la figura 5.3 gráfica se observan cambios significativos en la composición química de Ni, Al y Pt dependiendo del grano en el que se haga la medida. Se encontró que los granos claros son ricos en Al y Pt mientras que los granos oscuros son ricos en Ni. Una relación inversa entre la composición de Ni y Pt es observada como resultado de la preferencia de sitio en cada una de las subredes Ni y Al, y los defectos de punto constitucionales. Es sabido de acuerdo a la literatura, que el platino tiene preferencia a ubicarse de manera substitucional en la subred del níquel <sup>[Jia06]</sup>, y que el níquel se ubica en la subred del aluminio como defecto tipo antisitio <sup>[Boz95]</sup>. Podemos entonces pensar que en los granos más claros existen estructuras tipo B2 cuyas subredes de Ni están ocupadas en algún porcentaje significativo por platino, mientras que en los granos oscuros las subredes de Ni son ricas en Ni con poca presencia de platino, así como las subredes de Al presentan antisitios de níquel. Los elementos cuya diferencia en composición entre grano claro y oscuro es más representativa son Ni ( $-5,41at. \%$ ), Al ( $1,64at. \%$ ) y Pt ( $3,34at. \%$ ).



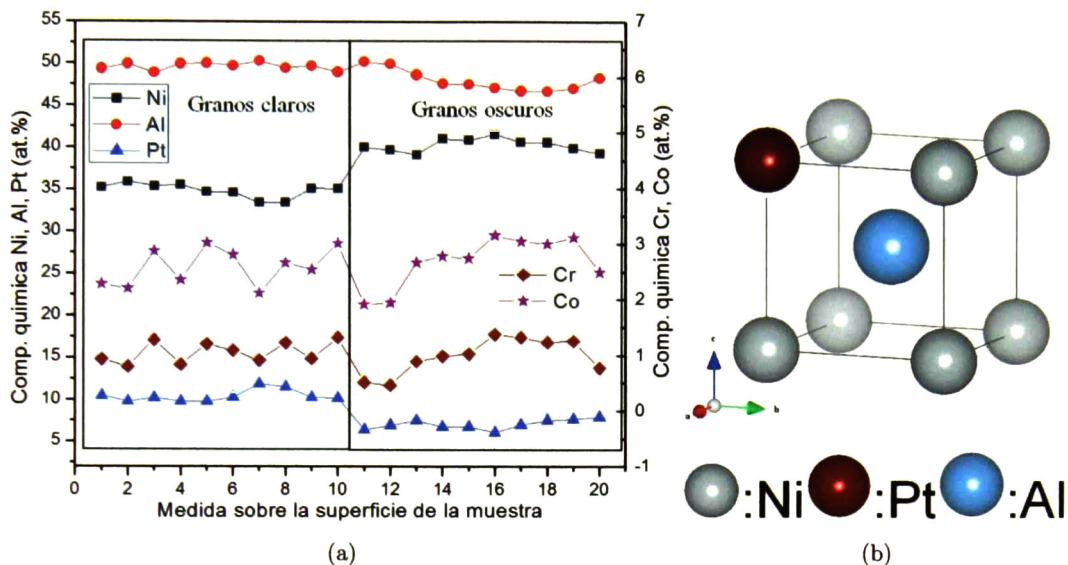


Figura 5.3: (a) Relación inversa Pt-Ni para granos claros y granos oscuros y (b) Estructura cristalina B2-(Ni,Pt)Al

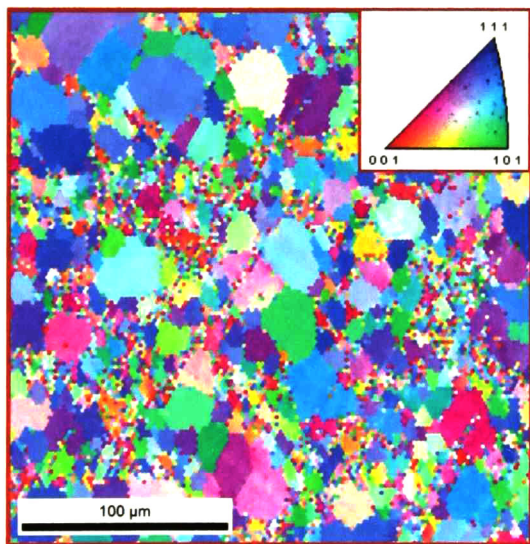


Figura 5.4: Micrografía de EBSD para muestra sin tratamiento térmico

Las composiciones de Cr y Co varían muy poco dependiendo de cada grano y de forma muy aleatoria, dicho comportamiento es de esperarse debido a que estos elementos no pertenecen desde un inicio al recubrimiento unión. Ellos difunden desde la superaleación durante el proceso

de fabricación y según estudios teóricos, se ubican en cada subred de acuerdo a su preferencia de sitio. El Cr tiene preferencia por la subred del Al y el Co tiene preferencia por la subred del Ni, y por consiguiente, el modelo de subredes para la estructura B2 [Jia96].

Otra contribución a la tonalidad de los granos puede estar relacionada con su orientación cristalina. La figura 5.4 muestra la orientación cristalina de los cristales del recubrimiento unión (Ni,Pt)Al medidas por EBSD tomando como referencia las direcciones principales (100), (101) y (111) (UNT, Texas). Como se puede apreciar, los diferentes granos están orientados aleatoriamente en una región comprendida entre (101) y (111) lo que está de acuerdo con lo reportado por [Sit03]. Otra opción para corroborar la hipótesis del segundo tipo de contribución mencionada es mediante micro difracción de rayos X, donde se puede estudiar la estructura cristalina por cada grano específico.

### 5.1.2. Tratamientos isotérmicos.

Los tratamientos de oxidación isotérmica de las muestras se realizaron de acuerdo a la metodología planteada en la sección 4.1. Todas las probetas fueron oxidadas a  $1100^{\circ}\text{C}$  en atmosfera de aire y fueron enfriadas sacándolas del horno a una velocidad constante de  $3\text{cm}/\text{min}$ . Como producto del tratamiento térmico se presenta difusión de los elementos en el sistema TBC; el platino y aluminio difunden como consecuencia de los gradientes de composición presentes entre el recubrimiento unión y la superaleación René N5 que sirve como sustrato. El níquel, cromo y cobalto difunden desde la superaleación hacia el recubrimiento unión, del mismo modo que el aluminio difunde hacia la superficie para interactuar con el oxígeno. Debido a esta interacción, el crecimiento de una capa de óxido fue identificada mediante XRD como  $\alpha$ -alúmina; aunque se sabe que pueden existir otras fases durante su crecimiento conocida como  $\theta$  y  $\gamma$ , solamente la fase  $\alpha$  fue identificada como se observa en la figura 5.5. El óxido de aluminio evita que parte de la radiación interactúe con el recubrimiento unión y por tanto disminuye la intensidad del patrón de difracción, lo que dificulta la obtención de una medida óptima para la identificación de fases. Por este motivo cada muestra fue sometida a un proceso de pulido metalográfico para remover la capa de óxido y así los patrones de difracción fueron tomados antes y después de la remoción.

En la figura 5.5 muestra la comparación para la muestra oxidada a 20 h. La curva de correspondiente a la muestra sin tratamiento tomada como referencia. que se identificará como a la correspondiente a una superred. El espectro correspondiente al sustrato, presenta una estructura cristalina formada por la fase desordenada A1-FCC llamada  $\gamma$  y la ordenada  $L1_2 - FCC$  llamada  $\gamma'$ . En esa muestra se identifican también los principales picos de la fases  $\gamma/\gamma'$ , así como algunos picos de  $\alpha$ -alúmina, producto de la oxidación debido a que la superaleación también contiene aluminio. Los espectros superiores identificados como 20h-óxido y 20h-no óxido, corresponden a los patrones de difracción de la muestra tratada térmicamente con y sin óxido, respectivamente.

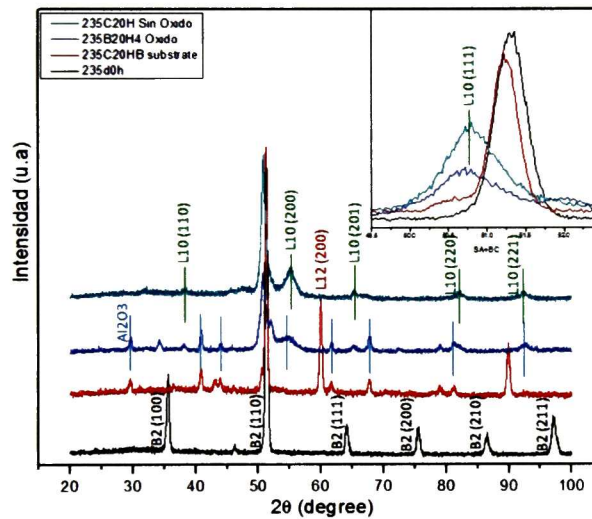


Figura 5.5: Patrón XRD de muestra oxidada por 20 horas a  $1100^{\circ}C$  en  $0.2atm O_2$

El valor de la intensidad del pico  $(110)_{L1_0}$  (20h-óxido y 20h-no óxido) permite ver el efecto que tiene el óxido sobre la medida. Una vez la capa de este es removida, se observa en el patrón que sus picos desaparecen y que los picos de la fase martensita permanecen con mayor intensidad. La fase  $L1_0$  se identificó mediante los picos de difracción fundamentales  $(111)_{L1_0}$ ,  $(200)_{L1_0}$ ,  $(220)_{L1_0}$ ,  $(311)_{L1_0}$  y de superred  $(110)_{L1_0}$   $(201)_{L1_0}$  y  $(221)_{L1_0}$ . En este caso los picos de difracción fundamentales corresponden a los de una estructura FCC y los picos de superred aparecen porque los átomos son diferentes en la estructura. La estabilidad de la fase martensita demuestra que el tiempo de oxidación necesario para que ocurra la transformación es menor a 20

horas. Un conjunto de tratamientos isotérmicos ( $1100^{\circ}\text{C}$  en aire) en el rango de 4 a 15 horas con incrementos de 1 hora fueron desarrollados de manera adicional con la intención de encontrar las condiciones de transformación martensítica y sus resultados se presentan a continuación.

La figura 5.6 muestra los patrones de XRD para los tiempos de oxidación de 4, 5, 6, 10 y 15 horas. En cada patrón se identificaron los picos correspondientes a la  $\alpha$ -alúmina. La curva en color negro representa la medida para la muestra sin tratamiento térmico, tomada como referencia para evaluar el efecto de los tratamientos sobre las demás muestras.

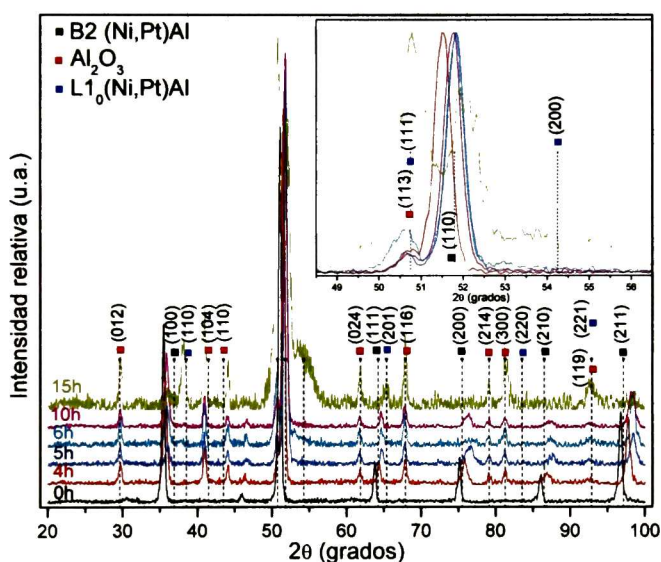


Figura 5.6: Evolución estructural de la fase B2 como función del tiempo de oxidación.

La caracterización estructural demostró la estabilidad de la fase B2 dado que sus reflexiones fundamentales fueron observadas. Esto corrobora el hecho de que la fase B2 en el sistema Ni-Al-Pt tiene un amplio rango en composición, al igual que ocurre en el sistema binario NiAl, aun cuando se incluyen otros elementos como el Cr y el Co de manera sustitucional en la estructura. Sin embargo, la relación de intensidad de los planos  $(100)_{B2}/(110)_{B2}$  presentó una disminución como resultado de la pérdida de su ordenamiento debido a los fenómenos de interdifusión presentes en el sistema durante su tratamiento. La forma en cómo la fase B2 sigue

siendo estable fuera de la estequiometría es mediante la formación de defectos de punto constitucionales. Dado que el sistema se encuentra en la región de composición rica en níquel, los defectos esperados son antisitios de Ni [Bozz95].

Por su parte, el patrón de difracción medido de la muestra oxidada a 15 horas presenta la mayoría de picos de la fase martensita  $L1_0$  y solamente el pico principal (110) de la fase B2, indicando la estabilidad de ambas fases. De la figura 5.6 se puede notar que mientras que el pico del plano (111) $_{L1_0}$  incrementa su intensidad junto con el pico del plano (113) $_{Al_2O_3}$ , el correspondiente a (110) $_{B2}$  empieza a disminuir considerablemente y a correrse hacia ángulos mayores. Esto indica que el sistema está en la región frontera de transformación en términos de la composición química y que el parámetro de red de la fase B2 disminuye hasta el valor cercano al del sistema binario NiAl. Esta variación del parámetro de red se atribuye a una reorganización de los elementos en cada una de las fases B2 y  $L1_0$ . De acuerdo a esta suposición se esperaría que la fase martensita contenga la mayoría de composición de Pt mientras que la fase B2 regresara al sistema binario NiAl aunque estudios adicionales serían requeridos para comprobar esta teoría.

Como resultado del análisis anterior, se establece que el tiempo necesario para que se den las condiciones de transformación martensítica en un recubrimiento unión comercial tipo B2 (Ni, Pt)Al tratado a 1100°C en aire, se encuentran en el rango entre 10 y 15 horas. Es importante resaltar que la transformación martensítica ha sido postulada como una de las contribuciones a los mecanismos de falla de los sistemas TBC's [Jos05]. Por esta razón, el desarrollo de tratamientos de pre-oxidación previo al depósito del TC para alargar la vida útil de los sistemas TBC's debe considerar los límites de estabilidad de la fase B2 con la finalidad de no degradar el sistema como consecuencia de dichos tratamientos.

### 5.1.3. Envejecimiento de muestras en condiciones de transformación martensítica.

El tratamiento térmico empleando tiempos mayores al tiempo de transformación martensítica permite estudiar la estabilidad de esta fase como función del tiempo de oxidación. Las muestras

fueron tratadas desde 15 hasta 75 horas con incrementos de 5 horas, así como se establece en el capítulo 4. La figura 5.7 muestra el patrón de difracción de rayos X tomado después de remover el óxido para los tiempos 0, 15, 20 y 75 horas.

Para todos los difractogramas se ajustó la línea base con una función cúbica entre los nodos que la conforman, suavizado de los datos y deconvolución de los picos para separar las contribuciones debido a la fase B2 y  $L1_0$ . Los patrones fueron normalizados con respecto a la fase B2 y así poder comparar la evolución de la fase martensita como función del tiempo. La curva color morado corresponde a la muestra sin tratamiento térmico, en la cual se identifican los picos característicos de la fase B2. Las curvas color negro, rojo y azul son de las muestras oxidadas para 15, 20 y 75 horas respectivamente. Se identificaron los picos fundamentales  $(111)_{L1_0}$ ,  $(200)_{L1_0}$ , y  $(220)_{L1_0}$  correspondientes a la fase FCC y los picos de superred  $(110)_{L1_0}$ ,  $(201)_{L1_0}$ , y  $(221)_{L1_0}$ . También se observó que todos los patrones de difracción fueron aproximadamente iguales, excepto por algunas diferencias pequeñas en el parámetro de red, dicha similitud demostró que la fase  $L1_0$  es estable durante el envejecimiento. Este resultado demuestra que el óxido que crece sobre la superficie proporciona estabilidad estructural.

