

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD QUERETARO**

**Análisis de las Propiedades Mecánicas y Químicas de Sistemas de
Recubrimientos del Tipo β -(Ni,Pt)Al + René N5 Sometidos a Tratamiento
Térmicos de Pre-oxidación**

Tesis que presenta

John Edison García Herrera

Para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias en la Especialidad de Materiales

Directores de Tesis:

Juan Muñoz Saldaña

Luis Gerardo Trápaga Martínez

Santiago de Querétaro, Qro.

Noviembre 2012

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF.. CQ 00203
ADQUIS.. CQ-218-551
FECHA: 12-07-2013
PROCED.. Dep-2013

AGRADECIMIENTOS

A Dios: Por guiarme en este camino que hoy me permite llegar hasta esta etapa de la vida.

A mi Madre Josefina Herrera.

Por el sacrificar por sus hijos los momentos de su vida que nunca se repetirán ni recuperará.

A mis hermanos Julián, Leidy Johana y Abuelos Bernardo y Luzmila.

Por los pocos instantes pero de calidad sin igual que me motivaron en su momento.

A Diana Milena y Juan Sebastián.

Por darme y mantener la ilusión motivadora desde el primer instante que empezaron a ser parte de la construcción del proyecto de vida.

A mis asesores de tesis Juan Muñoz y Luis Gerardo Trápaga

Por el apoyo brindado para llevar a cabo este trabajo.

A mi amigos y compañeros Luis Alberto y Juan Manuel.

A cada uno por todo ese tiempo académico y personal dedicado para llegar hasta este punto.

A Todo el grupo de cerámicos

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; los ingenieros de LAPEM Fernando Bravo Barrera y Arturo Rabago Medina.

Por la disposición que tuvieron para explicarme el manejo y el acceso a los equipos.

Y Finalmente doy los agradecimientos especiales al CONACYT

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

TABLA DE CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN.....	1
2	ANTECEDENTES.....	6
2.1	Sistemas de Recubrimientos de Barreras Térmicas (TBC's).....	6
2.1.1	Súper Aleaciones (SA)	8
2.1.2	Recubrimiento Primario De Unión (BC).....	10
2.1.2.1	Fase β -NiAl.....	11
2.1.2.2	Fase γ' -Ni ₃ Al.....	12
2.1.2.3	Recubrimientos por Difusión de Aluminio.	12
2.1.2.4	Recubrimientos por Difusión de Aluminio Modificados con Platino.	14
2.1.2.5	Degradación De Los Recubrimientos Por Difusión.....	16
2.1.2.6	Efecto de la Adición de Pt en los Recubrimientos.	16
2.1.2.7	Efecto del Pt en la Difusión de Ni y Al	18
2.1.2.8	Influencia del Pt en la Adherencia del Óxido.	18
2.1.2.9	Efecto De La Adición De Cr.....	19
2.1.3	Óxido Crecido Térmicamente (TGO).....	20
2.1.4	Recubrimiento Cerámico Superior (TC).....	21

2.2	MeCanismos que limitan la durabilidad de los TBC's	23
2.2.1	Mecanismos Extrínsecos.....	23
2.2.2	Mecanismos Intrínsecos.....	24
2.3	Oxidación.....	25
2.3.1	Formación de Óxido.....	26
2.3.2	Aspectos Termodinámicos.....	28
2.3.3	Pre-Oxidación De BC's.....	31
3	OBJETIVOS	43
3.1	Objetivo General:.....	43
3.2	Objetivos Específicos:	43
4	Trabajo experimental.....	44
4.1	Muestras.....	44
4.2	Tratamiento De Pre-Oxidación	44
4.3	Preparación de las muestras para la caracterización	46
4.4	Caracterización De Las Muestras Después Del Tratamiento De Pre-Oxidación.	47
4.4.1	Caracterización Mecánica.....	48
4.4.2	Caracterización Química del BC.....	50
4.4.3	Difracción de Rayos X.....	51
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
5.1	Anisotropía en La Superaleación René N5.....	52
5.2	Determinación del Radio de la punta Berkovich Usada.....	56

5.3	Propiedades Mecánicas del BC sometidos a tratamientos térmicos.	60
5.4	Evolución de la composición química en el BC para los diferentes condiciones de los tratamientos de pre-oxidación.	62
5.5	Propiedades Mecánicas de la SA Después de los Tratamientos Térmicos.	69
5.6	"rafting", Microestructura observada en la SA.	73
6	CONCLUSIONES.....	76
6.1	Prespectivas y Trabajo Futuro.....	78
7	BIBLIOGRAFÍA.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Sección transversal ^[1] de los alabes de la parte caliente de la turbina CFM 56 ^[12] , con los canales internos para la refrigeración con aire y sistema TBC's para la protección térmica....	7
Figura 2. 2 Estructura γ - γ' de las Superaleaciones.	9
Figura 2. 3 Evolución de la capacidad a alta temperatura de las superaleaciones durante un periodo de 60 años desde su aparición en la década de 1940's ^[14]	9
Figura 2. 4. Diagrama de fase de NiAl ^[18]	11
Figura 2. 5. Proceso de Cementación en Paquete ^[21]	13
Figura 2. 6. (a) Imagen SE de la sección transversal del recubrimiento en el condición "Terminado". Una zona de una sola fase β -(Ni,Pt)Al es visible en la parte superior de la zona de interdifusión (IDZ). Las áreas brillantes en los IDZ son precipitados que contiene principalmente Ta, Cr, Co, W, Ni. (b) Imagen BSE de la Sección transversal del recubrimiento en condición "terminado" ^[22] . La zona exterior es un área de dos fases que contiene β -NiAl (áreas oscuras) y PtAl ₂ (zonas brillantes). Por debajo de este una zona intermedia de una fase β -NiAl con pequeños precipitados (de elementos de aleación tales Cr, Co, W).	15
Figura 2. 7. Sección Isotérmica del Diagrama de Fases Ternario Ni-Al-Pt a 1150°C/(1100 °C) ^[20]	17
Figura 2. 8. Diagrama de fases binario para el sistema ZrO ₂ -YO _{1.5} que muestra las fases esperadas ^[1] . Una línea superpuesta que representa la durabilidad cíclica ^[3]	21

Figura 2. 9. Resumen de Mecanismos de Falla Extrínsecos que Producen Desprendimientos del TC^[1].....23

Figura 2. 10. Resumen de Mecanismos de Falla Intrínsecos que Producen Desprendimientos del TC^[1].....24

Figura 2. 11. Proceso Electroquímico Que Ocurre Durante La Oxidación Gaseosa^[52].....26

Figura 2. 12. Ilustraciones Esquemáticas De Los Principales Fenómenos Que Tienen Lugar Durante La Reacción Del Oxígeno y Los Metales^[21].27

Figura 2. 13. Energía Libre De Formación Estándar De Los Óxidos Por Mol De Oxígeno En Función De La Temperatura^[53].....30

Figura 2. 14. Sección Transversal: a) Después del Depósito del TC en BC sin pre-oxidar y b) Después del Depósito del TC en BC pre-oxidado^[7].....32

Figura 2. 15. Ganancia en peso durante la oxidación cíclica de los grupos de muestras. Los resultados de las muestras sin TC y las que se les depositó el TC están representados por las áreas sombreadas^[7].33

Figura 2. 16. Microestructura de Tres BC Idénticos, a) Con TC, b) Sin TC y c) Pre-oxidados, Después de 500 Ciclos de 1 hora^[7].33

Figura 2. 17. Sección Transversal TBC's de Referencia en Condiciones de Recubrimiento^[8]. ...34

Figura 2. 18. Sección Transversal de Muestra Pre-oxidada en una Baja pO₂ (Muestra 1)^[8].35

Figura 2. 19. Sección Transversal de Muestra Pre-oxidada en una Baja pO₂ (Muestra 2)^[8].36

Figura 2. 20. Sección Transversal de Muestra Pre-oxidada en Intermedia pO₂^[8].....36

Figura 2. 21. Correlación del tamaño de grano de alúmina en las condiciones de pre-oxidación con la vida de los TBC's. En la fase similar y composición química (α -alúmina pura), el mayor

tamaño de grano de oxido se alcanza a una presión intermedia y contribuye a un mejor rendimiento ^[8]	37
Figura 2. 22. Morfología Superficial de Cada Muestra en la Condición pre-oxidación ^[9]	38
Figura 2. 23. Secciones Transversales de las Fracturadas del TGO inicial de cada muestra. Las Flechas indican la superficie de TGO y la interfaz de capa TGO/BC. Tenga en cuenta la magnificación diferente de A ^[9]	39
Figura 2. 24. Imágenes de SEM de Cada Muestra Después del Depósito del TC ^[9]	40
Figura 2. 25. Espesor del TGO de Cada Muestra Como una Función del Tiempo de Exposición Térmica a 1200 °C ^[9]	41
Figura 2. 26. Microestructuras de Cada Muestra Después de Tratamiento Térmico a 1200 °C durante 50 h ^[9]	41
Figura 2. 27. Ciclos de Vida Cada Muestra ^[9]	42
Figura 4. 1. Esquema del Sistema Usado para los Tratamientos de Pre-oxidación	45
Figura 4. 2. Direccion Principales Sobre Las Muestras ^[55]	46
Figura 4. 3. Sección Transversal Montada de Forma Encontrada en Resina Conductora.	47
Figura 4. 4. Curva Carga-Desplazamiento Característica de un ensayo de nanoindentación.	48
Figura 4. 5. Función de Carga Usada en los Ensayos de Nanoindentación.	50
Figura 4. 7. Imagen del Software INCA para el Análisis EDX en la Sección Transversal del BC y espectro instantáneo.	51
Figura 5. 1. Ilustración Esquemática de las Estructuras Equiaxiales, Columnares y monocristalinas utilizados para álabe de turbinas aeronáuticas ^[15]	52
Figura 5. 2. Representación Esquemática de los Cambios en la Forma Sucesivas Incontables Durante la Evolución Estructural de un Precipitado Libremente en Crecimiento ^[58]	53