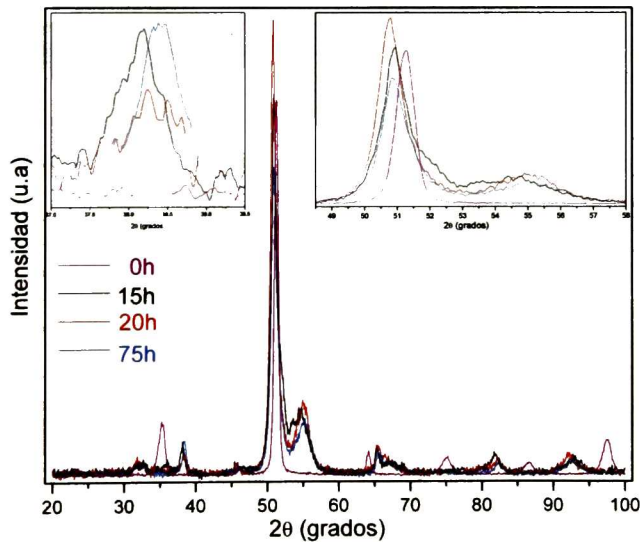


Figura 5.7: Patrón DRX de muestras en condiciones de transformación martensítica.

Un fenómeno interesante que se observó fue una relación inversa entre las intensidades de los picos  $(111)_{L1_0}$  y  $(110)_{L1_0}$ , como se ilustra en la figura 5.7. Esta relación puede ser atribuida a un fenómeno de desordenamiento causado por la homogenización de la composición química en la superficie de la muestra (como será discutido más adelante). Dichos cambios en las intensidades son interesantes desde el punto de vista de las superredes porque dan una idea del ordenamiento de la estructura  $L1_0$ . Como fue discutido en la sección 3.2.2, los picos de superred corresponden a una estructura ordenada y la desaparición de los mismos representan un desordenamiento de la estructura cristalina como resultado de la aparición de defectos de punto constitucionales. Cuando esto sucede, los factores de dispersión atómica de los elementos en la estructura se toman como un promedio ponderado y por esto solamente aparecen los picos fundamentales, correspondientes a la fase FCC. La figura 5.8a muestra las contribuciones de cada fase para el difractograma de la muestra oxidada a 75 horas. La imagen se presenta para el pico de difracción principal, donde se solapan el pico fundamental  $(110)$  de la fase austenítica o B2 y el pico fundamental de la fase martensítica  $(111)$ . Cada patrón de difracción fue deconvoluido teniendo en cuenta las contribuciones de las fases B2 y  $L1_0$  para extraer la información relacionada con el parámetro de red de las fases B2 y  $L1_0$ , el ordenamiento, la relación de fases, entre otros. En la figura 5.8b se presenta la relación de fase  $L1_0$  respecto a B2 basado en sus intensidad relativas. Un crecimiento de la fase martensita como función del tiempo de oxidación es observada, tendiendo a estabilizarse para tiempos mayores ( $\approx 35h$ ).

La composición química de las muestras fue medida después de remover el óxido y de pulir metalográficamente su superficie. La figura 5.9a muestra el perfil de composición medido sobre la superficie. Al igual que para las muestras sin tratamiento, se realizaron 20 medidas separando las 10 primeras para granos claros y las 10 siguientes para granos oscuros. En esta ocasión se observaron granos con fase martensita y granos con fase B2, lo cual se corrobora por las dos contribuciones de fase que se evidencian en la figura 5.8a. La composición medida en granos con diferente fase no fue diferente, todos los granos presentaron en general la misma composición. El hecho de que no cambie la composición para granos con  $L1_0$  y granos con B2 es normal porque estas fases solo difieren en la posición de los átomos, no en la cantidad, su transformación no implica difusión. Para verificar si la composición fue uniforme en toda la superficie se hizo la

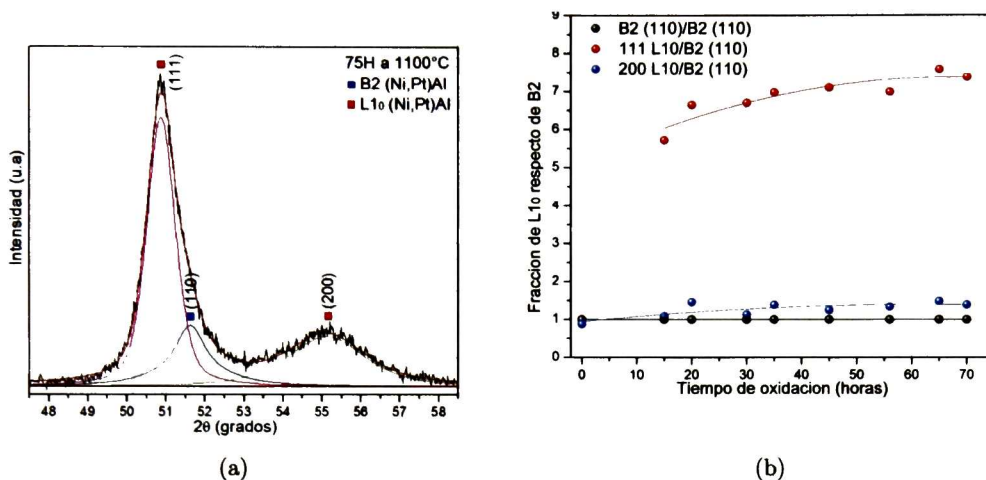


Figura 5.8: (a) Contribución de fases B2 y  $L1_0$  al difractograma y (b) Fracción de fase  $L1_0$  respecto de B2 (110) en función del tiempo de oxidación.

diferencia de composición entre los dos tipos de granos. En la figura 5.9b se muestra la diferencia de composición entre granos claros y oscuros para los tiempos de oxidación. Esta diferencia solo es significativa para Ni, Al y Pt a 0 horas de tratamiento térmico. Esto es de esperarse puesto que estos elementos son los que conforman el recubrimiento desde un inicio, a diferencia del Cr y el Co que difunden desde la superaelación, para los cuales la diferencia entre granos no es importante, incluso sin tratamiento. Se puede observar que con el tratamiento térmico se homogeniza la composición en la superficie obedeciendo a la tendencia de los elementos por igualar su potencial químico.

La composición química como función del tiempo de oxidación se presenta en la figura 5.10. En la gráfica se unen los datos tomados antes de encontrar la región frontera para la transformación (0, 4, 5, 6, y 10 horas) y los datos de las muestras con fase martensita (15 hasta 75 horas). La composición de Ni, Al y Pt se marcan en el eje Y de la izquierda y la composición de Cr y Co se muestran en el eje Y de la derecha porque estos valores son mucho menores, al igual que su cambio con respecto a los elementos principales que conforman el recubrimiento.

Es importante hacer notar para efectos del análisis de la estructura cristalina y la morfología,



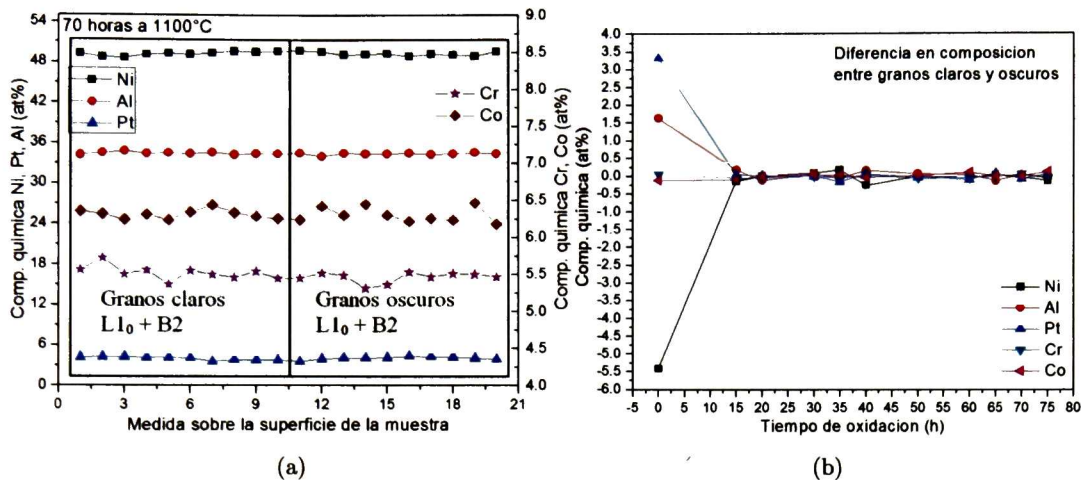


Figura 5.9: (a) Composición química en la superficie del recubrimiento unión y (b) Diferencia de composición entre granos claros y oscuros como función del tiempo de oxidación.

así como para la simulación de las propiedades mecánicas, que en el eje X se usa la variable tiempo de oxidación en lugar de la composición química. Esto es porque cada elemento tiene un efecto sobre las propiedades del material y no es del todo válido designar un solo elemento como variable independiente en el eje X. Por esto se coloca el tiempo, teniendo en cuenta que para cada valor hay un conjunto de composiciones que influyen sobre la variable dependiente. Se demostrará en el siguiente caso de estudio, donde las oxidaciones se hacen por menos de dos horas que el tiempo no es determinante para que se dé la transformación de fase, sino mas bien la composición.

El cambio total para entre inicio y final de la oxidación se presenta en la Tabla I.

Tabla I. Cambio en la composición química C después del tratamiento térmico.

Elemento	Ni	Al	Pt	Cr	Co
Cambio en C	12.98	-7.88	-7.52	4.48	3.79

El aluminio disminuye porque difunde hacia la superficie para interactuar con el oxígeno y formar la capa de alúmina, ya que al tener una entalpía de formación muy negativa, este óxido es

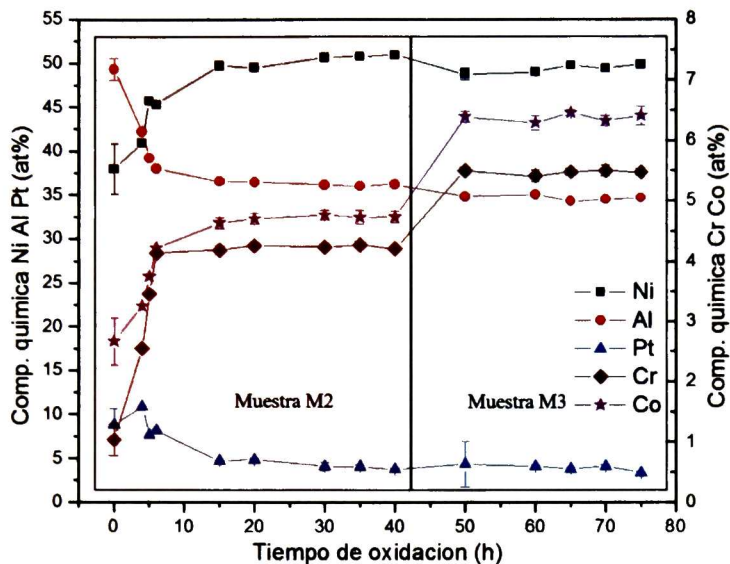


Figura 5.10: composición química vs tiempo de oxidación para un sistema comercial  $\beta$  –  $(Ni, Pt)Al$ .

muy estable y la fuerza motriz para su formación es muy grande. El níquel aumenta su composición en el recubrimiento por dos principales razones; porque se normaliza cuando el aluminio se va de la estructura, dejando una fase B2 más rica en níquel y porque difunde níquel desde la superaleación debido al gradiente de composición. El platino disminuye porque difunde hacia la superaleación debido a que esta no tiene dicho elemento y por consiguiente el gradiente de composición es grande. El cromo y el cobalto aumentan porque han difundido desde la superaleación. En la imagen se observa que el cambio más importante en composición se dio para las primeras 6 horas y después de esto la mayoría de los elementos tendieron a estabilizarse. Esto es debido a que se activan los mecanismos de difusión de los elementos por la exposición a alta temperatura y porque existen fuerzas motrices causadas por la diferencia en composición y por la muy negativa entalpía de formación de las fases B2 y  $\alpha$ -alúmina. Cuando el aluminio empieza a difundir, el níquel y los demás elementos se empiezan a reorganizar para ubicar las posiciones del Al que difundió (en caso del Ni como antisitio y del Cr) y del Ni (en caso del Pt y Co). El poco cambio que se observa para Ni, Al y Pt después de 15 horas de oxidación se explica por la estabilidad química que proporciona el óxido crecido en la superficie. El óxido

funciona como una fuerte barrera contra la oxidación ya que una vez que ha crecido evita que el oxígeno penetre a través de sus fronteras de grano y mediante este mecanismo disminuye la fuerza motriz para que el aluminio difunda hacia la superficie.

Como se observa en la imagen, después de 40 horas el níquel, aluminio, cromo y cobalto experimentan un cambio, que está relacionado con el tipo de muestra utilizada desde un inicio del tratamiento. Se utilizaron dos muestras (nombradas como "M2" y "M3") para todos los procesos de oxidación, las cuales no eran exactamente iguales en cuanto a composición química. Cada muestra fue seccionada en 8 partes (probetas) como se explica en la sección 4.1 y se oxidaron en dos rangos de tiempo. M3 fue usada en el rango de 0-40 horas y M2 en el rango de 50-75 fue de las cuales la se oxidaron aquellas M3 se oxidaron en el rango de 0 a 40 horas. La muestra M2 se siguió el mismo procedimiento y se oxidó en el rango de 50 a 75 horas. En la caracterización de M2 sin tratamiento se encontró que tenía mas aluminio y platino, menos níquel y cantidades similares de cromo y cobalto. La diferencia de composición entre las muestras se presenta en la Tabla II.

Tabla II. Diferencia de composición química entre muestras sin tratar térmicamente.

Elemento	Ni	Al	Pt	Cr	Co
Cambio en C (at. %)	-1.1	1.35	0.92	-0.19	-0.43

Dicha diferencia no es lo suficientemente grande para cambiar su estructura cristalina pero si puede influenciar los mecanismos de difusión, lo que puede causar diferencias en la composición química después del tratamiento térmico, a pesar de la homogenización de la composición y estabilización de la fase con la temperatura. La composición de Ni, Co, Al y Cr se presenta como una relación inversa entre Ni y Co y Al y Cr. la primera relación se atribuye a la preferencia de sitio del cobalto por la subred del níquel. Al haber menor cantidad de níquel, el cobalto ocupa su lugar. Así mismo para la segunda relación, el aluminio que difunde hacia la superficie deja sitios libres que llegan a ser ocupados por Ni y por Cr que difunde desde la superaleación. Esto se sustenta por los gradientes de composición, la estabilidad de la fase  $\alpha$ -alúmina y el efecto que tiene el platino sobre la difusividad del aluminio <sup>[Gle04]</sup> El platino incrementa el coeficiente de difusión del aluminio en la fase B2. Esto, al igual que el gradiente de aluminio entre el sustrato

y el recubrimiento, hacen que la velocidad de difusión del Al sea mayor y así se generan más espacios en su subred, los cuales son ocupados por el níquel como defecto de antisitio. Esto favorece la ocupación substitucional del cromo en la subred del Al y permite que una mayor difusión desde el sustrato. La razón por la cual hay menos níquel en la muestra M2 después de 50 horas de oxidación, puede ser por dos contribuciones; -desde un inicio había menor cantidad de este elemento en dicha muestra, por lo que disminuye su gradiente de composición.