Figura 5. 3. Alineación de la Estructura Dendrítica con la Microestructura de la Superaleación γ - γ' y Trazo de Líneas De Corte.....54

Figura 5. 4. EBSD Análisis para Estimar la Desorientación SA Desde la Dirección [001], Como Resultado de la Preparación de la Muestra.....55

Figura 5. 5. Variación del desempeño de la superaleación Mar-M247 monocristalina deformada en fluencia primaria a 760 °C. Las Orientaciones cerca de [011] tienen la vida de ruptura más corta, orientaciones cerca de [111] son las mejores y con [001] con un muy buen desempeño^[62].
.....56

Figura 5. 6. Ajustes de la Ecuación 5.2 para Determinar el Radio de la Punta Berkovich.58

Figura 5. 7. Determinación del Radio de la Punta Berkovich a Partir de los Dos Ajuste.....58

Figura 5. 8. Ajuste Hertziano con un $R=638$ nm para obtener el E_r de la Sílice.59

Figura 5. 9. Resumen de las Propiedades Mecánicas de los Bond Coat Pre-oxidados.60

Figura 5. 10. Sección Transversal y Perfil del Análisis EDX en el BC62

Figura 5. 11. Composición Promedio de Al para cada BC pre-oxidado.....62

Figura 5. 12. Concentración de Aluminio en la Sección Transversal del BC Medida Desde el TGO.63

Figura 5. 13. Transformación Martensítica en la β -NiAl.....65

Figura 5. 14. Composición de Ni, Pt, Cr y Co en los BC Después de Pre-oxidados.....65

Figura 5. 15. Evolución Química de los BC a las Diferentes Condiciones de Pre-oxidación normalizadas al Ni-Pt-Al.66

Figura 5. 16. Patrones de Difracción de R-X De los Tres BC Pre-oxidados a 1150°C.....68

Figura 5. 17. Resumen de Propiedades Mecánicas de la SA René N5.....69

Figura 5. 18. Propiedades Mecánicas de Tres SA de Primera, Segunda y Tercera Generación^[13].
.....71

Figura 5. 19. Ajuste Hertziano Para la SA sin Tratamiento, Usando el Radio de Punta $R=638$ nm.	72
Figura 5. 20. (a) Degradación de la Microestructura Hasta el Desarrollo Completo del Rafting. (b) Representación Esquemática de los Cambios Dimensionales en la Microestructura en Tres Diferentes Estados de degradación ^[83]	74
Figura 5. 21. Zona de Desarrollo de la Microestructura de Rafting en la SA René N5.	75

RESUMEN

Este trabajo se desarrolló con muestras de recubrimientos (BC) de unión de General Electric tal y como se utilizan en la preparación de sistemas de recubrimientos barras térmicas (TBC's) para su uso en álabes de turbina. Particularmente se reporta el efecto de la presión parcial de oxígeno (pO_2) en tratamientos de pre-oxidación isotérmica sobre las propiedades mecánicas y químicas de BC de β -(Ni,Pt)Al en sustratos de superaleación (SA) ReneN5. Se ha reportado en la literatura que los tratamientos de pre-oxidación a baja pO_2 antes del depósito del recubrimiento barrera térmica (TC) tienen una influencia sobre la microestructura del óxido crecido térmicamente (TGO) y los mecanismos de falla de los sistemas multicapas basados en BC de β -(Ni,Pt)Al, representada en una mejora del tiempo de vida de los recubrimientos barreras térmicas (TBC's). La dureza por nanoindentación (H_{IT}) y el módulo de elasticidad reducido (E_r) del recubrimiento BC (Ni,Pt)Al y el sustrato SA ReneN5, cortado en el plano cristalográfico [100] se calcularon mediante la aplicación del método de Oliver y Pharr para el análisis de curvas carga-desplazamiento de indentación. Se observó que existe una correlación directa entre la caída en concentración de aluminio del BC (42-37 % at) y su E_r (170-130 GPa). Además del Pt, Al y Ni, se encontraron otros elementos de aleación tales como Cr y Co en cantidades significativas en los recubrimientos BC. Los contenidos fueron normalizados mediante el modelo de subredes al diagrama ternario Ni-Pt-Al, en donde las condiciones susceptibles de presentar transformación martensítica fueron evaluadas por rayos X. No se encontraron evidencias de la presencia de la fase martensítica. Las propiedades mecánicas (H_{IT} y E_r) de la SA mostraron variaciones imperceptibles ante las diferentes condiciones del tratamiento de pre-oxidación. El módulo de elasticidad fue corroborado haciendo uso del ajuste Hertziano y comparado con la SA CSMX-4 perteneciente a la misma generación. Esos cálculos permitieron filtrar la influencia de la anisotropía en el módulo de elasticidad y confirmar las condiciones de calibración del sistema de nanoindentación. Por otro lado la SA mostró cambios con el desarrollo de la microestructura "rafting" tipo N en la interface con el BC, determinándose la dirección y de manera aproximada el valor de 0.94 GPa para el esfuerzo residual causante de la aparición y morfología de dicha microestructura. Este valor de esfuerzo es significativamente mayor en comparación con las condiciones normales de carga en las que opera un alabe de turbina.

ABSTRACT

This work was developed using bond coated samples (BC) from General Electric Aviation as they are used in the preparation process of thermal barrier coating systems (TBC's) for turbine blade applications. Particularly, the effect of oxygen partial pressure in isothermal pre-oxidation treatments on the mechanical properties of β -(Ni,Pt)Al bond coats on ReneN5 superalloy is here reported. It has been reported in the literature that pre-oxidation treatments at low pO_2 before top-coat deposition influences the thermally grown oxide (TGO) microstructure as well as the failure mechanisms, that can directly increase the life-time of the TBC system. Indentation hardness (H_{IT}) and reduced elastic modulus (E_r) of both, the (Ni,Pt)Al BC and the ReneN5 SA prepared in the [100] crystallographic plane were calculated using the Oliver & Pharr method based on the indentation load-displacement experimental curves. A direct relationship between the Al-decrease in the BC (from 42 to 37 % at) with the reduced elastic modulus E_r (from 170 to 130 GPa) was observed. Besides Pt, Al and Ni, other alloying elements were found to be present in significant amounts in the BC, such as Cr and Co. The composition was normalized using the sub-lattice model to the ternary Ni-Pt-Al phase diagram in order to determine the feasibility to already have the composition conditions for a martensitic transformation. The actual phases present were determined by XRD and no evidences of martensitic phase were found. Mechanical properties (H_{IT} and E_r) of the SA showed imperceptible variations as a function of the used pre-oxidation conditions. The elastic modulus was additionally calculated by a Hertzian fit and compared to other second generation SA (CSMX-4). These calculations allowed evaluating the influence of the anisotropy to the elastic modulus of the SA as well as the calibration conditions of the nanoindentation system. Finally, the SA showed clear changes in the microstructure at the SA-BC interface developing a rafting N-type microstructure. The direction and residual stress that caused the rafted microstructure were approximated leading to a value of 0.94 GPa. This value is clearly higher than the normal operation conditions of a turbine blade.

1 INTRODUCCIÓN

El constante crecimiento de las capacidades de carga de las aeronaves exige a su vez una búsqueda de alternativas de mejora de las condiciones de operación de las turbinas. Este es un problema típico de ciencia e ingeniería de materiales para el desarrollo o modificación de los materiales que se utilizan, particularmente en condiciones extremas de temperatura y presión, como es el caso de los álabes de turbinas. Los componentes de las turbinas están sujetos a condiciones de operación extremas como son lo son ambientes oxidantes y corrosivos a temperaturas elevadas ($>1200\text{ }^{\circ}\text{C}$). La durabilidad de los componentes es evaluada por los ciclos de temperatura que pueda soportar antes de perder funcionalidad. Un solo material es incapaz de satisfacer los requisitos de durabilidad en álabes de turbina y por ende se han ideado sistemas óxido-metálicos multicapas para brindar la protección contra la corrosión, difusión, erosión, desgaste y que sirvan como aislantes térmicos de esos componentes, que generalmente son superaleaciones base níquel. Estos sistemas de protección térmica son conocidos como recubrimientos de barrera térmica (en inglés Thermal Barrier Coating Systems, TBC's). En alabes en las turbinas, el espesor de los TBC's es muy importante, ya que se tiene un compromiso entre tener el espesor suficiente para lograr el descenso de la temperatura y que sea una barrera eficiente a la oxidación pero suficientemente delgado para evitar la excesivas cargas de inercia. Para componentes de rotación de la turbina el sistema tiene un espesor total en el rango de $100 \leq H_{\text{TBC's}} \leq 250\text{ }\mu\text{m}$ y en los estacionarios tales como cubiertas y combustores donde la masa extra no es tan crítica se pueden utilizar capas más gruesas y los espesores son por lo general $500\text{ }\mu\text{m} \leq H_{\text{TBC's}} \leq 1\text{mm}$ ^[1].