-Su migración hacia los sitios del aluminio deja lugares vacíos que entran a ser ocupados por el cobalto, por tal razón, este puede difundir más desde la superaleación. El óxido de aluminio que crece en la superficie se queda adherido al recubrimiento unión de manera natural y sirve como base para el depósito del cerámico protector (“top coat”). El factor de adherencia en este caso es muy determinante para prevenir fallas en el sistema TBC durante su funcionamiento.

El fenómeno de transformación martensítica ha sido reportado por varios autores en el sistema binario NiAl (ver sección 3.5.1), en donde se ha establecido la relación que hay entre la temperatura de transformación  $M_s$  y la composición de níquel. En el sistema ternario Ni-Al-Pt, a pesar de que esta transformación aun no ha sido explorada de la misma manera, ya está reportado en la literatura la región en composición en el diagrama de fases ternario en la cual se da la transformación martensítica [Gle04]. Debido a que en el presente trabajo se estudia un sistema comercial que contiene más elementos que hacen parte de las fases B2 y  $L1_0$  (p.ej: Cr y Co), la composición para cada tiempo de oxidación fue normalizada a Ni, Al y Pt y se graficó en el diagrama de fases reportado por B. Gleeson y otros. (ver figura 5.11a)). En la figura el eje del aluminio se encuentra en la parte derecha e incrementa de abajo hacia arriba, el níquel es el eje de la izquierda y aumenta de abajo hacia arriba y el platino es el eje de la parte inferior y aumenta desde la izquierda para la derecha. La región de fase B2 está marcada como  $B2(Ni, Pt)Al$  y se ubica en la parte izquierda del diagrama. La fase martensita se encuentra justo debajo de la B2 y se identifica en el diagrama con color rosado y con la etiqueta  $L1_0 - (Ni, Pt)Al$ . Las composiciones fueron graficadas usando puntos de diferentes colores para cada tiempo de oxidación. En la figura 5.11b) se muestra la región de fases B2 y  $L1_0$  aumentadas, donde se ilustra el recorrido que hace la composición química como función del tiempo de tratamiento térmico. Este recorrido es comúnmente llamado recorrido de difusión (“diffusion path”). En la figura se observa que la composición química cambia drásticamente durante las

primeras 6 horas de oxidación, moviéndose desde la zona semi-estequiométrica para el tiempo 0h hasta la zona rica en níquel para el tiempo 6 horas. Al aumentar el tiempo de tratamiento térmico la composición cae hacia la zona de frontera de transformación martensítica y a partir de allí se mantiene estable para los tiempos de oxidación mayores. Para todas las muestras se identificó la fase martensita mediante XRD y SEM, a pesar de que en el sistema ternario no todos los valores entran en la zona de transformación. El sobreestiman para completar el 100% de composición solamente con Ni-Al-Pt. contenido de aluminio medido a las muestras con fase martensita fue menor al 37at. %, lo cual corrobora las evidencias obtenidas por XRD y SEM, de acuerdo a las condiciones requeridas para que se dé la transformación martensítica. En el diagrama ternario los puntos para tiempos mayores no están dentro de la zona de transformación, esto es debido a que cuando se hacen la normalización los valores

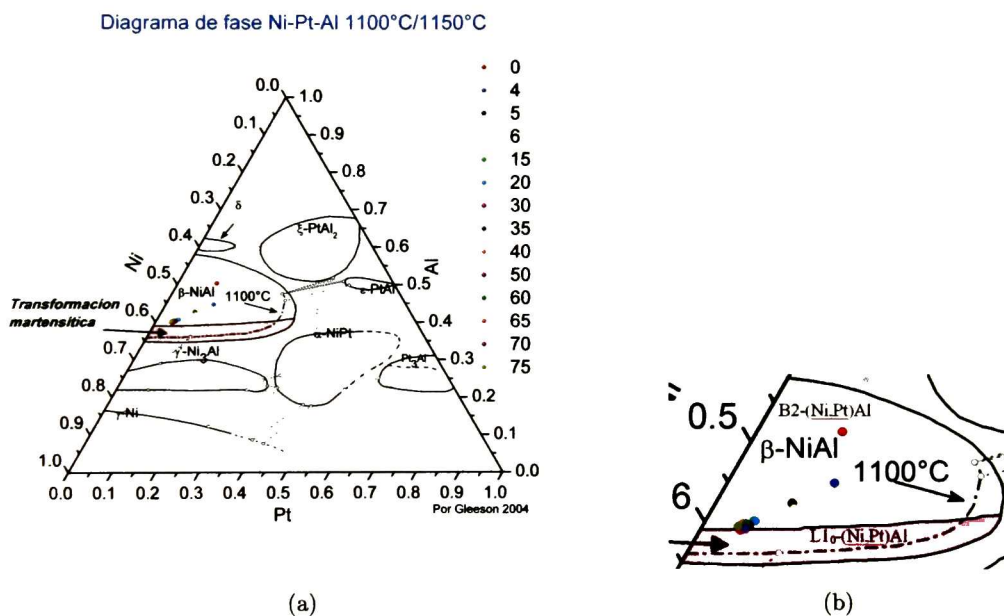


Figura 5.11: (a) Diagrama ternario Ni-Al-Pt a 1100°C/1050°C y (b) Camino de difusión a 1100°C entre las fases B2 y L1<sub>0</sub>.

la estabilidad química de las muestras oxidadas a tiempos mayores de 15 horas demuestra que el tiempo no es el principal determinante para degradar el recubrimiento unión. Se encontró que uno de los parámetros determinantes para proteger contra la degradación del sistema es el óxido

de aluminio crecido sobre la superficie de la muestra, pues después de 15 horas de oxidación funciona como una fuerte barrera contra la oxidación. Al comparar los resultados de composición química con los la fracción de fases obtenidas de los patrones de difracción de rayos X, podemos concluir que la estabilidad estructural está afectada de manera significativa por la composición química.

A continuación se presenta la caracterización microestructural mediante SEM de las probetas oxidadas por 35 y 75 horas. La preparación previa a la medida incluyó pulido metalográfico hasta brillo espejo y posterior ataque químico de la superficie (ver detalles en el capítulo 4).

La figura 5.12 muestra una imagen de electrones secundarios de la superficie de la muestra oxidada a 35 horas, en la cual se observan algunos granos del recubrimiento unión, que presentan los planos de hábito típicos de la fase martensita y granos que no tienen estos planos, los cuales corresponden a la fase B2. Dado que los planos de hábito se forman como una forma de minimizar la energía de la deformación de la fase B2, esto significa que la energía que se disipó no fue suficiente para que todos los granos transformaran. Se encontró que el tamaño de grano está alrededor de  $50\mu m$ , lo que muestra un incremento de este, en comparación con la micrografía tomada a la muestra sin tratamiento térmico (ver figura 5.2), donde el tamaño de grano tuvo valores mucho menores a  $50\mu m$ . Dicho incremento es de esperarse porque el recubrimiento unión tiende a crecer cuando se expone a alta temperatura. Se identificaron huecos tanto en las fronteras de grano como en la mitad de estos. Esto se atribuye a las diferencias de velocidades de difusión entre los elementos (principalmente Ni y Al) presentes en el recubrimiento (efecto Kirkendall), durante los tratamientos térmicos.

Se observó la formación de la fase  $\gamma'$  o  $L1_2(Ni, Pt)_3Al$  entre las fronteras de grano, esto se debe a que en estas zonas el sistema pierde más aluminio debido a su facilidad para difundir a través de los granos. Con esto se generan regiones ricas en aluminio y por consiguiente transforman a  $\gamma'$ . Se observó en particular que hay zonas con granos muy pequeños como se presenta en la parte superior izquierda de la imagen, en la zona encerrada en color rojo. Estos granos tienen un tamaño aproximado de  $5\mu m$  y en sus fronteras hay una alta densidad de fase  $\gamma'$ . Las regiones mencionadas se forman porque durante el tratamiento térmico los granos del recubrimiento crecen consumiendo material que difunde desde la superaleación y desde otros granos. De esta manera unos granos crecen mientras que otros disminuyen su tamaño. Este fenómeno también

se observó en muestras oxidadas a otros tiempos (p.ej: 20 y 75 horas). Es razonable pensar que estos granos no desaparecen después de disminuir su tamaño porque están protegidos por una barrera de fase  $\gamma'$  (la cual proporciona estabilidad química y por ende no permite mayor degradación del sistema) y porque esta fase es conocida como fase de reforzamiento (típicamente en superaleaciones base Níquel  $\gamma - \gamma'$ ) (ver sección 2.1.1).

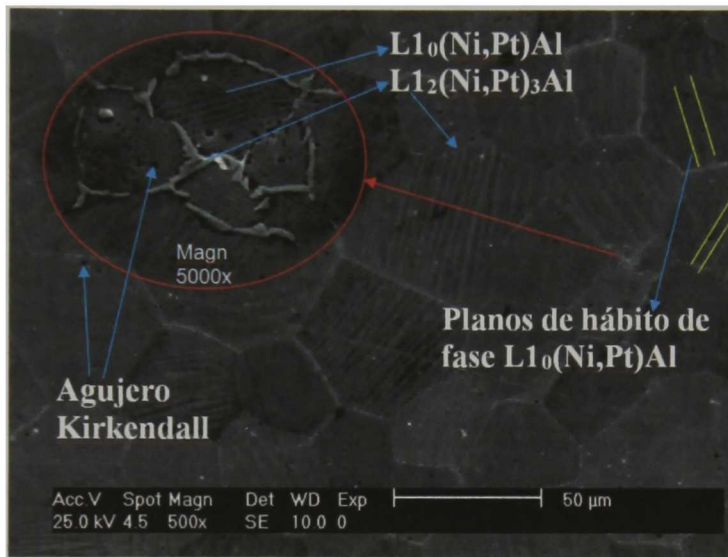


Figura 5.12: Micrografía SEM de muestra oxidada por 35 horas a 1100°C en atmósfera de aire.

En la figura 5.13 se presenta la micrografía de SEM de la muestra oxidada a 75 horas. En esta muestra, al igual que el caso de 35 horas, se observó que existe fase  $\gamma'$  en las fronteras de grano, lo que es atribuido al efecto que tiene la difusión de aluminio a través de los granos cuando el sistema se expone a alta temperatura. En la micrografía se identifican algunos agujeros producidos por efecto Kirkendall durante el tratamiento térmico. El tamaño de estos agujeros puede estar relacionado con el tiempo en que se oxidó el sistema, pero esto debe ser corroborado mediante una evaluación de la microestructura en tiempo real (p.ej: con videograbación de la superficie durante el tratamiento). Se observó que el tamaño de la mayoría de los granos oscila entre 40 y 60  $\mu\text{m}$  (exceptuando aquellos demasiados pequeños que son consumidos cuando otros granos crecen), de los cuales la mayoría tenían fase martensita. La muestra tratada a 35 horas presentó menor cantidad de granos con fase  $L1_0$ , la razón es porque el tiempo de tratamiento térmico estabiliza la fase martensita, como fue demostrado mediante las medidas estructurales

(ver figura 5.8b). En general los granos del recubrimiento presentaron planos de hábito con una sola orientación en todo el grano, como usualmente es reportado. Los planos de hábito revelados fueron de dos tipos: Placa, (“Plate”; planos paralelos) y listón (“Lath”; planos no paralelos con deformación en los extremos) [Ba01] como se indica en la figura 5.13. La formación de varias placas de martensita como se observa en la imagen, depende del cambio en la forma y la minimización de la energía de deformación [Dom02]. Algunos granos de mayor tamaño respecto de la media, presentaron las dos clases de plano de hábito (placa y listón) con orientaciones que diferían en aproximadamente  $90^\circ$ . Este fenómeno ha sido reportado en la literatura como morfología de la martensita tipo tenedor (“fork-like”) [Cha76]. Existe otro tipo de morfología de la fase martensita conocida como tipo-lanza (“spear-like”), pero este no fue observado. De acuerdo a la composición química del recubrimiento y a los patrones de difracción de rayos X se sugiere que la fase  $L1_0$  presenta apilamiento tipo 7R (ABCABA-C-), como ha sido reportado por [Yan94].

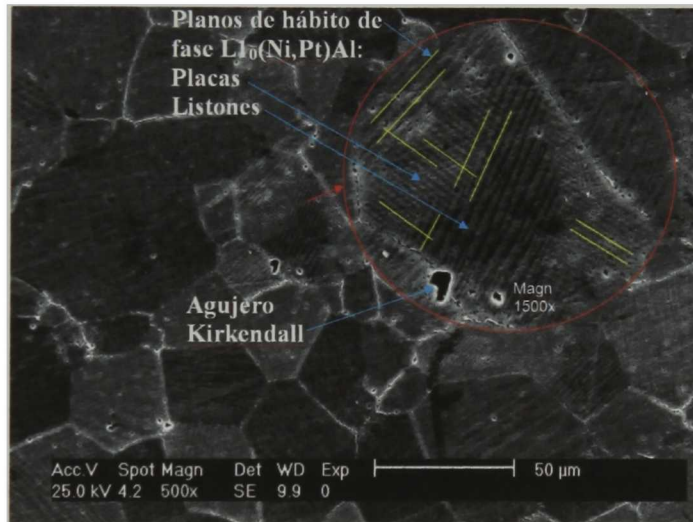


Figura 5.13: Micrografía SEM de muestra oxidada por 75 horas a  $1100^\circ C$  en atmósfera de aire.

Los resultados de oxidación a 4 horas muestran que el aluminio tiende a degradarse rápidamente cuando el sistema se expone a alta temperatura, lo cual promueve un cambio significativo (ver caracterización estructural) en la estructura cristalina antes de que el óxido sea suficientemente protector. De acuerdo a algunos trabajos reportados por [Jia06], las propiedades mecánicas de



la fase B2-NiAl dependen de la composición de níquel y de la inclusión de elementos ternarios como el platino, cromo, cobalto, entre otros. Por otra parte, como ha sido demostrado por [Che03], los elementos ternarios tienen un efecto significativo en la temperatura de transformación martensítica “Ms”; el Pt y el Co tienden a incrementar Ms y el Cr tiende a disminuirla. Con base en esto, en este trabajo se propone una segunda serie de experimentos que buscan estudiar la evolución de la composición química del recubrimiento unión, durante las primeras etapas de oxidación y su efecto sobre las propiedades estructurales, microestructurales y mecánicas mediante simulación.

## 5.2. Estudio de la evolución de las propiedades físicas y químicas del sistema $B2 - (Ni, Pt)Al$ : Experimentos y simulación.

Este caso de estudio se separa en dos partes: La primera comprende la caracterización microestructural, estructural y química de las muestras sin tratamiento térmico y aquellas tratadas a  $1100^{\circ}C$ . La segunda parte presenta los resultados de simulación del parámetro de red, módulo de volumen y constantes de corte tetragonal  $C'$  usando los datos experimentales obtenidos en la etapa 1. Adicional se reproducen los diagramas de fase NiPt y AlPt reproducidos a partir de bases de datos reportadas.

### 5.2.1. Tratamientos isotérmicos y caracterización.

El estudio anterior ha demostrado que la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  cambia su estructura y composición química rápidamente durante la exposición a alta temperatura. Un estudio similar realizado por [Atv10] estimó la composición química durante los primeras etapas de oxidación a  $1200^{\circ}C$ , en el cual se encontró que la principal degradación de Al (desde  $49at. \%$  hasta  $35at. \%$ ) de la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  se dio durante la primera hora de tratamiento, como se ilustra en la figura 5.14. En la imagen se observan valores de composición de aluminio y níquel para dos

casos de oxidación: 1) Tratamientos hasta 5 horas con incrementos de 1 hora (negro y rojo) y 2) tratamientos hasta 2 horas con incrementos de 15 minutos (violeta y rosado). Los resultados muestran un comportamiento decreciente del aluminio hasta valores que están dentro de la región de transformación martensítica, incluso antes de 1 hora de oxidación (el análisis se hace para el aluminio en este caso porque representa una de las principales causas para que se dé la transformación). Basado en estos resultados y teniendo en cuenta que las propiedades de la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  y su transformación estructural están fuertemente ligadas a la composición química, se plantea una serie de oxidaciones con incrementos de tiempo muy pequeños (5 minutos), encaminadas a conocer su evolución estructural y química y su relación con las propiedades mecánicas evaluadas mediante simulación.