El recubrimiento cerámico superior (en inglés Top Coat, TC) de los TBC's es un óxido que brinda la protección térmica, mientras que el recubrimiento unión primario (en inglés Bond Coat, BC) debe ser resistente a la fluencia y químicamente homogéneo para brinda protección contra la

oxidación y difusión a través de la formación de un óxido crecido térmicamente (en inglés Thermally Grown Oxide, TGO) de mínimo espesor y con buena adherencia. El óxido preferido para la protección térmica que se utiliza por excelencia es la zirconia estabilizada con itria (YSZ), elegido debido a su baja; invariante en la temperatura, conductividad térmica y buena resistencia. La fase más deseable se determinó mediante la realización de pruebas en el laboratorio basadas en ciclos térmicos para buscar la composición que ofreciera la mayor durabilidad, es decir, el mayor número de ciclos térmicos antes de que el recubrimiento se desprendiera, dando como resultado un 7% en peso de itria para estabilizar la zirconia (7-YSZ)^{[2][3]}. Por otro lado se tiene la protección contra la difusión y oxidación que es uno de los principales papeles que juega los sistemas TBC's a través de la formación del TGO en la superficie del BC por reacción con el gas de combustión o por tratamientos térmicos previos al depósito del TC. Existe ciertas características preferenciales para el TGO que dependen de varios factores en los tratamientos térmicos de pre-oxidación como son: la presión parcial de oxígeno, la temperatura, el tiempo, composición química y métodos de depósito de las diferentes capas, tratamientos superficiales entre otras; el TGO debe tener la capacidad de mantener la entrada más baja de oxígeno y de evitar la contra-difusión de los elementos metálicos que componen la superaleación estructural, es decir, no solo debe hacer un sellado en el sistema a las temperaturas de interés durante la operación de la turbina sino también de brindar las características superficiales adecuadas para el depósito del óxido refractario TC. EL BC debe tener suficiente compatibilidad termoquímica con la composición básica de la súper aleación estructural (Por lo general base Ni) y que conserve la microestructura y las propiedades durante la vida esperada del sistema, la solución singular es una aleación que al oxidarse forme un TGO en una fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; las opciones comunes son las aleaciones base (Ni,Al) con algunos otros elementos adicionales (por ejemplo, Pt, Cr, Co, Y y Hf)^[1]. Para lograr la fase del TGO, sabiendo que es la superficie donde se depositará el TC, la aleación BC debe contener suficiente Al no solo para formar la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ por primera vez sino para que actúe como un reservorio para la re-formación de dicha fase cuando ocurra un desprendimiento. Los desprendimientos de TC o incluso del TGO es una de las principales fallas de los sistemas TBC's pero no son las únicos mecanismos de fallas que presentan, dichos mecanismos están agrupados en dos categorías los extrínsecos y los intrínsecos. La categoría de los extrínsecos no se puede reproducción con ciclos térmicos o pruebas convencionales en el laboratorio ya que este tipo de mecanismos incluye los daños inducidos por impacto de partículas

externas que ocasionan la erosión, el desgaste e incluso desprendimientos^[4]. La categoría intrínseca se caracteriza por un conjunto de mecanismos que surgen debido a los esfuerzos de acoplamiento asociados con los materiales constituyentes de las diferentes capas, estos mecanismos pueden ser reproducidos con un buen diseño de ciclos térmicos en el laboratorio. Las fallas se manifiestan ultimadamente con desprendimientos del TBC.

En sistemas TBC que tienen un Bc de β -Ni-Al se pueden identificar tres diferentes mecanismos de falla intrínsecos. 1) Exposición de la zirconia y algo de alúmina acompaña de ondulaciones del TGO (en inglés rumping o ratcheting), 2) Exposición del BC y unas pequeñas islas de TGO con zirconia, 3) Exposición del BC y la formación de huecos.

Todos los mecanismos intrínsecos tienen un espesor característico del TGO, un h_{crit} , que incide sobre el desprendimiento, sin embargo el h_{crit} depende de la composición y microestructura del BC, así como los ciclos térmicos durante la operación a los que haya estado expuesto el sistema. Cabe mencionar que esta característica del TGO por sí sola no es una medida útil para la caracterización de las fallas pero sin dejar de ser igualmente importante. Esto es porque aparte del espesor existe otras características que también están involucradas en la solución y durabilidad intrínseca, como la fase preferida y deseada para el crecimiento del TGO, sea la α - Al_2O_3 por su estructura de grano columnar, por su estabilidad termodinámica y su baja cinética de crecimiento a las temperaturas de operación (1000 - 1200 °C), donde a dichas temperaturas los fenómenos de crecimiento implican contra-difusión de oxígeno y de aluminio a lo largo de los límites de grano α - Al_2O_3 ^[5]. El flujo de difusión, y por tanto, la constante de la velocidad parabólica, están regidos por el tamaño de grano de la α - Al_2O_3 así como por las impurezas de agentes dopantes que difunden al TGO. En esta dirección es importante las fases de transformación de la alúmina amorfa (formadas durante las primeras etapas de calentamiento) a través de las diversas transiciones polimórficas como γ y Θ hacia la estable α - Al_2O_3 . La tasa de transformación determina la velocidad de nucleación de la fase estable, así como la de crecimiento lateral, a su vez, esto determina el tamaño de grano de la α - Al_2O_3 , controlando así la velocidad de aumento de espesor posterior (como producto de oxidación por difusión a través de los límites de grano). El entendimiento del papel de los dopantes en este proceso es importante como el del Cr que siempre es incorporado para la resistencia a la corrosión y las tierras raras tales como Hf e Y se utilizan para controlar la adhesión de la interfaz, así como la formación de las ondulaciones; Se

sabe que el dopaje con Hf e Y retarda la tasa de crecimiento de la α -Al₂O₃ una vez nucleada. Este beneficio sucede porque estos cationes grandes son solubles en γ y Θ , pero no en α , provocando que se retarde el crecimiento de α . En consecuencia, la interfaz no puede avanzar en la fase metaestable hasta que el exceso de soluto precipite, ya que la fuerza motriz local es insuficiente. Teniendo en cuenta las influencias del dopaje, se requiere un compromiso con los niveles relativos de dopaje, sin embargo, a falta de un modelo cuantitativo, las relaciones han sido puestas de manera empírica, con consecuencia adversas para el progreso hacia la estrategia óptima de dopaje. Por otro lado, el Cr y Fe (cationes solubles en α) aceleran la velocidad de nucleación: una característica dilucidada por el puliendo de la superficie de los BC con óxidos de Cr, Fe y Al, observando el crecimiento preferencial de alúmina α a partir de núcleos heterogéneos creados por las características del pulido (abrasivos, bombardeo asistido con bolas "grit-blasting", etc.).

Son las variantes en la composición química y los tratamientos superficiales a los BC una forma para que estos promuevan la formación del TGO con las características deseadas, contribuyendo así a la solución de los mecanismos de falla de tipo intrínsecos. Los mecanismos de falla de tipo extrínsecos, por estar sujetos a las adversidad ambientales nos son tan susceptibles a la mejorar como si lo son los de tipo intrínsecos. Es así como los tratamientos superficiales a los BC han sido alternativa para la formación del TGO que prolongue el tiempo de vida a ciclos térmicos que están sometido los TBC's y la forma de retraso para la aparición de las fallas, obteniendo resultados satisfactorios en las primeras incursiones^{[6][7]}. Es por esta la razón que en los últimos años se ha seguido una línea estudio y desarrollo de los tratamientos térmicos de pre-oxidación. Cabe mencionar que los trabajos hechos y reportados son pocos en la literatura y por ende hay muy poca información disponible sobre los detalles experimentales. Por lo tanto, se establece un campo de oportunidades en el estudio de estos sistemas, sabiendo que las pre-oxidaciones sobre BC de una sola fase β -(Ni,Al) modificados con Pt después de su formación por CVD y antes del depósito del TC por EB-PVD muestran una mejora. Con este enfoque y de manera general las variantes que gobiernan los tratamientos de pre-oxidación, tiempo, temperatura y presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) se eligen independientemente del ciclo posterior de depósito. Sin que se pierda de vista que la elección de estos parámetros críticos deben estar sujetos dentro del rango de variación de producción comercial, por razones económicas y de precisión en el control. Particularmente, el trabajo reportado por *Spitsberg et al.* en 2006 sin hacer referencia a

valores óptimos de pre-oxidación, demuestra que con una buena combinación de estos parámetros se puede obtener una mejora del doble de durabilidad de un TBC's a ciclos de fatiga con respecto a uno que no haya sido pre-oxidado^[8]. Cabe mencionar que resultados igualmente satisfactorios se han obtenido de pre-oxidaciones sobre BC de tipo MCrAlY y para dos tipos posteriores de depósitos de TC, rociado por plasma y el otro por EB-PVD reportados en el 2006^[9] y 2008^[10], en donde se ratifica que el tiempo, la temperatura y la pO_2 son las variantes a tener en cuenta para el desarrollo de un tratamiento térmico de pre-oxidación.

Aunque los TBC's se han estudiado desde su incorporación a finales de los 90's en la industria aeronáutica y se ha demostrado que los tratamientos de pre-oxidación mejoran la vida útil del sistema, respecto a aquellos sistemas que no reciben este tipo de tratamiento, lo cual se ve reflejado en la eficiencia de la turbina, no se ha presentado un estudio donde se optimice los parámetros más importantes de dichos tratamientos térmicos y el efectos de los mismos sobre las propiedades mecánicas. En este trabajo, se abordará uno de las principales mecanismos de falla intrínsecos presentes en los TBC's, como son los problemas de adhesión, vistos desde las características e importancia del TGO. Particularmente, se controlan los parámetros de crecimiento de la alúmina – α durante tratamientos de pre-oxidación. El objetivo es obtener las características adecuadas que ayuden a la vida del sistema y estudiar la influencia de este tratamiento en las propiedades físicas, químicas, estructurales y microestructurales usando técnicas como nanoindentación y EDS (en inglés Electron Ddiffraction Scattering). Los tratamientos de pre-oxidación se llevaran a cabo sobre un BC de (Ni,Pt)Al, que hace parte de los TBC's comerciales usados en las turbinas de gas de General Electric.

2 ANTECEDENTES

2.1 SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS DE BARRERAS TÉRMICAS (TBC'S)

Los objetivos principales del desarrollo de superaleaciones para sustratos es en generalmente para lograr alta resistencia, ductilidad y producibilidad. La resistencia a condiciones ambientales como la corrosión y la oxidación a altas temperaturas no van de la mano con estos objetivos. Por ejemplo el aumento Al y Cr proporcionan una mejora a la oxidación y resistencia a la corrosión. Sin embargo, más allá de un cierto nivel, estos elementos reducen la resistencia a la fluencia de las aleaciones resultantes. Por tanto en los componentes, para lograr buenas propiedades mecánicas y resistencia a la degradación a condiciones ambientales precarias, son dos funciones que van por separado. Las exigencias mecánicas son proporcionadas por la superaleación de sustrato, mientras la resistencia a la oxidación a la corrosión se consigue mediante la aplicación de recubrimientos delgados con una adecuada cantidad de Al y Cr. El espesor de capa se ajusta de manera tal que no dé lugar a una carga adicional significativa. Dependiendo de la temperatura de uso, las aleaciones pueden requerir un tipo de recubrimiento compatible con su composición, estructura (modulo) y propiedades térmicas (Coeficiente de expansión térmica)^[11].

Aparte de la dar protección de las aleaciones estructurales frente a la oxidación y la corrosión los sistemas de recubrimientos de barreras térmicas (TBC's) reducen la temperatura de los componentes y por ende aumento del tiempo de vida^[11]. Los TBC's son recubrimientos multicapas con una función específica y exigencia cada capa, capaces de brindar la protección que un material por sí solo no tiene cuando opera en condiciones de alta temperatura (excede los 1200 °C) como los alabes de la turbina de alta presión, justo después de la cámara de combustión en las turbinas aeronáuticas los cuales aparte de los TBC's cuentan con geometría especial de canales que ayuda a la refrigeración interna (Figura 2.1). Los TBC's se han convertido en el camino a seguir para el incremento de la eficiencia en las turbinas de gas ya que

no solo protegen a los materiales sino que la calidad de dicha protección permiten elevar la temperatura de quemado de combustible^[1]. Los TBC's están constituidos por una recubrimiento superior (en inglés Top Coat, TC) que proporciona aislamiento térmico y se compone de una cerámico, con baja conductividad térmica, típicamente óxido de circonia (ZrO_2), la circonia debe ser estabilizada para evitar la transformación de fase polimórfica, convencionalmente se usa la itria en 7-8 % en peso (ZrO_2 -7% Y_2O_3) para el recubrimiento superior el cual tiene un espesor que va de las 125 a las 1000 μm de dependiendo la aplicación. La capa de cerámico aislante es depositada sobre una aleación que es un recubrimiento metálico intermedio (en inglés Bond Coat, BC) resistente a la oxidación con un espesor de 50 a 125 μm . El recubrimiento metálico es bien un aluminuro difundido, tal como un aluminuro de platino, o un recubrimiento de NiCoCrAlY como composición general, conforme a la composición de la súper aleación sustrato (en inglés Superalloy, SA). Durante el depósito del recubrimiento cerámico, un óxido crecido térmicamente (en inglés Thermally Grown Oxide, TGO), predominantemente Al_2O_3 , se forma en la superficie del recubrimiento unión (BC) produciendo la interface cerámico-recubrimiento unión, es decir, el TGO une el recubrimiento cerámico al recubrimiento unión y su espesor puede variar de 0.5 a 10 μm , dependiendo del tiempo de exposición del TBC's en ambientes de alta temperatura, el proceso mismo de fabricación o la misma operación. Así que los TBC's son sistemas formados por un recubrimiento cerámico, un óxido crecido térmicamente y un recubrimiento unión metálico sobre una súper aleación sustrato^[1].

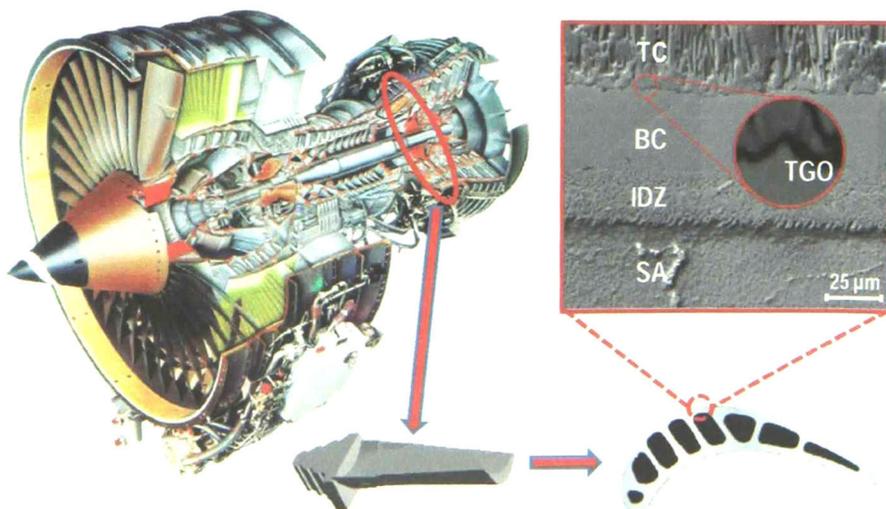


Figura 2.1 Sección transversal^[1] de los alabes de la parte caliente de la turbina CFM 56^[12], con los canales internos para la refrigeración con aire y sistema TBC's para la protección térmica.

2.1.1 Súper Aleaciones (SA)

Aunque las aleaciones de metales para muchas aplicaciones especializadas en diversos campos, tales como la industria eléctrica, electrónica, equipos médicos, un grupo de aleaciones a base de los metales como aluminio, titanio, hierro, níquel y cobalto son el apoyo significativo de la demanda en procesos industriales. Todos los procesos de alta temperatura requieren materiales de construcción con la capacidad de carga para cumplir con los requerimientos de rendimiento y durabilidad para estas condiciones de operación. Además de los daños por fatiga y la deformación de los componentes exigidos, los materiales sufren una oxidación, corrosión y desgaste erosivo, cuando las temperaturas de funcionamiento van más allá de los 800°C. Las propiedades de muchos de estos materiales de ingeniería tales como la tracción, la fluencia y resistencia a la fatiga por lo general son optimizadas para una capacidad máxima de exigencia en rangos amplios de alta temperatura en diversos campos, con un menor énfasis en la resistencia al ambiente de operación, supliendo esto con el uso de recubrimientos resistentes a la oxidación, corrosión y el desgaste erosivo^[11].