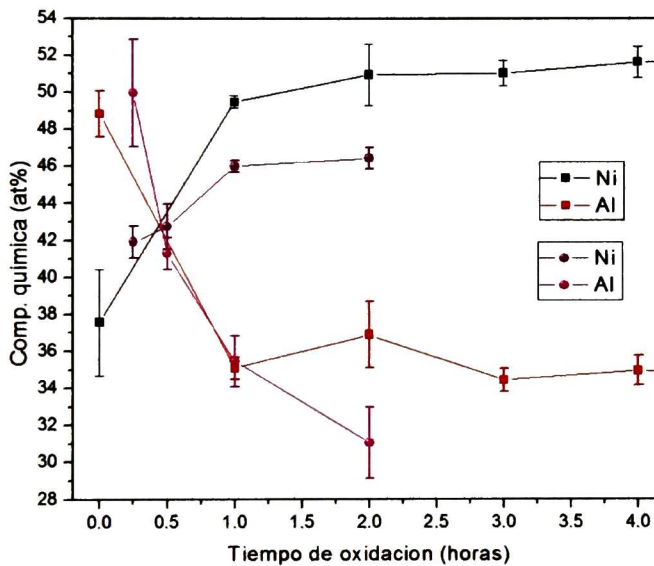


Figura 5.14: Perfil de composición para las primeras etapas de la oxidación a  $1200^{\circ}C$ .

### 5.2.2. Muestra sin tratamiento térmico.

La caracterización estructural de la muestra previo al tratamiento térmico se muestra en la figura 5.15. El patrón de difracción de rayos X permitió identificar los picos fundamentales  $(110)_{B2}$ ,  $(200)_{B2}$ ,  $(211)_{B2}$  y de superred  $(100)_{B2}$ ,  $(111)_{B2}$ ,  $(210)_{B2}$  correspondientes a la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$ , tipo  $CsCl$ . Los picos de superred indican que el sistema es ordenado, aunque

no se puede precisar cuál es el factor de ordenamiento dado que no se tiene una muestra de referencia.

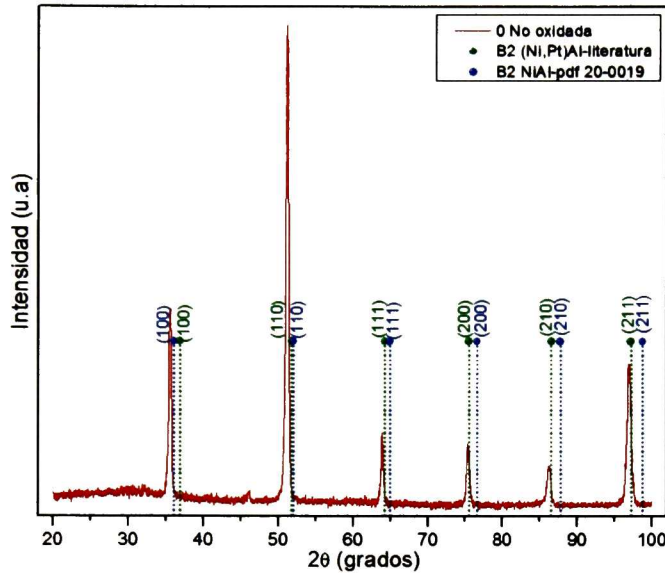


Figura 5.15: Patrón de XRD de la muestras sistema B2-(Ni,Pt)Al sin tratamiento térmico.

Es posible decir de manera cualitativa de acuerdo a la relación de intensidades entre los picos principales  $(110)_{B2}$  y  $(100)_{B2}$ , que la muestra tiene un alto factor de ordenamiento (picos de superred muy altos). Esta muestra es utilizada como referencia para estudiar el ordenamiento de la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  como función del tiempo de tratamiento térmico (composición química). El parámetro de red es  $2,931\text{Å}$ , obtenido mediante el software MDI-Jade versión 5 y la aplicación de la corrección  $\cos^2(\theta)/\sin^2(\theta)$  [Cul56] para corregir el error de posicionamiento de la muestra durante su medición. La diferencia respecto del parámetro reportado por <sup>[Gle04]</sup>,  $2,887\text{Å}$ , es  $1,52\%$ . Como se explicó en la caracterización estructural del caso de estudio 1, esta diferencia se atribuye a la inclusión de elementos ternarios (Pt, Co, Cr) en las subredes del Ni y Al.

La figura 5.16 presenta la microestructura de la muestra evaluada mediante SEM antes del tratamiento térmico. Se identifican los granos del recubrimiento unión y se tiene un tamaño de grano promedio en el rango de  $30 - 40\mu\text{m}$ . En la micrografía se observó un importante contraste en la tonalidad de los granos, desde muy claros hasta oscuros. Lo cual indica de

acuerdo a lo discutido en la sección anterior que los granos pueden tener diferente composición y orientación cristalina. Se observaron huecos que posiblemente se formaron durante el proceso de fabricación por efecto Kirkendall. Es probable que estos huecos se formen y desaparezcan durante el tratamiento térmico porque los mecanismos de difusión de todos los elementos están activados y constantemente se están desplazando las fronteras Kirkendall.

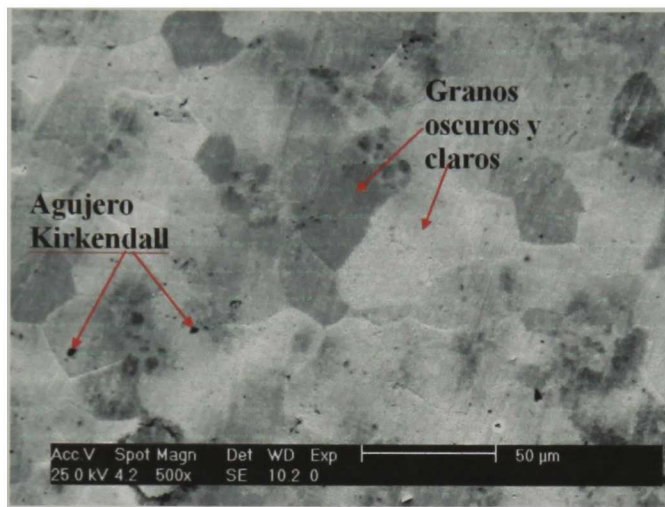


Figura 5.16: Micrografía SEM de muestra sin tratamiento térmico.

### 5.2.3. Oxidación a 1100°C.

El estudio de la evolución de la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  en las primeras etapas de la oxidación se realizó mediante XRD, SEM y EDX. La muestra fue expuesta a alta temperatura por intervalos de 5 minutos y caracterizada estructuralmente. Después fue pulida para caracterizar su microestructura y composición. Cada muestra fue pulida tras cada proceso de oxidación con el fin de garantizar difusión elemental libre en el sistema (sin barrera contra la difusión; sin óxido). La protección contra la oxidación que brinda la alúmina es un factor deseable durante la operación de las turbinas. Pero para estudiar la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  fue necesario remover dicho óxido y permitir la degradación térmica por muy poco tiempo.

En la figura 5.17 se presentan los resultados de la caracterización estructural para 0,10, 20, 55, 75 y 110 minutos.

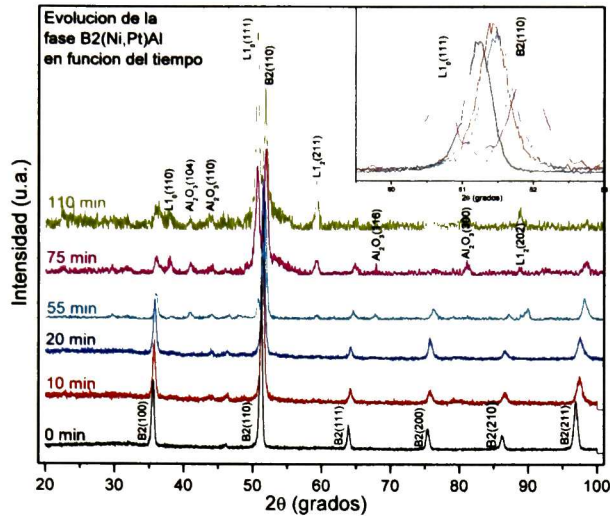


Figura 5.17: Patrón de XRD de muestras en fase B2 oxidadas a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

El tratamiento de los datos se realizó con el programa comercial MDI-Jade versión 5. Dicho tratamiento consistió en ajuste de la línea base con una función cúbica de 24 nodos y suavizado de todo el patrón con un filtro parabólico. Del patrón de difracción se observa que los picos correspondientes a la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  permanecen sin transformación durante los primeros 55 minutos a pesar de que se desplazan hacia la derecha y cambia su relación de intensidades. Este es, disminuye la intensidad del pico de superred (100) $_{B2}$  y aumenta la del pico fundamental (110) $_{B2}$ . El desplazamiento corresponde a disminución del parámetro de red como consecuencia de la caída en composición de Al y Pt debido a la interdifusión durante el tratamiento térmico. El comportamiento de los elementos mencionados (principalmente aluminio), representa un desordenamiento de la fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  porque los átomos empiezan a perder preferencia de sitio por las subredes de Ni y Al. Lo cual favorece al níquel para ocupar sitios del aluminio a manera de defecto antisitio y así la composición promedio experimental experimenta un corrimiento hacia la zona rica en níquel. Se identificaron los picos principales del  $\alpha$ -alúmina crecida en la superficie, como producto del tratamiento térmico en atmósfera de aire. Como se observa de la figura 5.17, la fase  $L1_0(Ni, Pt)Al$  aparece a partir de 55 minutos de oxidación, aunque en un porcentaje

muy bajo (pico  $L1_0(111)$ ). La caracterización para el tratamiento térmico llevado a cabo por 75 minutos muestra los patrones de difracción de las fases  $B2 - (Ni, Pt)Al$ ,  $L1_0(Ni,Pt)Al$  y  $L1_2(Ni, Pt)_3Al$ , lo cual sugiere que el sistema se encuentra en una región de composición donde coexisten las 3 fases, a pesar de que en el diagrama ternario reportado por [Gle04] estas fases se presentan en regiones independientes. La fase B2 se continuó degradando aumentando el tiempo de oxidación hasta 110 minutos, tiempo en el cual proporción de fase B2 era mucho menor y por tanto la contribución de la fase  $L1_0$  fue más representativa. El parámetro de red "a" fue calculado a partir de las distancias interplanares mediante la ecuación presentada en la sección de caracterización estructural del capítulo 4, para lo cual se corrigió el error asociado al posicionamiento de la muestra mediante la expresión  $\cos^2(\theta)/\sin^2(2)(\theta)$  [Cul56]. El factor de ordenamiento "S" se obtuvo de la relación de alturas entre el pico más intenso fundamental (100) y de superred (110) [Udh10] y sin tener en cuenta efectos de textura. En la figura 5.18 se presentan el parámetro de red (triángulos), el factor de ordenamiento de la fase B2 (cuadrados) y la composición química del Al Cal (esferas) como función del tiempo de oxidación, con el objetivo de comparar su comportamiento.

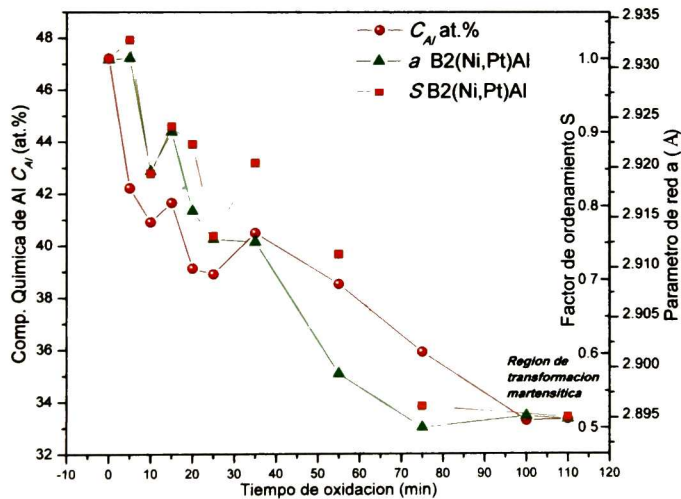


Figura 5.18: Parámetro de red, factor de ordenamiento de largo alcance y contenido de Aluminio como función del tiempo.

Los valores de composición se ubican en el eje Y de la derecha y los valores de factor de ordenamiento y parámetro de red en el eje Y de la izquierda interior y exterior respectivamente. Con la intención de comparar la evolución de las tres variables mencionadas, se ajustó la escala en la imagen hasta igualar los valores en el inicio y fin del proceso de oxidación. Se encontró que el aluminio disminuyó desde 47at. % hasta 33at. % aproximadamente durante todo el proceso de oxidación, fenómeno causado por la difusión hacia la superficie y al sustrato. Dicho comportamiento es causado por dos motivos. 1) Gradientes de composición entre recubrimiento y sustrato y recubrimiento y superficie. 2) Estabilidad termodinámica de la  $\alpha$ -alúmina representada como una energía libre de Gibbs muy negativa. El parámetro de red disminuyó en función del tiempo de oxidación desde su valor inicial 2,930Å hasta 2,895Å y su comportamiento fue muy similar al de la composición de aluminio durante los primeros tiempos de oxidación (35 minutos), lo cual sugiere que el aluminio tiene gran influencia en la estructura cristalina (como ocurre en el sistema binario NiAl <sup>[Boz95]</sup>), incluso en un sistema comercial como el que se usa en esta tesis, que incluye el Pt, Co y Cr y otros elementos en menor proporción en la estructura B2. El papel de los elementos ternarios en el comportamiento del sistema B2 se analiza en la sección de cálculos teóricos. Dado que el aluminio es un átomo más grande que el níquel, cuando difunde deja lugares vacíos que son ocupados por este, haciendo que la estructura B2 disminuya su parámetro de red y se desordene. El sistema no se transforma si no hay enfriamiento rápido, aún cuando este en las condiciones de transformación, pero incluye antisitios de níquel (defectos constitucionales) para mantener su estructura B2. La similitud en el comportamiento de  $a$  y  $C_{al}$  después de 35 minutos es menor, lo cual puede estar relacionado con la evolución de la concentración de los demás elementos en el recubrimiento. Esto se explicará más adelante en esta sección. El comportamiento del factor de ordenamiento fue muy similar al de  $C_{al}$  y por ende al de  $a$ . A pesar de que la difusión de aluminio favorece la formación del óxido protector sobre la superficie del recubrimiento, disminuye el carácter ordenado de la fase B2 - (Ni. Pt)Al. El desordenamiento puede estar en detrimento de la estructura cristalina porque los átomos empiezan a ubicarse de manera aleatoria en las subredes, generando enlaces covalentes-metálicos más débiles y así el sistema se puede volver más susceptible a transformarse a fase martensita. En la sección de cálculos teóricos se presenta un estudio que relaciona lo mencionado anteriormente. Los resultados presentados hasta el momento han determinado las condiciones de transforma-

ción martensítica de los sistemas comerciales y la fase martensita ha sido identificada mediante XRD y SEM, pero esto no es garantía de que el sistema presente transformación martensítica reversible cuando es expuesto a tratamiento térmico.

El fenómeno de transformación  $L1_0 \rightarrow B2$  se observó mediante HTXRD. En la figura 5.19 se presenta el patrón de difracción de rayos X de alta temperatura, medido a la muestra oxidada hasta 110 minutos. Se tomó un patrón de difracción en cada temperatura desde  $50^\circ$  hasta  $1150^\circ C$  con incrementos de  $50^\circ C$ , de los cuales son presentados los resultados para  $50^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ,  $750^\circ C$ ,  $800^\circ C$  y  $1150^\circ C$ . Los difractogramas revelan que la fase  $L1_0$  es estable en el rango de temperatura desde  $30$  hasta  $700^\circ C$ .

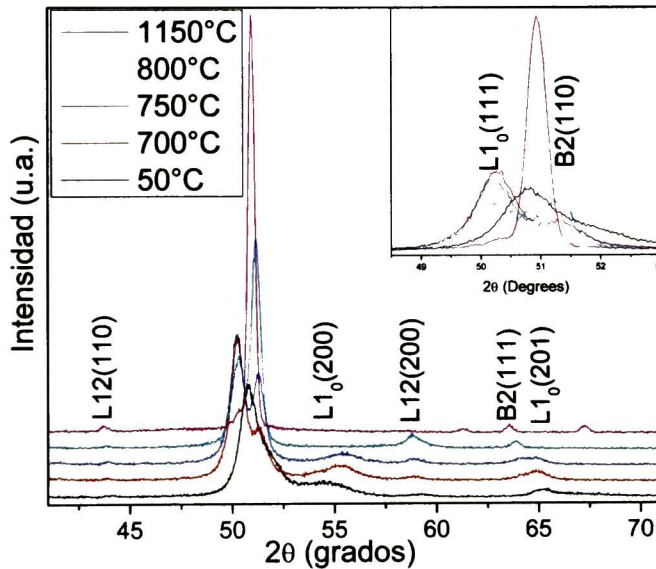


Figura 5.19: Patrones HTXRD de recubrimiento unión NiPtAl

Se identificaron las temperaturas de inicio (" $A_s$ ") y fin (" $A_f$ ") de la transformación austenítica  $L1_0 \rightarrow B2$  como  $700^\circ C$  y  $800^\circ C$  respectivamente. La fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$  fue estable por encima de  $800^\circ C$ . De la figura se observa que el pico fundamental de la fase martensita se corre a la izquierda y el pico emergente de la fase austenita se corre a la derecha con el incremento de la temperatura. Los corrimientos son consecuencia del cambio en el parámetro de red y pueden



deberse a la ocupación de los átomos en las subredes como se sugirió en las secciones anteriores. Como hipótesis para el comportamiento mencionado se plantea que cuando la muestra es calentada hasta la temperatura de inicio de transformación, el platino se desplaza de los sitios del níquel de la fase B2 y se ubica en los sitios del níquel de la fase martensita, generando así incremento en el parámetro de red de a fase  $L1_0$  y disminución en parámetro de red de la fase B2. Se propone entonces, que cuando las dos fases coexisten a alta temperatura, la estructura  $B2(Ni,Pt)Al$  tiende a regresar al sistema binario B2-NiAl y la estructura  $L1_0(Ni, Pt)Al$  incrementa su contenido de platino. Sin embargo, esta hipótesis debe ser corroborada mediante caracterización de muestras en el sistema binario y con diferente contenido de Pt.

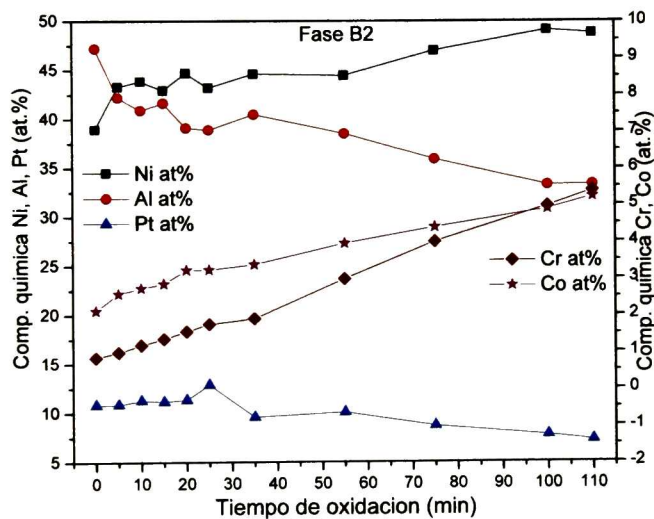


Figura 5.20: Composición química del recubrimiento unión para cada proceso de oxidación

A continuación se presenta la caracterización química como función del tiempo de oxidación. La figura 5.20 muestra la evolución de los 5 elementos más representativos del recubrimiento. En el eje Y de la izquierda se presenta el contenido de Al (círculos), Ni (cuadrados) y Pt (triángulos) y en el eje Y de la derecha se presenta el contenido de Cr (rombos) y Co (estrellas). En este caso de estudio la disminución de los elementos desde su valor inicial hasta 110 minutos de oxidación,

fue mucho mayor que en el caso de estudio 1 (determinación de condiciones de transformación). Los valores de composición inicial y final se presentan en la Tabla III.

Tabla III. Composición inicial y final del recubrimiento unión.

Tiempo (h)	Ni at. %	Al at. %	Pt at. %	Cr at. %	Co at. %
0	38.95	47.22	10.85	0.85	2.12
110	48.77	33.35	7.26	5.39	5.23

El comportamiento del aluminio está relacionado como se mencionó anteriormente, con el gradiente de composición (recubrimiento unión-sustrato) y la estabilidad termodinámica del óxido que se forma en la superficie, cuando interactúa con el oxígeno. La diferencia en pendientes que se observa en la gráfica 5.20 sugiere que el Cromo tiene más facilidad difundir desde la superaleación debido a sitios de aluminio libres que no son ocupados por Ni. El cobalto por su parte tiene mayor dificultad de difundir puesto que los sitios de níquel libres son ocupados por el platino.

Los valores de composición química se normalizaron al sistema Ni-Al-Pt, con el objetivo de visualizar el recorrido de la difusión como función del tiempo, en el diagrama ternario reportado por <sup>[Gle04]</sup> En la figura 5.21a se presenta la evolución del Ni, Al y Pt en el diagrama ternario, donde se puede ubicar la región de composición del recubrimiento. En la figura 5.21b se muestra la sección ampliada del diagrama donde se identifica el recorrido de difusión como función del tiempo de oxidación. La composición inicial mostrada en color azul se ubica en la zona de fase  $B2 - (Ni, Pt)Al$ . Se observa que conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico la composición se desplaza hacia la zona rica en níquel y pobre en platino, acercándose cada vez a la región de transformación martensítica.

Del diagrama ternario se observa que las muestras 75, 100 y 110 minutos están en la región de transformación martensítica, lo cual ha sido verificado por las medidas de difracción de rayos X (ver figura 5.18). De acuerdo a la caracterización estructural de la muestra oxidada a 110 minutos, los puntos deberían estar en la región frontera entre la fase martensita y la región de mezcla  $L1_0(Ni, Pt)Al + L1_2(Ni, Pt)Al$ . Esto no ocurre porque al hacer la normalización se

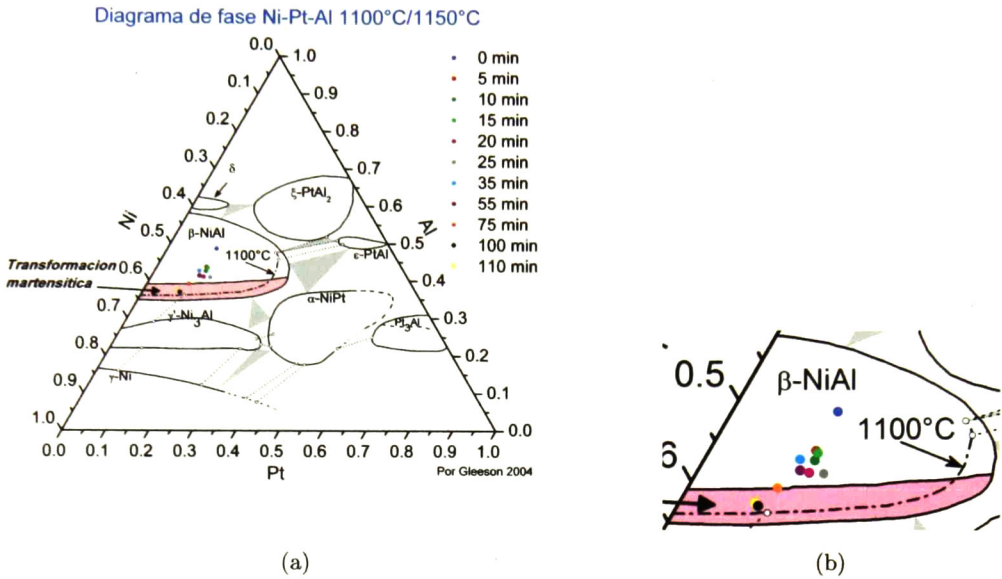


Figura 5.21: (a) Composición química en el diagrama ternario NiAlPt y (b) Recorrido de difusión en la fase B2(Ni,Pt)Al.

sobrevalúan los elementos Ni, Al y Pt perdiendo un poco de precisión en la ubicación en el diagrama.

A continuación se muestra la caracterización microestructural de la muestra oxidada a 110 minutos. La figura 5.22 presenta la micrografía de electrones secundarios de la superficie de la muestra.

La imagen fue tomada después de pulir la muestra y revelar la microestructura usando una solución  $HCl/HNO_3$  (55:1 en volumen). Se identificaron los granos típicos del recubrimiento unión, con un tamaño de grano entre  $30y60\mu m$ . Se observaron algunos agujeros que son producto del efecto Kirkendall y se generan durante el tratamiento térmico por diferencia de velocidades de difusión entre los componentes del sistema. Se encontró que la morfología del recubrimiento no fue homogénea, algunos granos con diferente altura fueron observados en la superficie de la muestra.

A continuación se muestran los resultados de las aproximaciones teóricas del sistema B2(Ni,Pt)Al.

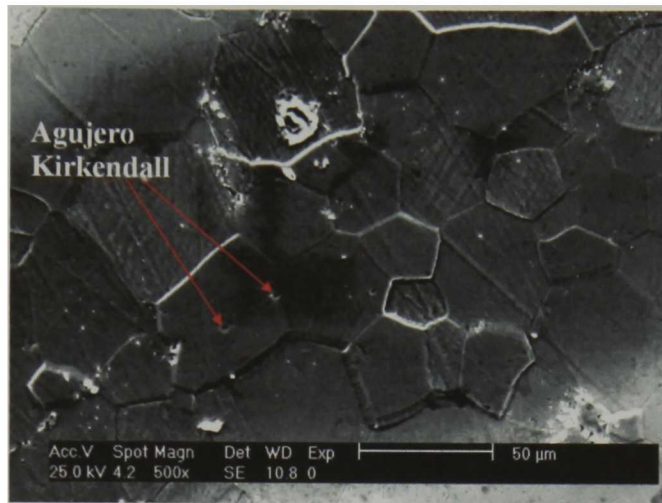


Figura 5.22: Imagen de SEM de la muestra oxidada a 110 minutos por 1100°C.

#### 5.2.4. Estudio de propiedades estructurales y mecánicas y aproximación a los diagramas de fase mediante cálculos teóricos y simulación.

El estudio teórico de la evolución estructural y mecánica de la fase B2 se hizo vía primeros principios aplicando la teoría funcional de la densidad. Los valores de entrada utilizados para los cálculos fueron las composiciones químicas y parámetros de red, obtenidos mediante EDX y XRD respectivamente. Por cada tiempo de oxidación se realizó la relajación geométrica de la estructura B2 para los sistemas Ni-Al, Ni-Al-Pt y Ni-Al-Pt-Cr-Co, teniendo en cuenta la preferencia de sitio de cada elemento por la subred del Ni o del Al [Jia05]. El parámetro de red se obtuvo minimizando la energía, obtenida mediante la relajación geométrica usando el código SPRKKR y ajustando los resultados con una función tipo polinomio de tercer orden. Las constantes elásticas módulo de volumen B y constante de corte tetragonal se determinaron utilizando la ecuación de estado de Birch-murnaghan [Zia03] y aplicando una deformación ortorrómbica a volumen constante a la estructura tipo CsCl. La estabilidad de la fase cúbica B2 respecto de una deformación tetragonal es evaluó mediante cálculos de “bain path” usando el código VASP y finalmente, la aproximación a los diagramas de fase del sistema ternario NiAlPt

se llevó a cabo aplicando la metodología CALPHAD; se reprodujeron los diagramas de fase NiPt y AlPt utilizando el programa ThermoCalc a partir de las bases de datos reportadas en la literatura y se usó la base de datos hecha por <sup>[Xia09]</sup> para graficar el diagrama binario NiAl y el ternario NiAlPt.

### 5.2.5. Estudio de la estructura cristalina.

Los cálculos de estructura electrónica se realizaron mediante el paquete SPRKKR (Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn Rostoker), el cual usa la aproximación de la teoría funcional de la densidad. Se utilizó la aproximación de potencial coherente y los hamiltonianos fueron resueltos con funciones de Green con potencial completo (Full Potential) empleando el modelo de esferas. El código SPRKKR se configuró para realizar cálculos auto-consistentes (SCF) y no relativísticos. Los parámetros optimizados fueron el número de iteraciones (200), los parámetros de convergencia  $mix = 0,05$ ,  $mixop = 0,05$ ,  $NL = 0,3$ , VMATT y VWN. El grupo de simetría usado fue 221, se empleó el modelo de 2 subredes denominadas  $\alpha$  y  $\beta$  con vectores base  $(0, 0, 0)$  y  $(0,5, 0,5, 0,5)$  respectivamente. las simulaciones se realizaron teniendo en cuenta defectos constitucionales antisitios de níquel debido a que el recubrimiento entra en la zona rica en níquel cuando se oxida. Basados en la preferencia de sitio de elementos ternarios por las subredes de Ni y Al <sup>[Jia06a,b]</sup> (ver cap. 4, sección cálculos teóricos), se ubicó en la subred  $\alpha$  al Ni, Pt y Co y en la subred  $\beta$  al Al, Cr y Ni (defecto antisitio que mantiene la estructura B2). De esta manera, se propusieron los siguientes modelos donde se tienen en cuenta diferentes configuraciones de los elementos en las subredes. Se usó la composición química real para cada caso:

Sistema binario NiAl en el rango 50 – 60at. %: (Ni)(Al,Ni).

Sistema ternario NiAlPt propio del recubrimiento unión: (Ni,Pt)(Al,Ni).

Sistema quinario; inclusión substitucional al sistema ternario de Cr y Co que han difundido desde la superaleación: (Ni,Pt,Co)(Al,Cr,Ni). La relajación geométrica consistió en calcular la energía de la estructura tipo CsCl variando el parámetro de red en  $\pm 20\%a_0$  (ver figura 5.23), donde  $a_0$  es el valor obtenido mediante difracción de rayos X.

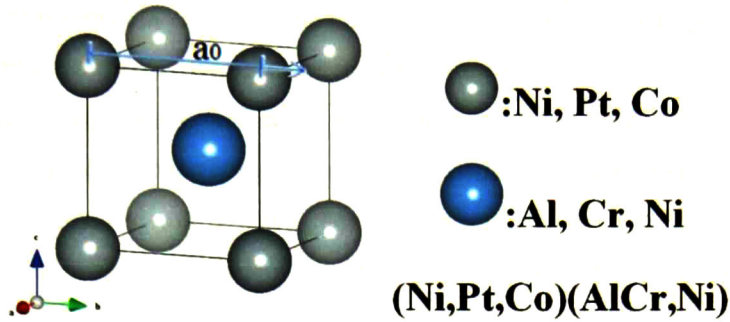


Figura 5.23: Estructura cristalina B2-(Ni,Pt)Al

La figura 5.24 muestra la energía calculada como función del parámetro de red para el sistema NiAlPtCrCo en estructura B2.