Los componentes de rotación como los alabes en las turbinas para los motores de propulsión usados en la industria aeronáutica son superaleaciones base níquel reforzadas por precipitación. La adición de elementos refractarios, especialmente Renio, ha conducido a una mejora general de las propiedades mecánicas de las superaleaciones base níquel. Las Superaleaciones monocristalinas base níquel presentan una microestructura de dos fases, que consiste en una fase γ que es la matriz FCC de Ni que es solución sólida endurecida (fracción en volumen γ 30%) y los precipitados de fase γ' son del tipo Ni_3Al . Las fases γ y γ' (Figura 2. 2) son endurecidas por elementos refractarios como renio, tungsteno y tántalo. El Renio y el tungsteno se sabe que refuerzan la solución sólida (matriz- γ). Las particiones de Re están casi al 100% en la matriz, mientras que las particiones de W están casi uniformemente distribuidas entre γ y γ' , y las particiones de Ta están preferiblemente en los precipitados de γ' . Investigaciones han demostrado que durante el crecimiento de las partículas de γ' , un grupo de átomos del soluto de Re está formado la interfaz γ - γ' y que otros átomos de Re forman grupos en la matriz γ , con lo que se dificulta el movimiento de dislocación. Además Re influye en la coherencia entre las fases γ y γ' y reduce la tasa engrosamiento de las partículas de γ' ^[13].

Las superaleaciones son constituidas por cerca de 14 diferentes adiciones de aleación. La llamada primera generación de superaleaciones monocristalinas, tales como:

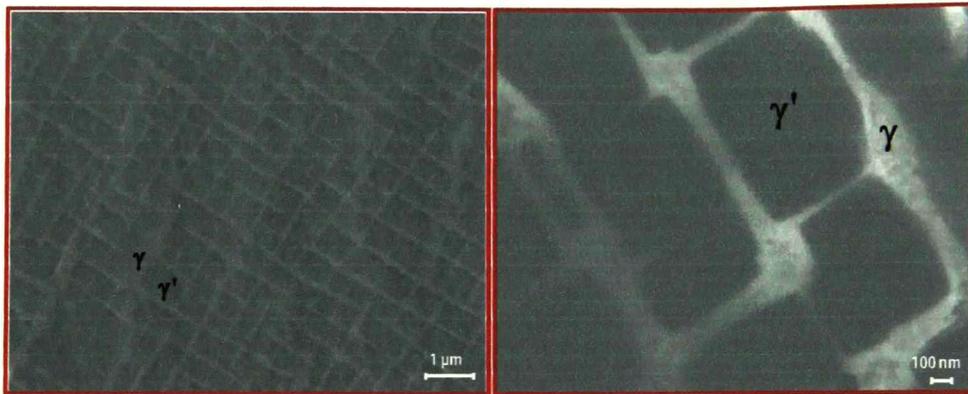


Figura 2. 2 Estructura γ - γ' de las Superaleaciones.

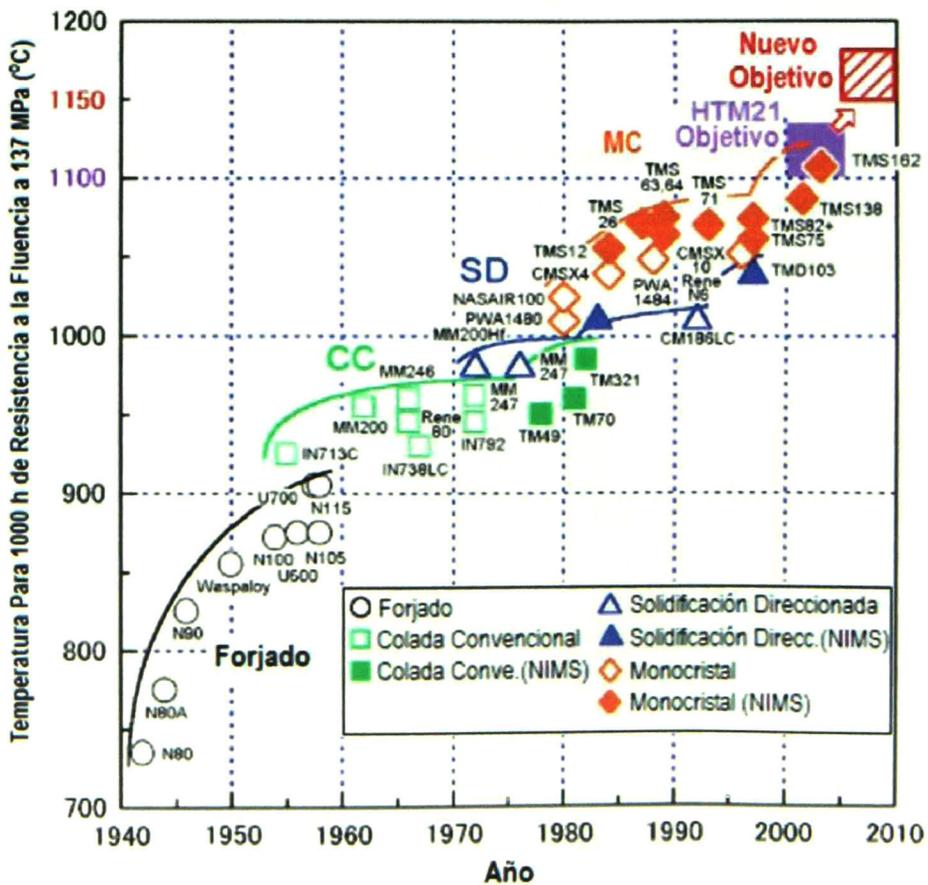


Figura 2. 3 Evolución de la capacidad a alta temperatura de las superaleaciones durante un período de 60 años desde su aparición en la década de 1940's^[14].

PWA1480, René N4 y SRR99, contienen cantidades apreciables de γ' consolidada por elementos Al, Ti y Ta; los elementos que fortalecen los límites de grano son C y B, que se añaden rutinariamente a las aleaciones antes de la solidificación direccionada de las superaleaciones. La segunda generación de superaleaciones, tales como PWA1484, CMSX-4 y René N5, se caracterizan por una concentración del 3% en peso de Re, que se incrementa a aproximadamente 6% en peso para las aleaciones de tercera generación, tales como CMSX-10 y René N6. En general, las superaleaciones modernas se caracterizan por concentraciones significativamente inferiores de Cr y mayores concentraciones de Al y Re. Las concentraciones de Ti y Mo se encuentran ahora en niveles muy moderados. El período desde el año 2000 (Figura 2, 3) ha visto el surgimiento de la cuarta generación de superaleaciones monocristalinas, como MC-NG, PM-102 y TMS-162, que se caracterizan por la adición de rutenio (Ru)^[15].

2.1.2 Recubrimiento Primario De Unión (BC).

El BC es quizás el componente crucial en los TBC's. Su química y microestructura, influyen en la durabilidad del sistema a través de la estructura y morfología del TGO que crece a medida que el BC se oxida^[16]. La función del BC es proveer una fase estable para el TGO que de la adherencia a la capa cerámica de aislamiento térmico (TC). Los tipos de BC que se utilizan tradicionalmente sobre superaleaciones base níquel son dos: 1) uno basado en sistemas MCrAlX (M=Co y/o Ni; X=elemento(s) activos como la Y) típicamente depositados por rociado por plasma a baja presión (inglés: low-pressure plasma spraying, LPPS) y 2) los sistemas denominados difusión de aluminio y aluminuros modificados con platino y otros metales reactivos tales como el Hf, Zr, Y entre otros^[17]. Los recubrimientos (Ni,Pt)Al, se han utilizado en álabes de turbinas de gas porque han mostrado mayor resistencia a la oxidación que los sistemas MCrAlX^[11]. La característica típica de estos recubrimientos para su uso comercial es la presencia de una sola fase β -NiAl o β -(Ni,Pt)Al^[16].

La fase principal de la matriz en los recubrimientos de difusión de aluminio es el intermetálico ordenado β -NiAl. En los recubrimientos que contienen Pt, otra fase, PtAl₂, también pueden estar presente. En tal caso, el recubrimiento sería un recubrimiento de dos fases. Durante el servicio a temperaturas elevadas, el Al en la superficie del BC es consumido por el crecimiento del óxido (TGO), simultáneamente Al difunde hacia el interior del recubrimiento debido al gradiente de

concentración. Eventualmente β -NiAl se transforma en la fase pobre en Al γ' -Ni₃Al. La Figura 2. 4 muestra el diagrama de fases para el sistema NiAl, demostrando la aparición de diferentes fases NiAl.

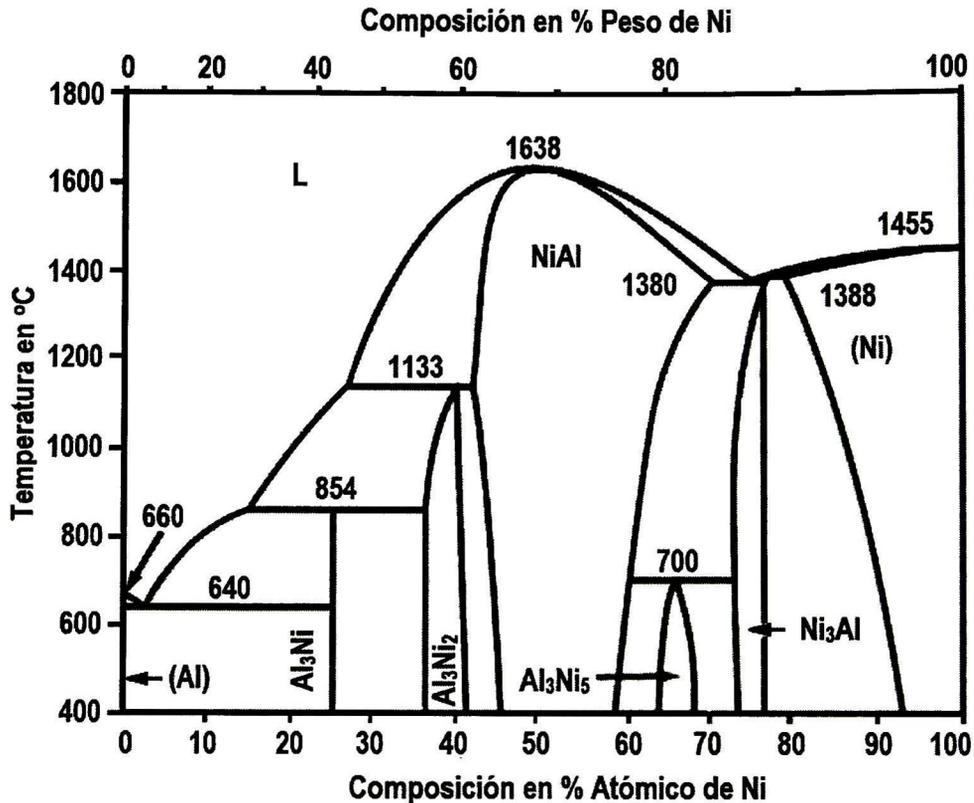


Figura 2. 4. Diagrama de fase de NiAl^[18].

2.1.2.1 Fase β -NiAl.

β -NiAl tiene un ordenamiento de cubica centrada en el cuerpo (bcc) (B2) estructura cristalina tipo CsCl con un parámetro de red $a = 2,8870 \text{ \AA}$ a una composición estequiométrica (50-50 % at.) a temperatura ambiente. El punto de fusión (T_m) es también el más alto en esta composición (1638 °C). La fase β -NiAl es estable en un amplio intervalo de composiciones. En 1395 °C, el contenido de Al puede variar entre 30-58 % at. En aleaciones β -NiAl con un exceso de Ni, los más pequeños y más pesados átomos de Ni reemplazan sustitucionalmente los átomos Al. Esto provocará una disminución en parámetro de red (que es proporcional al exceso de níquel) y un aumento de la densidad. Por otro lado, en la fase β -NiAl rica en Al, los átomos de Ni se

sustituyen por vacantes. Como resultado un descenso en los parámetros red seguido por una rápida disminución en la densidad por tener espacios.

En β -NiAl pobre en Al ($\sim 37\%$ at. Al) expuesta a temperaturas elevadas ($> \sim 1000$ °C), puede ocurrir la transformación martensítica, a una tetragonal centrada en las caras (fct) estructura $L1_0$. Si la velocidad de enfriamiento suficientemente rápida se consigue, la transformación β -NiAl a γ' -Ni₃Al, la fase fct se forma en lugar de γ' -Ni₃Al. Sin embargo, el enfriamiento de los materiales no siempre es requerido para formar la fase fct, por ejemplo Smialek^[19] también observó la transformación martensítica en muestras enfriadas con aire. La baja ductilidad y la inestabilidad de la fase fct $L1_0$ limita las aplicaciones de ingeniería de esta fase. Se han hecho intentos para mejorar la ductilidad con la adición de elementos de aleación, tales como Fe, Co, Cr.

2.1.2.2 Fase γ' -Ni₃Al.

La fase pobre en Al, γ' -Ni₃Al, tiene un ordenamiento de cúbica centrada en las caras (fcc) ($L1_2$) estructura cristalina de tipo Cu₃Au con un parámetro de red $a = 3,561$ Å. Debido a su fragilidad y el relativamente bajo contenido de Al, en el pasado γ' -Ni₃Al no ha sido una fase preferida en los recubrimientos de difusión de aluminio comerciales. Recientemente, se han realizado los intentos de introducir recubrimientos base γ' ^[20]. La alta resistencia de γ' , que aumenta a medida que aumenta la temperatura, hace que sea aplicable como una fase dura en una matriz γ -Ni relativamente suave en superaleaciones base Ni. La densidad de Ni₃Al (7,50 g/cm³) es sustancialmente más alta que para NiAl (5,86 g/cm³), mientras que su módulo de Young es menor.

2.1.2.3 Recubrimientos por Difusión de Aluminio.

El alto contenido de aluminio, en la superficie de los recubrimientos de difusión, promueve la oxidación selectiva de Al y la capacidad de formar una capa protectora de óxido (Al₂O₃) a altas temperaturas (aproximadamente > 900 °C). Los recubrimientos de difusión de aluminio se producen como su nombre lo indica por difusión de Al hacia el interior (recubrimiento crecido hacia el interior), o difusión hacia el exterior de Ni (recubrimiento crecido hacia el exterior) o por algún proceso intermedio con la difusión de ambos Al y Ni. La forma en la difusión de elementos

se determina por termodinámica y cinética del proceso de aluminización. El método de aluminización, la temperatura y el tiempo son factores que modifican el proceso de difusión.

Uno de los métodos para aluminización de superaleaciones base Ni es el proceso de cementación en paquete. La pieza a ser aluminizada se sumerge en un autoclave que contiene una mezcla de polvo de Al, un activador (normalmente NaF, NH_4Cl , NaCl o una mezcla de éstos) y un polvo inerte, generalmente Al_2O_3 . Un gas inerte se inyecta en el autoclave, que se calienta a la temperatura elegida para el proceso. Las reacciones químicas que se producen en el autoclave se describen en la Figura 2. 5.

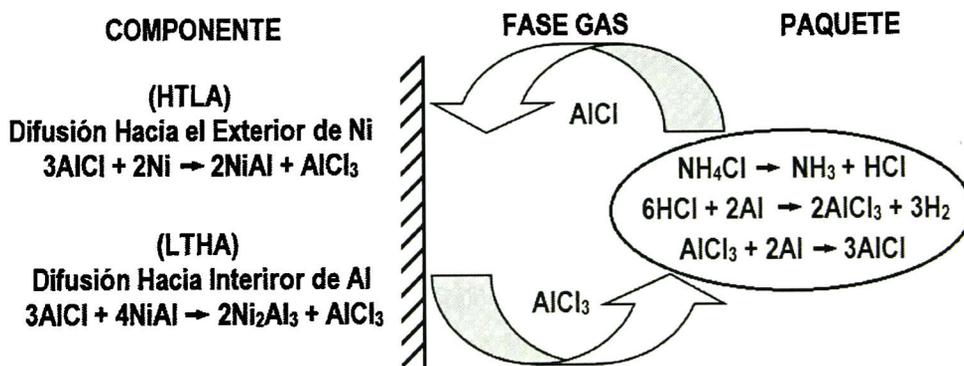


Figura 2. 5. Proceso de Cementación en Paquete^[21].

Otro proceso de aluminización es CVD, que se realiza mediante la introducción de un vapor de composición deseada en la cámara de recubrimiento, donde reacciona con las partes a recubrir. La principal ventaja de este proceso, en comparación con cementación en paquete, es que aunque las piezas tengan geometrías complicadas el aluminizado es muy homogéneo. El gas puede por ejemplo, se bombeado a través de los pequeños canales de refrigeración de alabes de turbinas.

Dependiendo de la temperatura y la actividad de Al los recubrimientos pueden ser producidos como: baja temperatura alta actividad (en inglés Low Temperature High Activity, LTHA) recubrimientos producidos a 750-950 °C y alta actividad a baja temperatura (en inglés High Temperature Low Activity HTLA) recubrimiento producido a 900-1050 °C.

Durante el procedimiento de LTHA la actividad de Al se mantiene suficientemente alta para formar una capa rica en Al en la superficie y el crecimiento del recubrimiento se consigue

mediante la rápida difusión hacia el interior de Al. Esto dará lugar a un recubrimiento que contiene (en su parte exterior) elementos de aleación del sustrato tales como W, Mo, Ta y Re. Dependiendo de la actividad de Al y la temperatura el recubrimiento puede contener varias fases tales como δ -Ni₂Al₃ y β -NiAl. En los casos en que la fase frágil δ -Ni₂Al₃ existe en el recubrimiento después de la aluminización, el componente tiene que ser tratado térmicamente a una temperatura más alta (aproximadamente 1050 °C) para transformar esta fase a β -NiAl.