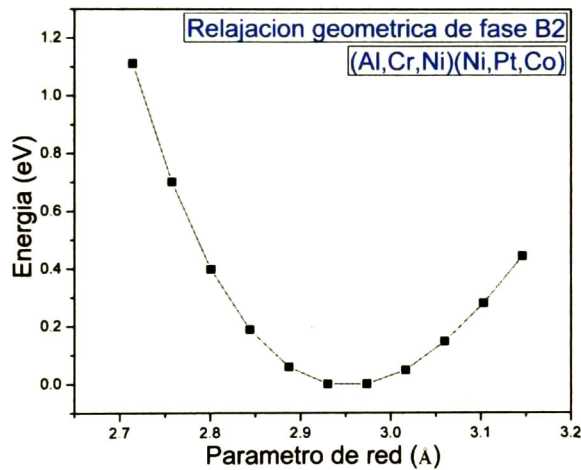


Figura 5.24: Optimización del parámetro de red para sistema B2 (Ni,Pt,Co)(Al,Cr,Ni).

El valor mínimo de la curva corresponde a la energía del sistema en estado estable. El parámetro de red se obtuvo mediante la minimización de la energía, utilizando una función tipo polinomio de tercer orden. El valor calculado para la muestra sin tratamiento fue  $2,953\text{Å}$ , este valor difiere del resultado experimental ( $2,931\text{Å}$ ) en 0,75 %. La diferencia se atribuye a efectos que fueron tenidos en cuenta como defectos térmicos, esfuerzos presentes en la estructura y el tipo de aproximación usada.

En la figura 5.25 se muestra la evolución del parámetro de red de la estructura B2 como función del tiempo de oxidación usando los modelos mencionados anteriormente. Los valores obtenidos en este trabajo mediante cálculos teóricos se representan con círculos (Al,Ni)(Ni,Pt), cuadrados (Al,Cr,Ni)(Ni,Pt,Co) y triángulos horizontales (Ni)(Al,Ni), mientras que los obtenidos mediante caracterización experimental con estrellas. Los valores reportados en la literatura calculados y experimentales se muestran con triángulos verticales y rombos respectivamente.

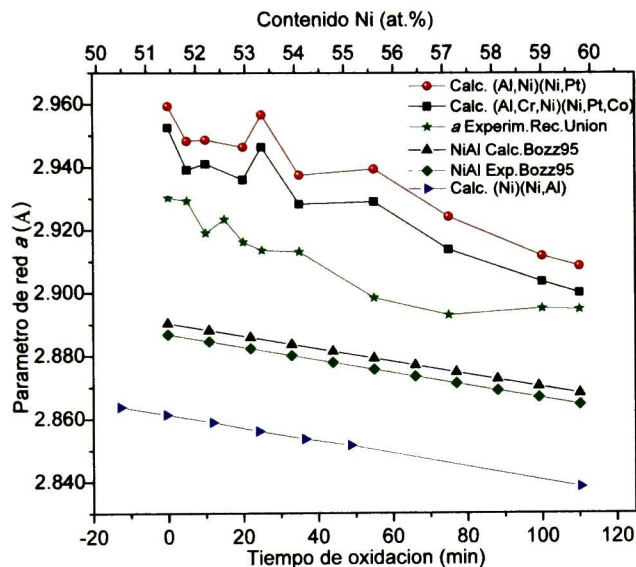


Figura 5.25: Parámetros de red como función del tiempo de oxidación y de la concentración de níquel.

El eje Y representa el parámetro de red en unidades de Amstrongs ( $\text{\AA}$ ), el eje X inferior representa el tiempo de oxidación y es la variable independiente para el parámetro de red experimental (estrellas) y calculado del sistema ternario y quinario. Vale la pena recordar que el tiempo de oxidación es una variable virtual que permite identificar la variación de todos los elementos en el recubrimiento tras cada tratamiento térmico. El eje X superior representa la composición de Níquel y es la variable independiente para el parámetro de red del sistema binario, reportado en la literatura calculado y experimental, así como para el calculado en este trabajo. El parámetro de red tiende a disminuir con el incremento de níquel en los casos simulados y experimentales,

como ha sido demostrado en por [Boz95] y en este trabajo. Esto es cierto para el sistema binario porque la relación níquel-aluminio se conserva. Pero en este trabajo se ha encontrado que el parámetro de red y el factor de ordenamiento dependen principalmente del comportamiento del aluminio (ver figura 5.18). Los valores calculados y experimentales para el sistema NiAl tomados de la literatura, se presentan con el fin de compararlos con los resultados obtenidos en este trabajo. De la gráfica se puede concluir que los cálculos teóricos sobreestiman los valores del parámetro de red respecto del experimento (triángulos verticales y rombos). El error que reporta [Boz95] en este sentido es 0,12 % y el obtenido, de acuerdo a lo mencionado (sobreestimación de los cálculos), para los cálculos hechos en el sistema binario (triángulos azules) es -0,83 % aproximadamente. La diferencia de 0,95 % se debe a que fueron realizados con códigos que utilizan aproximaciones diferentes y tienen en cuenta otros factores: Por ejemplo, el resultado de la literatura fue obtenido mediante el código BFS (Bozzolo-Ferrante-Smith), que tiene en cuenta no solo la contribución estructural sino la contribución debido a la energía de deformación. En este trabajo el resultado fue obtenido utilizando el código SPRKKR, el cual, a pesar de que no tiene en cuenta las energías de deformación ni hace relajación atómica, permite trabajar en soluciones sólidas que contienen múltiples elementos en composiciones distintas. Esto lo hace desde el punto de vista computacional, muy apropiado para abordar el problema planteado en esta tesis. Los parámetros de red experimentales de la literatura y de esta tesis presentan una diferencia entre 0,84 y 1,55 % en todo el rango de composición (tiempo de oxidación para el caso de los tratamientos térmicos), lo cual es debido, como se ha mencionado en secciones anteriores, a la inclusión de los elementos ternarios Pt, Cr y Co en las subredes de Ni ( $\alpha$ ) y Al ( $\beta$ ). Para los cálculos realizados en el sistema ternario, se asumió que los demás elementos no influían en la estructura cristalina y se normalizó a Ni, Al y Pt. Los resultados presentaron diferencias aproximadas de 0,95 % respecto de los valores experimentales medidos por XRD. Este error puede ser mayor ( $\approx 1,9$  %) si se tiene en cuenta el análisis hecho para el caso de la simulación del NiAl. A pesar de que no se tuvieron en cuenta las contribuciones de defectos térmicos, por deformación y la inclusión de otros elementos presentes en el recubrimiento, el error en los parámetros de red calculados es aceptable, con la ventaja de que se puede simular la estructura CsCl con las composiciones reales sin un costo computacional tan alto, a diferencia de lo que ocurre con los demás códigos. En este sentido se sacrifica precisión por versatilidad, lo cual es favorable para



estudiar estos sistemas multielementos. Los cálculos realizados teniendo en cuenta el Co y Cr en las subredes de Ni y Al, estuvieron en mejor acuerdo con los resultados experimentales (error de 0,64%), lo cual indica que en la estructura cristalina estos elementos ciertamente ocupan dichas subredes y tienen un efecto importante sobre las propiedades del recubrimiento (p. ej: El Pt y Co incrementan la temperatura de transformación martensítica y Cr la disminuye [Boz95]). Es razonable entonces, pensar que el modelo que mejor describe el recubrimiento unión desde el punto de vista estructural es (Ni,Pt,Co)(Al,Cr,Ni). La figura 5.26 muestra los resultados del módulo de volumen B mono-cristalino calculado mediante SPRKKR como función del tiempo de oxidación (círculos y cuadrados), el módulo calculado para el sistema binario en función de la composición de níquel (triángulos verticales azules), el resultado reportado por [Mir93] (triángulos horizontales verdes) y la composición de níquel en el recubrimiento unión como función del tiempo de oxidación (estrellas violeta). El eje Y izquierdo de la figura representa el B (GPa) y el eje Y derecho la composición de níquel en el recubrimiento. El eje X inferior es tiempo de oxidación (min), utilizado para graficar B calculado por SPRKKR, para el sistema ternario (NiAlPt) y quinario (NiAlPtCrCo) y el contenido de níquel en el recubrimiento unión.

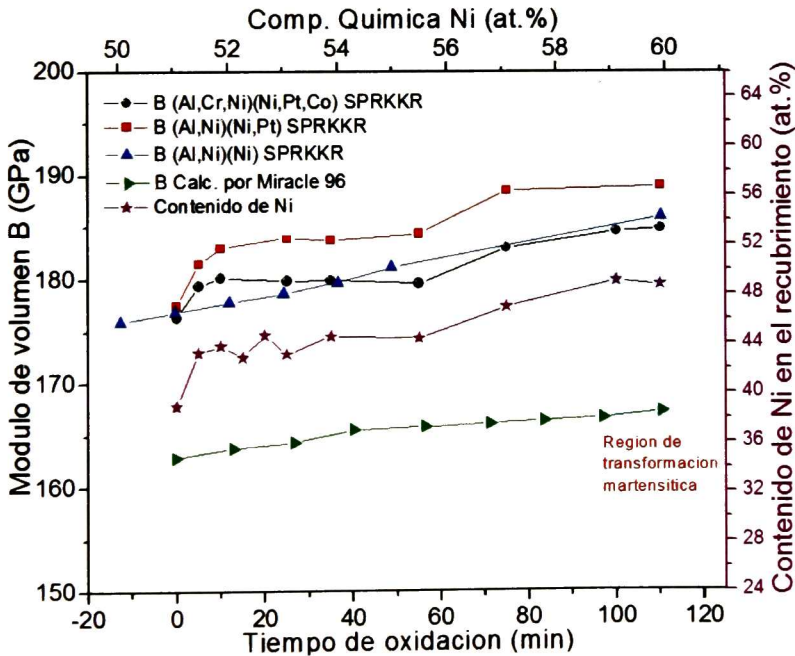


Figura 5.26: Módulo de volumen y constante de corte en función de la composición.

El eje X superior es composición de níquel (no la del recubrimiento) usado para graficar B del sistema binario calculado por SPRKKR y la literatura. Los ejes de composición y tiempo de oxidación fueron sincronizados de tal manera que las gráficas comenzaran y terminaran en puntos de composición común. A tiempo 0 minutos la composición aproximada de níquel fue 51at. % y a tiempo 110 minutos fue 60at. %. En los últimos dos tiempos de oxidación la muestra ya estaba en condiciones de transformación martensítica según las medidas de rayos X y la composición de aluminio. De acuerdo al contenido de níquel ( $< 60\text{at. \%}$ ), la muestra no debería estar en dichas condiciones, pero los elementos ternarios que se incluyen en la red tienen un efecto sobre esta transformación. Como es sabido, el Pt y Co incrementan la temperatura de transformación  $M_s$ , mientras que el Cr la disminuye [Jos05]. La región sombreada en la imagen representa la zona en la cual se presentó la transformación martensítica en el recubrimiento unión. El cálculo del módulo de volumen fue obtenido mediante la optimización de la energía en función del parámetro de red con una variación de  $\pm 5\%a_0$ , usando como base los resultados obtenidos de la optimización geométrica. La curva de energía fue ajustada con la ecuación de estado Birch-Murnaghan [Bir78] presentada en la sección de cálculos teóricos del capítulo 4. El valor de B calculado para el sistema binario presenta un error aproximado de 8% respecto de lo reportado, lo cual es atribuido al tipo de aproximación empleada en el código SPRKKR (no energía de deformación) y a que solamente se hizo la relajación estructural del sistema y no atómica, como se mencionó en el caso de la optimización geométrica. Para todos los casos estudiados se observó un incremento del módulo de volumen en función del contenido de níquel y del tiempo de oxidación (también relacionado con la composición), encontrándose los valores más altos de B en la región que presenta transformación martensítica. Los cálculos realizados teniendo en cuenta el Pt y Co en la subred del níquel y Cr y antisitios de níquel en la subred del aluminio mostraron resultados similares a los del sistema binario, lo cual está en desacuerdo con lo reportado en la literatura para el Pt y Cr, en donde se establece que estos elementos incrementan el módulo elástico [Jia96]. Adicional, analizando los valores del módulo de volumen isotérmico para los elementos puros mostrados en la tabla IV [Kit96], se esperaría un resultado mayor cuando se incluyen los elementos ternarios.

Tabla IV Módulo de volumen reportado para los elementos puros <sup>[Kit96]</sup>.

Propiedad/Elemento	Ni	Al	Pt	Cr	Co
Módulo de volumen (GPa)	186	72.2	278.3	190.1	191.4
Constante de corte (GPa)	76	26	61	115	75

Sin embargo esto no ocurre para los valores obtenidos. Una hipótesis para este fenómeno es que como el platino disminuye conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico, su contribución al módulo de volumen se ve compensada por el significativo efecto del níquel (50at % en comparación con 5at % para Co y Cr) y de los demás elementos en menor proporción. Sin embargo, estos resultados deben ser corroborados en un trabajo posterior, realizando cálculos para el sistema binario NiAl con inclusiones sistemáticas de cada elemento por separado y así determinar el efecto más importante en el recubrimiento. Los cálculos realizados normalizando al sistema ternario NiAlPt presentan un incremento considerable en el valor de B. La normalización hace que los valores de los tres elementos se sobrevaluen y por consiguiente para cada tiempo de oxidación la contribución de níquel y platino es mayor, dando como resultado un módulo volumétrico mas grande. El contenido de níquel en el recubrimiento como función del tiempo de oxidación se graficó en el eje Y para comparar su evolución con el módulo de volumen. La diferencia entre las dos variables no tiene un significado específico. La similitud entre el módulo de volumen y la composición de níquel demuestra que esta propiedad elástica está influenciada de manera determinante por el incremento de níquel como función del tiempo de oxidación, o bien, por la pérdida de aluminio directamente, ya que estos dos elementos conservan una relación inversa en el recubrimiento.

Como ha sido demostrado en este trabajo y en la literatura, aunque el módulo de volumen incrementa con el tiempo de oxidación, el recubrimiento unión presenta transformación martensítica, por lo tanto, con base en este resultado no es posible determinar el efecto de esta propiedad elástica sobre la naturaleza de dicha transformación. A continuación se presenta el cálculo de la constante de corte tetragonal como función del tiempo de oxidación, la cual ha sido propuesta como una de las explicaciones para la transformación martensítica.

La figura 5.27 presenta los cálculos de constante de corte para el sistema ternario NiAlPt (rombos), los valores reportados en la literatura para el sistema binario (estrellas) y la composición de aluminio (esferas) y platino (triángulos) con el fin de demostrar su influencia sobre esta constante elástica. El tiempo de oxidación es mostrado en el eje X inferior y es utilizado para graficar la constante de corte calculada en este trabajo y las composiciones de aluminio ( $C_{Al}$ ) y platino ( $C_{Pt}$ ) y el eje X superior es la composición de níquel (no la del recubrimiento) utilizada para graficar los valores reportados en la literatura.

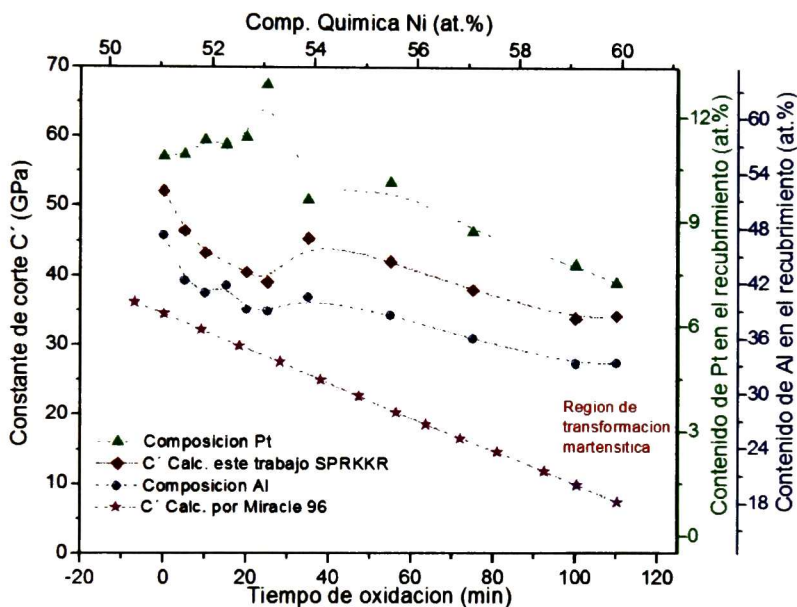


Figura 5.27: Constante de corte  $C'$  y contenido de aluminio en función del tiempo de oxidación.

La constante de corte tetragonal mono-cristalina  $C'$  se obtuvo a partir del cálculo de las constantes elásticas  $C_{11}$  y  $C_{12}$ . (Ver detalles en la sección de cálculos teóricos del capítulo 4). Dicho cálculo se desarrolló aplicando una matriz de deformación ortorrómbica a volumen constante a la red B2 <sup>[Jia06]</sup>, como se ilustra en la descripción teórica del capítulo 4.

Es importante aclarar que para efectos de comparación entre  $C'$  y las composiciones, los puntos iniciales y finales se sincronizaron de acuerdo a la composición de la subred de níquel ( $C_{Ni} + C_{Pt} + C_{Co}$ ; en el caso de tiempos de oxidación) y al níquel del sistema binario (en el caso de  $C'$  de la literatura). Con esto,  $C'_{calculada}$ ,  $C_{Al}$  y  $C_{Pt}$ , y  $C'$  literatura (el segundo punto) inician en 51at. % y terminan en 60at. %. En el apéndice se presentan las tablas con las composiciones

de la subred del níquel utilizadas para la sincronización mencionada.

La diferencia que se observa entre los valores calculados y los valores reportados en la literatura contiene las contribuciones del tipo de aproximación empleada y del efecto del platino como elemento substitucional en la subred del níquel. Si bien se tienen errores inherentes en los cálculos, estos son arrastrados para cada tiempo de oxidación como un valor constante, de tal manera que la influencia de los elementos ternarios se puede leer del comportamiento de la curva  $C'$  vs tiempo. Se observó en general que la constante de corte para el sistema NiAlPt disminuyó con el incremento del tiempo de oxidación, lo cual está de acuerdo a lo reportado por [Mir93] para el sistema NiAl. Como se observa de la gráfica la constante de corte está gobernada principalmente por el comportamiento de aluminio en la estructura B2, aunque se observa un efecto negativo del platino para los primeros 25 minutos de oxidación, puesto que a medida que este incrementa en el recubrimiento, la constante disminuye significativamente. El efecto del platino también puede ser explicado de manera cualitativa al analizar la evolución de  $C'$  y su relación con  $C_{Al}$  y  $C_{Pt}$  durante el tratamiento térmico. Teniendo en cuenta que  $C'$  es disminuida por el Pt y depende fuertemente del Al, durante los primeros 25 minutos de oxidación.  $C'$  cae de manera acelerada porque tiene las contribuciones del incremento de níquel y la pérdida de aluminio. Incluso, justo en el minuto 25 el aluminio tiende a estabilizarse y el platino incrementa súbitamente, lo cual es reflejado en que  $C'$  sigue disminuyendo. En el minuto 35  $C_{Al}$  aumenta y  $C_{Pt}$  disminuye incrementando significativamente  $C'$  y corroborando con esto el efecto que se acaba de analizar. Después de 35 minutos la constante de corte se ve poco influenciada por el Pt debido a su disminución y evoluciona de acuerdo al comportamiento del Al. La distancia entre las curvas  $C'$  y  $C_{Al}$  % también permite identificar el efecto negativo del Pt sobre la constante elástica, dado que para valores menores a 30 minutos, cuando el contenido de Pt es más alto, la distancia es menor. En cambio para valores mayores a 30 minutos, cuando el contenido de Pt es menor la distancia incrementa. Según lo reportado en la literatura la transformación martensítica en estructuras BCC está relacionada directamente con la inestabilidad de la estructura, debido a la disminución de la constante de corte [Ren00] y [Ots01]. Se tiene entonces, al igual que ha sido sugerido por otros autores [Jia06a], que la disminución de

la constante de corte en el recubrimiento unión como función del tratamiento térmico favorece la transformación martensítica, mediante el aumento de la probabilidad de la deformación de corte  $110 < 110 >$  de la red BCC. Esto fue corroborado en este trabajo por las caracterizaciones estructurales de las muestras, en la cual empieza a aparecer la fase martensita a partir de 75 minutos de oxidación y se establece con mayor proporción para 100 y 110 minutos. Dado que la disminución de  $C'$  representa menor dificultad para la transformación  $B2 \rightarrow L1_0$ , la transformación martensítica que se produce durante el enfriamiento de la turbina será a mayor temperatura. Los resultados obtenidos en esta tesis permiten concluir que el platino contribuye al decremento de la constante de corte y por consiguiente al incremento de la temperatura de transformación martensítica “ $M_s$ ”. En un trabajo próximo será calculada la constante de corte trigonal  $C_{44}$ , con la cual se podrá obtener el módulo de corte policristalino, el cual representa mejor el comportamiento del recubrimiento unión.

A continuación se presentan los resultados de cálculos de estructura electrónica, realizando una deformación tetragonal (“bain-path”) a la estructura B2 para los sistemas binarios NiAl, NiPt y AlPt. En la figura 5.28 se condensan las curvas de energía en función de la tetragonalidad para los tres sistemas estudiados. El eje Y izquierdo muestra la energía (eV) del cálculo para NiAl (cuadrados) y el eje Y derecho para NiPt (círculos) y AlPt (triángulos). En el eje X se ilustra la relación de parámetros de red  $a/c$  (adimensional) iniciando en valores correspondientes a compresión y terminando en valores correspondientes a expansión de la red. Adicional, en la figura se presentan los valores de la energía calculada para los sistemas binarios en estructura B2. Se utilizaron las mismas figuras geométricas que en el caso de bain-path, pero en colores amarillo, rojo y rosado. Los cálculos fueron realizados mediante el código VASP, aplicando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y utilizando el método proyector de ondas aumentadas (PAW). Se utilizaron 5000 puntos k recíprocos por átomo (parámetro optimizado en otro trabajo).

El estudio de cada estructura consistió en comprimir y expandir la red B2 y calcular la energía para cada punto. De los resultados se observó que los mínimos de energía para las curvas de los sistemas AlNi y AlPt coincidieron con las energías calculadas para sus estructuras cúbicas. Lo cual indica que estos dos sistemas son estables en estructura cúbica. El resultado es muy

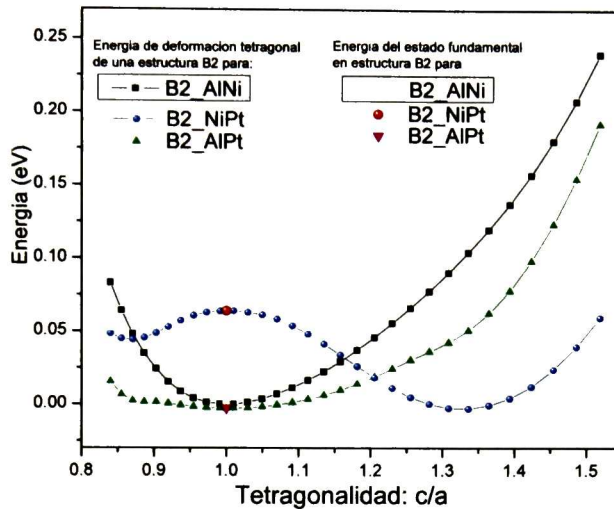


Figura 5.28: Cálculos de energía para deformación tetragonal para los sistemas cristalinicos B2 NiAl, NiPt y AlPt.

conocido para el sistema NiAl, pues se sabe que este es la fase austenita y que tiene estructura B2 cúbica. A pesar de que el sistema AlPt no ha sido tan estudiado en el área de recubrimientos como el NiAl, es de esperarse que sea estable en estructura cúbica por la preferencia de sitios del Pt por la subred del Ni. La energía calculada para el sistema cúbico NiPt coincidió con el máximo de la curva de deformación tetragonal. El mínimo de energía de dicha curva se dio en  $c/a = 0,86$  para la compresión de la estructura y  $c/a = 1,35$  para la expansión (indicados con flechas en la figura), lo cual demuestra que este sistema es estable en estructura tetragonal. Este resultado sugiere que el platino favorece la estabilidad de la estructura tetragonal y demuestra una vez más el efecto que este tiene sobre la transformación martensítica, al igual que se encontró para el estudio de la constante de corte tetragonal  $C'$ . Se proponen estudios futuros de cálculos de superceldas para incluir al Pt en el sistema binario NiAl en composiciones diferentes a la estequiométrica y así determinar con mayor precisión el efecto de este elemento ternario en la transformación martensítica en el recubrimiento unión. Los resultados del estudio termodinámico del sistema ternario NiAlPt empleando la metodología CALPHAD se muestran a continuación.

En el estudio realizado se lograron reproducir las bases de datos y los diagramas de fase para los sistemas binarios NiPt [Xia09] y AlPt [Kai00] a partir de los parámetros termodinámicos reportados en la literatura. Adicional a esto, se graficó el diagrama binario NiAl y el ternario NiAlPt usando la base de datos reportada por [Xia09]. Las bases de datos fueron reproducidas utilizando el programa ThermoCalc, el cual se basa en la representación de las propiedades termodinámicas de las fases en equilibrio y permite adicionar fases individuales. El cálculo de las estabilidades relativas de las fases se realizó utilizando su energía libre de Gibbs. Los modelos tomados de la literatura tienen en cuenta la contribución de energía libre de Gibbs para elementos puros y para compuestos estequiométricos, al igual que para fases solución multi-componentes y soluciones sólidas (ver detalles en la sección de cálculos teóricos del capítulo 4). En la figura 5.29

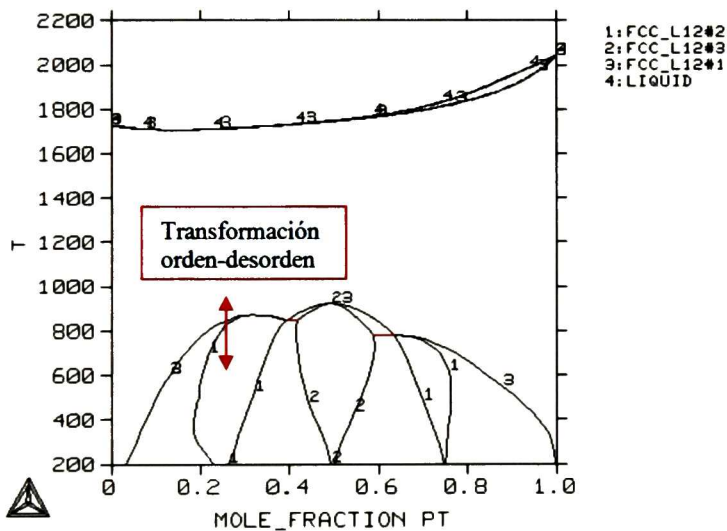


Figura 5.29: Diagrama de fase binario NiPt reproducido de la literatura [Xia09].

se presenta el diagrama binario del NiPt en el rango de temperatura de 200 a 2200 K, en el cual se identifican las fases líquida, desordenada A1-FCC, solución sólida B2-NiPt y las fases ordenadas  $L1_2 - Ni_3Pt$  y  $L1_2 - NiPt_3$ , así como también las regiones de mezcla entre estas fases. En el cálculo del diagrama de fase se tuvo en cuenta la transformación orden desorden que ocurre entre la fase ordenada  $L1_2 - Ni_3Pt$  y la desordenada A1-FCC, como se ilustra en la gráfica. En la figura 5.30 se presenta el diagrama de fase AlPt en el rango de temperatura



desde 600 hasta 2100 K obtenido con la base de datos reproducida, a partir de parámetros termodinámicos optimizados en otro trabajo. Se identificaron las fases estequiométricas  $Al_{21}Pt_5$ ,  $Al_{21}Pt_8$ ,  $Al_2Pt$ ,  $Al_3Pt_2$ ,  $B2 - AlPt$  y  $Al_3Pt_5$ , las cuales se caracterizan porque no presentan un rango de solubilidad y por tanto no consideran desordenamiento. Las regiones que se encuentran entre las líneas verticales son de mezcla de fases estequiométricas.

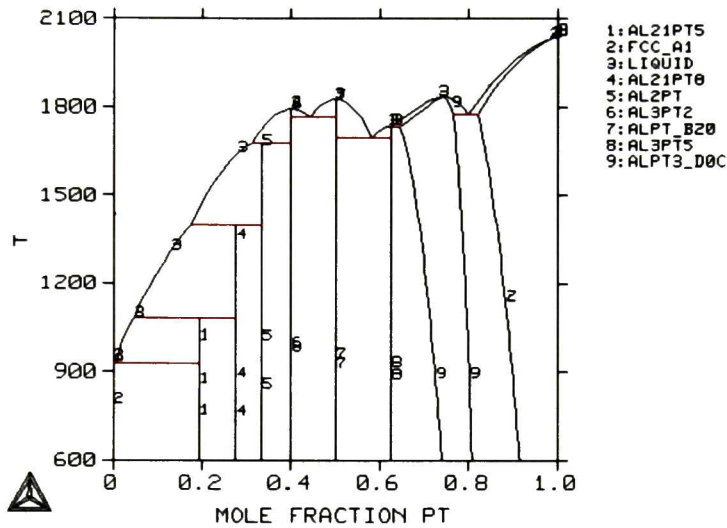


Figura 5.30: Diagrama de fase binario AlPt reproducido de la literatura [Kai00]

Los dos diagramas binarios anteriores son iguales a los reportados por los autores mencionados, lo cual demuestra que las bases de datos fueron definidas de una forma correcta.

Las siguientes dos figuras muestran diagramas de fase que fueron graficados utilizando una base de datos propuesta en la literatura, a diferencia de los dos diagramas anteriores, para los cuales fue posible construir la base de datos con parámetros termodinámicos reportados.

La figura 5.30 muestra el diagrama binario NiAl en el rango de temperatura de 600 a 2400 K. En este caso se identificaron las fases estequiométricas  $Al_3Ni$  y  $Al_3Ni_5$ , la fase líquida y las soluciones sólidas  $L1_2 - NiAl$ ,  $Al_3Ni_2$  y la  $B2 - NiAl$ . En este caso se obtuvo que en el diagrama la fase  $Al_3Ni_5$  es estequiométrica, lo cual está en desacuerdo con la literatura [Che03a] y es sujeto de revisión y mejora.