Durante el procedimiento HTLA la actividad de Al se mantiene baja y el recubrimiento se produce principalmente por una difusión hacia el exterior de Ni a partir del sustrato. En este caso dos zonas se forman durante aluminización: una zona exterior rica en Al β -NiAl y una zona subyacente rica en Ni β -NiAl (o γ' -Ni₃Al). Los recubrimientos crecidos por difusión hacia el exterior son más puro en comparación con los crecidos por difusión hacia el interior, porque sólo pequeñas cantidades de los elementos pesados están presentes en el recubrimiento y difunden lentamente desde el sustrato. Además, la fase δ -Ni₂Al₃ que se forma en el recubrimiento no es frágil, por tanto no es necesario hacer tratamientos térmicos adicional al recubrimiento. Esto permite que el proceso de fabricación del recubrimiento sea en un solo paso.

2.1.2.4 Recubrimientos por Difusión de Aluminio Modificados con Platino.

Para mejorar sus propiedades, los recubrimientos de difusión de aluminio a veces son modificados con la adición de otros elementos tales como Cr, Si, Pd o Pt. A altas temperaturas, el Pt resultó ser el elemento de aleación más efectivo. Cuando se produce los recubrimientos de difusión de aluminio modificados con platino, una delgada (típicamente 2-7 μ m) capa de Pt se deposita en la superficie de la pieza a recubrir antes de la aluminización. Dos técnicas diferentes se utilizan para depositar el Pt; deposición física de vapor (en inglés Physical Vapour Deposition, PVD) (por ejemplo, Ion Planting y Sputtering) y métodos electrolíticos, siendo este último el más usado comúnmente. Antes del proceso de aluminización que puede llevarse a cabo por cualquiera de los dos métodos (LTHA o HTLA) el componente debe ser tratado térmicamente para permitir que el Pt difunda en el material.

La formación y la microestructura de los recubrimientos de difusión de aluminio modificados con platino son mucho más complicados que los recubrimientos convencionales de difusión de

aluminio. En LTHA el Al difunde a través de la capa rica en Pt, resultando en un alto gradiente de Al a través del recubrimiento de NiAl.

En el método de HTLA el Al difunde hacia el interior y Ni hacia afuera desde el sustrato a la capa pre-difundida enriquecida de Pt y forma NiAl con bajo contenido de Al y Pt. La difusión de Pt continúa durante el proceso de aluminización debido a la mayor temperatura.

Tratamientos térmicos a los recubrimientos posteriores a HTLA y LTHA causará una mayor difusión de todos los elementos. Dos recubrimientos típicos de difusión de aluminio modificados con Pt se muestran en la Figura 2. 6(a) y 2. 6(b). El recubrimiento de la Figura 2. 6(a) es de una sola fase, recubierto por CVD HTLA, mientras que el de la Figura 2. 6(b) es un recubrimiento de dos fases, recubierto por CVD LTHA. En ambos tipos de recubrimientos una zona de interdifusión (IDZ), está presente entre el recubrimiento y el sustrato.

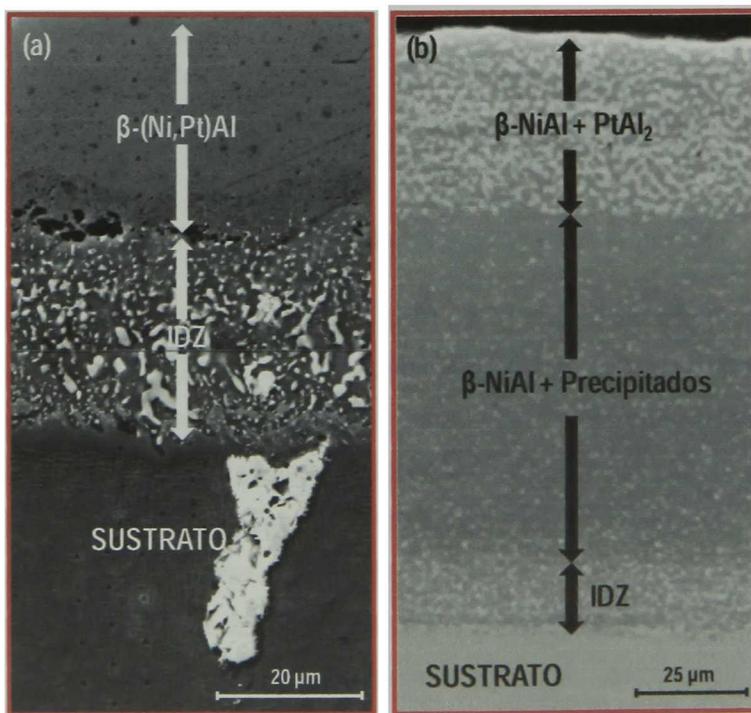


Figura 2. 6. (a) Imagen SE de la sección transversal del recubrimiento en el condición "Terminado". Una zona de una sola fase β -(Ni,Pt)Al es visible en la parte superior de la zona de interdifusión (IDZ). Las áreas brillantes en los IDZ son precipitados que contiene principalmente Ta, Cr, Co, W, Ni. (b) Imagen BSE de la Sección transversal del recubrimiento en condición "terminado"^[22]. La zona exterior es un área de dos fases que contiene β -NiAl (áreas oscuras) y PtAl₂ (zonas brillantes). Por debajo de este una zona intermedia de una fase β -NiAl con pequeños precipitados (de elementos de aleación tales Cr, Co, W).

2.1.2.5 Degradación De Los Recubrimientos Por Difusión.

La durabilidad de los recubrimientos utilizados en aplicaciones de alta temperatura puede ser definida por su capacidad para permanecer sin desprenderse, para resistir la oxidación y para evitar el agrietamiento. Generalmente, la característica más crítica de los recubrimientos de difusión de aluminio es su comportamiento a la oxidación. El Al en el recubrimiento reacciona con el oxígeno y finalmente forma una capa continua y protectora de óxido (Al_2O_3) (descrita posteriormente). Durante los ciclos térmicos, es decir, durante el uso del componente, el óxido y el sustrato se expandirán a diferentes velocidades, lo cual introduce tensiones en el óxido y en la interfaces del óxido y sustrato. Esto puede causar desprendimiento del óxido y el consumo de Al por tanto ser aún más para reconstruir del mismo para que siga desempeñando su papel de protección. La interdifusión de Al y Ni entre el recubrimiento y el material de sustrato durante el tiempo de exposición también agotará el recubrimiento de estos elementos. La fase $\beta\text{-NiAl}$ se transformará en $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ y finalmente a $\gamma\text{-Ni}$ ^[21]. Cuando el contenido de Al cae por debajo de 4-5 %W la capa protectora de Al_2O_3 no se puede formar.

2.1.2.6 Efecto de la Adición de Pt en los Recubrimientos.

La Figura 2. 7 muestra el más recientemente diagrama fases de Ni-Al-Pt desarrollado a 1150 °C y 1100 °C por Gleeson^[20] indicando la zona de transformación martensítica (fct $L1_0$) en color rosa. A estas temperaturas, la cantidad máxima de Pt que puede ser disuelta en $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ es de alrededor de 32% atómico^[23]. También se observa una notable solubilidad de Pt (alrededor de 42% atómico.) en $\beta\text{-NiAl}$ ^[23]. En 1100 °C la solubilidad de Pt en $\beta\text{-NiAl}$ disminuye a aproximadamente 28% atómico.