Y finalmente se presenta en la figura 5.30 el diagrama de fase ternario NiAlPt a 1375 K, graficado utilizando la base de datos mencionada. Para graficar el diagrama ternario se utilizó el método

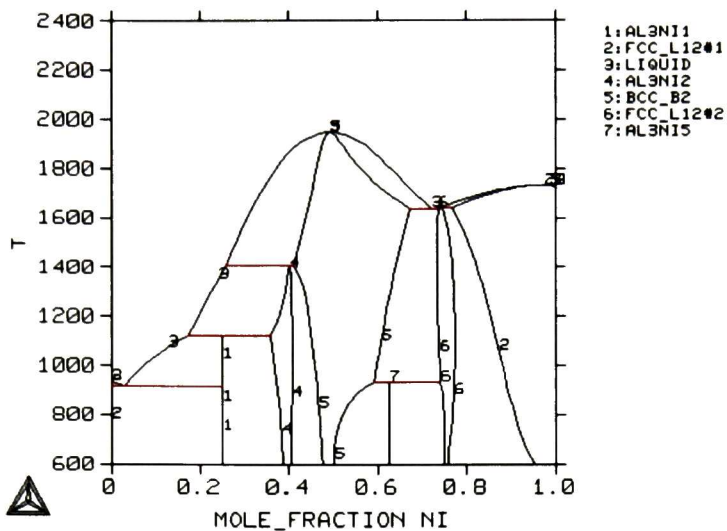


Figura 5.31: Diagrama de fase binario NiAl reproducido de la literatura [Xia09]

de minimización global de ThermoCalc, con el fin de determinar el mínimo de energía global entre las 3 fases  $L1_2$ -FCC para los sistemas NiAl, NiPt y AlPt. Se identificaron las fases líquida en la región rica en Al y en la región NiPt, y las soluciones sólidas  $B2 - (Ni, Pt)Al$ ,  $Al_{21}Pt_8$ ,  $Al_2Pt$ ,  $Al_3Pt_2$ ,  $AlPt$ ,  $Al_3Ni_2$ ,  $Al_3Pt_5$ ,  $AlPt_2$  y las tres fases  $L1_2.s$

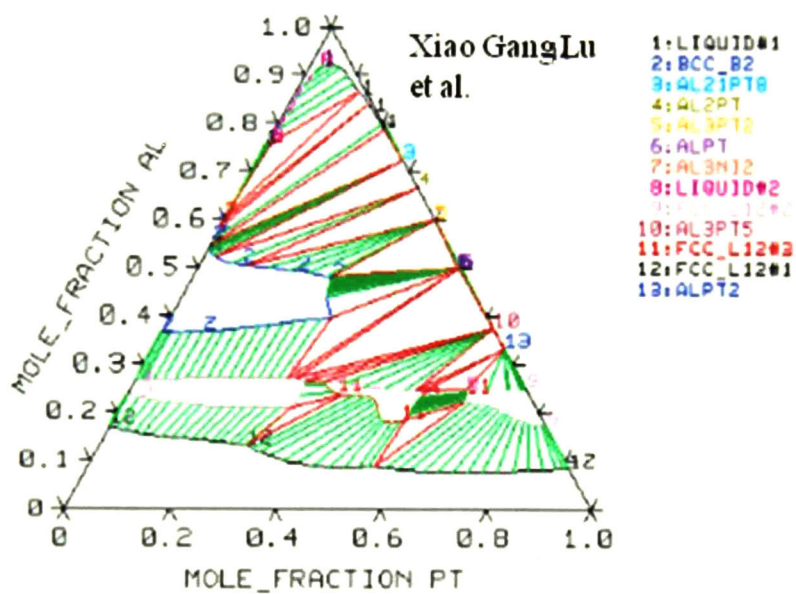


Figura 5.32: Diagrama de fase binario NiAlPt reproducido de la literatura [Xia09]

## Capítulo 6

# CONCLUSIONES

A continuación se presentan los logros obtenidos del trabajo realizado y las proyecciones de trabajo a realizar en el futuro.

- Se estudió la evolución estructural, microestructural y química del recubrimiento de enlace como función del tiempo de tratamiento térmico, durante las primeras etapas de oxidación.
- Se encontró que el óxido crecido en la superficie es determinante para el tiempo de transformación martensítica en el recubrimiento unión porque se tienen las mejores condiciones de protección: 15 horas y 75 minutos. Con ello, se demostró el efecto protector que tiene el recubrimiento unión sobre los mecanismos de difusión y la estabilidad estructural de la fase B2-(Ni,Pt)Al.
- La combinación del trabajo experimental y teórico permitió entender la relación de ubicación de los elementos ternarios en las subredes de la fase B2-(Ni,Pt)Al.
- Se explicó la naturaleza de la oxidación de un recubrimiento unión comercial B2-(Ni,Pt)Al utilizando un diagrama de fases para el sistema ideal NiAlPt.
- Se adquirieron habilidades en el manejo de las herramientas computacionales para entender el comportamiento del recubrimiento unión desde la descripción atomística mediante

los códigos VASP y SPRKKR y termodinámica mediante el programa ThermoCalc.

- Se encontró que la fase B2-AlNi y B2-AlPt son estables en simetría cúbica y la fase B2-NiPt es estable en simetría tetragonal.
- Se realizaron cálculos de estructura electrónica para el sistema B2-(Ni,Pt)Al como función de la composición química que permitieron entender la relación entre la composición y la estabilidad de la fase primaria.
- Se estableció la relación entre el parámetro de red y las constantes elásticas simuladas con la composición de Al.
- Los cálculos de deformación tetragonal y constante de corte permitieron verificar el efecto negativo que tiene el platino sobre la estabilidad estructural de la fase B2.
- Se reprodujeron los resultados de reportados para el sistema NiPt y AlPt mediante el programa thermoCalc.
- Se usó la base de datos reportada por <sup>[Xia09]</sup> para graficar los diagramas AlNi y AlNiPt.

## 6.1. TRABAJO FUTURO

- Realizar medidas de difracción de rayos X de alta temperatura para determinar la temperaturas  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ .
- Estudiar el efecto del Pt, Cr y Co sobre la temperatura de transformación martensítica mediante las medidas HTXRD.
- Realizar cálculos de estructura electrónica con inclusión sistemática de elementos ternarios en la estructura B2-NiAl para determinar el efecto de estos de manera aislada.

- Estudiar las propiedades mecánicas del recubrimiento de enlace en diferentes granos que corresponden a composiciones diferentes de Ni y Pt.
- Estudiar las propiedades mecánicas del recubrimiento unión en granos con diferente orientación de los planos de hábito.

# Bibliografía

- [1] <sup>[Alv10]</sup> J.M. Alvarado. *Estudio y Caracterización de recubrimientos barraras térmicas de álabes de turbinas de gas*. Tesis de doctorado (2010), Cinvestav Unidad Querétaro.
- [2] <sup>[Ree06]</sup> Roger C. Reed. *The superalloys fundamentals and applications*, Cambridge University Press New York, (2006), ISBN-13 978-511-24546-6.
- [3] <sup>[Bos07]</sup> S. Bose. *High Temperature Coatings*, Elsevier Science and Technology Books Pub, (2007), ISBN: 0750682523. Chapter 7.
- [4] <sup>[Gra97]</sup> H.J. Grabke, M. Schütze. Oxidation of intermetallic. Ed. Wiley-VCH.1997. Capítulo 2. 1997
- [5] <sup>[Boz95]</sup> Guillermo Bozzolo, Carlos Amador, I, John Ferrantec, Ronald D. Noebec. MODELLING OF THE DEFECT STRUCTURE OF B2-NiAl. Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 33, No. 12, pp. 1907-1913, 1995
- [6] <sup>[Tol09]</sup> V.K. Tolpygo, D.R. Clarke. Rumpling of CVD (Ni,Pt)Al diffusion coatings under intermediate temperature cycling.
- [7] <sup>[Hou07]</sup> P.Y. Hou and V.K. Tolpygo., Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings . Surface & Coatings Technology, 202, 623 - 627, 2007.
- [8] <sup>[Xia93]</sup> H. Xiao, I Baker Long range order and defect concentrations in NiAl and CoAl. Acta Metall. Mater. Vol 42 No. 5 pp. 1535-1540. 1994.

- [9] <sup>[Che03a]</sup> M.W. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel and K.J. Hemker., Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings, *Acta Materialia*, 51, 4279-4294, 2003.
- [10] <sup>[Che03b]</sup> M.W. CHEN, K.J.T. LIVI, P.K. WRIGHT, and K.J. HEMKER, Microstructural Characterization of a Platinum-Modified Diffusion Aluminide Bond Coat for Thermal Barrier Coatings, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, VOLUME 34A, OCTOBER 2003*, 2289-2299.
- [11] <sup>[Eva01]</sup> A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in materials science*, 46, 505-553. page 511. 2001.
- [12] <sup>[Gle04]</sup> B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi, and D. Sordelet, The Ni-Al-Pt System Phase Equilibria and Interdiffusion Behavior.
- [13] <sup>[Gly04]</sup> M.L. Glynn, M.W. Chen, K.T. Ramesh and K.J. Hemker, The Influence of a Martensitic Phase Transformation on Stress Development in Thermal Barrier Coating Systems, *35A*, 2779-2286, 2004.
- [14] <sup>[Huo09]</sup> Y.Q. Huo, J.G. Li. Influence of Aluminium addition on martensitic transformation and magnetic properties of Ni-Fe-Ga Ferroagnetic shape memory alloys. *Journal of alloys and compounds*. 485, 300-303. 2009.
- [15] <sup>[Jia05]</sup> Jianfeng Wan, Shipu Chen. Martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based alloys. *Current opinion in Solid State & Materials Science*. 9, 303-312. 2005.
- [16] <sup>[Nit02]</sup> Nitin P. Padture, Maurice Gell,1 Eric H. Jordan, Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, *Materials Science; Review*, Vol 296, APRIL 2002, 280-284.
- [17] <sup>[Pot97]</sup> P.L. Potapov, S.Y. Song, V.A. Udoenko, and S.D. Prokoshkin. X-ray Study of Phase Transformations in Martensitic Ni-Al Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A, 1133-1142, 1997.



- [18] <sup>[Sar09]</sup> U. Sari, T Kirindi, M. yüksel, S. Agan. Influence of Mo and Co on the magnetic propertires and martensitic transformation characteristics of a Fe-Mn alloy. Journal of alloys and compounds. 476, 160-163. 2009.
- [19] <sup>[Smi06]</sup> Smith W. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. McGraw-Hill, 2006.
- [20] <sup>[Tho10]</sup> R.J. Thompson a, J.C. Zhao b, K.J. Hemker, Effect of ternary elements on a martensitic transformation in b-NiAl, Intermetallics 18 (2010) 796-802.
- [21] <sup>[Tol04]</sup> V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings Part I: an experimental assessment, Acta Materialia 52 (2004) 5115-5127.
- [22] <sup>[Xia06]</sup> HE. Xiang-ming, Zhao Long-zhi, DUO shu-wang. Stress induced martensítica transformation in (Ni<sub>47</sub>Ti<sub>47</sub>)<sub>100-x</sub>Nbx shape memory alloys with wide hysteresis. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 16, s42-s46. 2006.
- [23] <sup>[Zha03]</sup> Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings, Surface and Coatings Technology 19-24, 2003.
- [24] <sup>[Zha05]</sup> L.C. ZHANG and A.H. HEUER, Microstructural Evolution of the Nickel Platinum-Aluminide Bond Coat on Electron-Beam Physical-Vapor Deposition Thermal-Barrier Coatings during High-Temperature Service, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, VOLUME 36A, January 2005 43-53.
- [25] <sup>[Udh10]</sup> V. Udhayabanu, K.R. Ravi, V. Vinod, B.S. Murty. Synthesis of in-situ NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite by reactive milling and subsequent heat treatment. Intermetallics 18 (2010) 353-358
- [26] <sup>[Zia03]</sup> Eleni Ziambaras and Elsebeth Schröder. Theory for structure and bulk modulus determination. PHYSICAL REVIEW B 68, 064112 2003
- [27] <sup>[Bad01]</sup> H.K.D.H. Bhadeshia. Martensitic transformation. Enciclopedia of Materials: Science and Technology (Second edition). 5203-5206. 2001

- [28] <sup>[Yan94]</sup> J.H. Yang, C.M. Wayman. On the formation mechanism of Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> in NiAl- base alloys: Part I: Microstructures. *Intermetallics* 2. 111-119. 1994
- [29] <sup>[Dom02]</sup> Dominique Schryvers. *International Journal of Solids and Structures* 39. 3543-3554. 2002.
- [30] <sup>[Cha76]</sup> Chakravorty S. Wayman C.M. *Metall. Trans.* 7A. 569. 1976
- [31] <sup>[Tolp04]</sup> V.K. Tolpygo, D.R. Clarke. On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part I: an experimental assessment, *Acta Materialia* 52 (2004) 5115-5127
- [32] <sup>[Cul56]</sup> ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY B. D. CULLITY. capitulo 11. versión 3. 1956
- [33] <sup>[Jia06a]</sup> C. Jiang, D.J. Sordelet, B. Gleeson. Effects of Pt on the elastic properties of B2 NiAl: A combined first-principles and experimental study. *Acta Materialia* 54 (2006) 2361-2369
- [34] <sup>[Jia06b]</sup> Chao Jiang, Brian Gleeson. Effects of Cr on the elastic properties of B2 NiAl: A first-principles study. *Scripta Materialia* 55 (2006) 759-762
- [35] <sup>[Jia05]</sup> C. Jiang a, M.F Besser a,b, D.J. Sordelet a,b, B. Gleeson a,b A combined first-principles and experimental study of the lattice site preference of Pt in B2 NiAl. *Acta Materialia* 53 (2005) 2101-2109.
- [36] <sup>[Mir93]</sup> D. B. MIRACLE. OVERVIEW NO. 104 THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NiAl. *Acta metall, mater.* Vol. 41, No. 3, pp. 649-684, 1993
- [37] <sup>[Jos05]</sup> Joseph Peter Henderkott. Mechanisms associated with rumpling of Pt-modified P-NiAl coatings. Tesis de maestría. Universidad del estado de IOWA. 2007
- [38] <sup>[Kit96]</sup> Charles Kittel. *Introducción a la física del estado sólido.* 7ma edición. Cap 3. 1996.
- [39] <sup>[Bir78]</sup> Birch F *J Geophys Res* 1978:83:1257
- [40] <sup>[Ren00]</sup> Ren X, Otsuka K. *Mater Sci Forum* 2000;327:429-32.
- [41] <sup>[Ots01]</sup> Otsuka K, Ren X. *Mater Sci Forum* 2001:394-5:177-84.

- [42] <sup>[Kai00]</sup> Kaisheng Wu and Zhanpeng Jin. Thermodynamic Assessment of the Al-Pt Binary System. *Journal of Phase Equilibria* Vol. 21 No. 3 2000
- [43] <sup>[Xia09]</sup> Xiao-Gang Lu, Bo Sundman, John Ågren. Thermodynamic assessments of the Ni-Pt and Al-Ni-Pt systems. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2009) 450-456
- [44] <sup>[Sco01]</sup> Scot J. Laney. EFFECT OF SURFACE CONDITIONING OF PLATINUM ALUMINIDE BOND COATS ON THERMAL BARRIER COATING LIFE. Tesis de maestría. University of Pittsburgh, 2001.
- [45] <sup>[Sil03]</sup> Silke Wöllmer, Stefan Zaefferer, Mathias Göken, Thomas Mack, Uwe Glatzel. Characterization of phases of aluminized nickel base superalloys. *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 83-96.
- [46] <sup>[Pay92]</sup> M.C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 64, No.4, October 1992.
- [47] <sup>[Ans97]</sup> Ibrahim Ansara, Nathalie Dupin, Hans Leo Lukas, Bo Sundman. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system. *Journal of alloys and compounds* 247 (1997) 20-30.
- [48] <sup>[Din91]</sup> A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements. *CALPHAD* Vol. 15, No 4, pp 317-425. 1991.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. LUIS ALBERTO CÁCERES DÍAZ TITULADA: "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MORFOLÓGICAS Y QUÍMICAS DE RECUBRIMIENTOS DE ENLACE B<sub>2</sub>-(Ni,Pt)Al Y SU TRANSFORMACIÓN A LA FASE L<sub>10</sub>-(Ni,Pt)Al", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TRECE DIAS DEL MES DE DICIEMBRE DEL AÑO DOS MIL ONCE.



Dr. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



Dr. RAYMUNDO GERARDO ARRÓYAVE QUINTERO



Dr. LUIS GERARDO TRÁPAGA MARTÍNEZ



Dr. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0010811