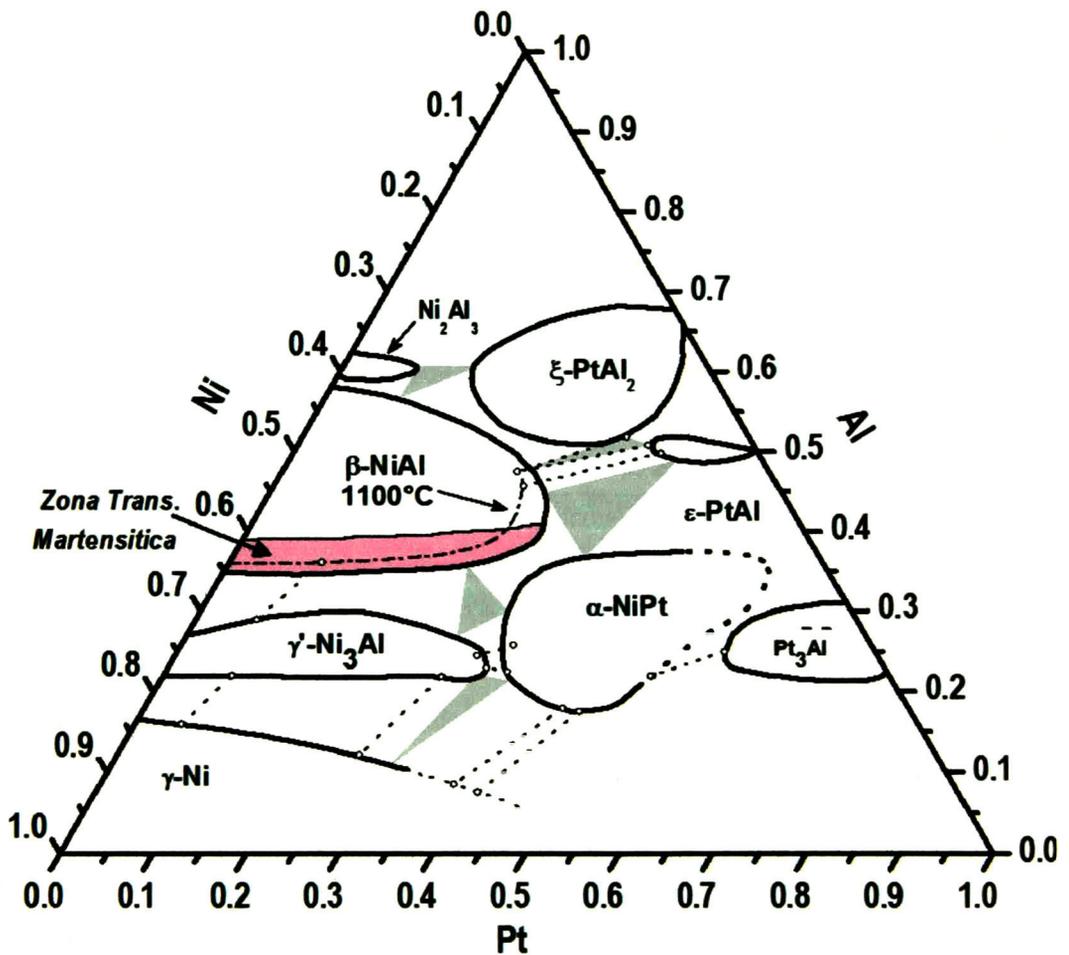


Figura 2. 7. Sección Isotérmica del Diagrama de Fases Ternario Ni-Al-Pt a 1150°C/(1100 °C)^[20].

A pesar de que el Pt es un elemento caro y pesado, pequeñas adiciones de Pt en recubrimientos de difusión de aluminuro se han utilizado desde principios de los 70's, debido a sus efectos beneficiosos sobre las propiedades de oxidación a alta temperatura, que han demostrado prolongar la vida útil del recubrimiento. Los mecanismos que subyacen a esta mejora se han investigado durante muchos años, pero aún así, el papel de Pt, no se entiende bien. En las secciones a continuación algunos de los mecanismos posibles se enumeran.

2.1.2.7 Efecto del Pt en la Difusión de Ni y Al

Una de las primeras sugerencias de los efectos benéficos del Pt fue que actuación como un obstáculo para una interdifusión de Ni y Al entre el recubrimiento y el sustrato subyacente. Meier y Pettit^[24] de acuerdo con esta explicación también propusieron que la oxidación selectiva de Al fue promovida como consecuencia de la adición de Pt. Sin embargo, el mecanismo actual de Pt fue difícil de entender porque las tasas de difusión de Ni y Al son muy diferentes para las diferentes composiciones de fase β . y. Niu^[25] mostró que, en recubrimientos de difusión de aluminio modificados con Pt, aumenta el coeficiente de difusión de Al en β -NiAl también a menor concentración de Al, mientras que los coeficientes de difusión para otros elementos aleantes disminuye. La tasa de difusión mayor, del Al en aleaciones NiAl modificadas con Pt, fue confirmada Gleeson^[20].

Durante la última década, la pregunta sobre el sitio de ocupación de los átomos de Pt en las aleaciones NiAl ha sido discutido. Angenete^[26] y colaboradores investigaron el sitio ocupación, del 1 % atómico de Pt en solución sólida en materiales estequiométricos β -NiAl, por la técnica de resolución atómica APFIM (en inglés Atom Probe Field Electron Microscopy). Según este estudio, la distribución de los átomos de Pt es casi igual en los sitios de Ni y Al. Sin embargo, el bajo contenido de Pt, no puede dar buena y suficiente estadística para determinar la preferencia de sitio para los átomos de Pt en este sistema. Recientemente, trabajo experimental junto con cálculos de primeros principios realizados por Jiang^[27], demostraron una ocupación preferencial de Pt en los sitios de níquel en las aleaciones estequiométricas β_2 -NiAl. Esto está de acuerdo con otras investigaciones por Hayashi^[23] y Kamm y Milligan^[28].

2.1.2.8 Influencia del Pt en la Adherencia del Óxido.

Aunque una capa de óxido es de crecimiento lento, continuo y denso, esta tiene no tiene efecto protector si puede fácilmente desprenderse o delaminarse. Por lo tanto, la adherencia de la capa es de muy alta importancia. Varios mecanismos se han sugerido como el Pt para mejorar la adherencia del Al_2O_3 , además de la disminución de estrés en el crecimiento del óxido^[29]. Otra propuesta del efecto del Pt es no permitir la formación de huecos en la interface óxido-metal^{[30][31][32][33]}. La transformación de fases metaestable Al_2O_3 a α - Al_2O_3 va acompañada de una reducción en volumen de aproximadamente 10%, a 900 °C y 1100 °C en las aleaciones

de NiAl modificadas con Pt dicha transformación a α -Al₂O₃ es más lenta, esto favorece la relajación de esfuerzos de la capa de óxido en aleación NiAlPt durante la transformación^[34].

Se sabe que el azufre degrada la adherencia del óxido sobre los recubrimientos NiAl, pero con la adición de Pt este efecto perjudicial es atenuado^{[32][33][35]}. Sin embargo, las afirmaciones contradictorias también se pueden encontrar en la literatura. Por ejemplo Meier y Pettit^[24] afirmó que la presencia de Pt en el recubrimiento no está asociada a mejorar la adherencia de la capa de óxido, en su lugar de esto, el efecto benéfico de la presencia de Pt en los recubrimientos de difusión de aluminuro está asociada a promover la oxidación selectiva de aluminio y por lo tanto mejorar la resistencia a los ataques de corrosión a alta temperatura.

2.1.2.9 Efecto De La Adición De Cr.

El cromo se utiliza comúnmente como elemento aliante en superaleaciones. Durante los procesos de depósito del recubrimiento, Cr se difunde en el recubrimiento y se disuelve en la matriz o precipita como por ejemplo partículas α -Cr (dependiendo del contenido de Al). La adición de Cr a los recubrimientos se conoce que es para mejorar la oxidación selectiva de Al₂O₃. Se ha demostrado que el 5% atómico de Cr en la aleación NiAl baja el contenido necesario de Al para la formación de alúmina 35 a 12% atómico^[36]. En los recubrimientos que contienen Cr, también la oxidación se ve afectada. La hexagonal α -Cr₂O₃ tiene una estructura cristalina similar a la α -Al₂O₃ y puede fácilmente formar a temperaturas más bajas durante el calentamiento del material a altas temperaturas. Las investigaciones de aleaciones NiAl y NiAlCr muestran que transformaciones metaestable Al₂O₃ a α -Al₂O₃ se acelera por la formación inicial de α -Cr₂O₃, lo que favorece la nucleación de α -Al₂O₃^{[37][38]}. Así, la presencia de partículas ricas en Cr puede promover una más rápida la nucleación de α -Al₂O₃ y por ende un crecimiento más lento de la capa de óxido. Por otro lado, Grabke^[37] mostró un crecimiento más rápido de óxido en aleaciones de NiAlCr que en la pura NiAl a 900-1000 °C. La más alta densidad de nucleación para α -Al₂O₃ (causada por la formación de α -Cr₂O₃) resultó en grano fino. Puesto que el crecimiento de α -Al₂O₃ es controlada principalmente por difusión de aniones por los límite de grano, pequeños granos de óxido llevar a mas caminos de difusión seguido por altas tasa de oxidación.

2.1.3 Óxido Crecido Térmicamente (TGO).

Durante la exposición a altas temperaturas en ambientes oxidantes, el óxido crecido térmicamente (TGO) se desarrolla en la superficie del recubrimiento primario unión (BC) y debajo del cerámico superior (TC). Las características de la TGO se controlan en gran medida por la microestructura y microquímica del BC, pero modulada por las impurezas, vapor de agua y agentes de dopado^[1]. Similar a aluminuros de níquel, otros recubrimientos modificados con platino tienden a formar fases metaestables de alúmina, específicamente γ - y Θ -Al₂O₃, en un ambiente oxidante a 800-1000 °C^[7]. La fase estable alfa alúmina forma típicamente a temperaturas más altas, aunque incluso en 1150 °C, una pequeña cantidad de Θ -Al₂O₃ se puede encontrar después de tiempos cortos de oxidación^[39]. Hay varias características de los óxidos metaestables, incluyendo una alta tasa de crecimiento, la baja adherencia, porosidad intrínseca, cambios volumétricos y morfológicos que ocurren en su transformación a α -Al₂O₃, todos los cuales hacen que sea necesario evitar estas fases en los sistemas TBC's. Como una regla general, la microestructura deseada en procesado de los TBC's debe incluir una capa delgada de alfa-alúmina en la interface TC-BC sin óxidos metaestables presentes^[16]. Sin embargo, las condiciones utilizadas para depositar la capa superior YSZ generalmente no proporcionan las temperaturas suficientemente altas a la aleación para formar alfa-alúmina. Además, como la capa superior se deposita en una atmósfera que contiene oxígeno, la oxidación de la superficie del (Ni,Pt)Al invariablemente ocurre y se desarrollan óxidos metaestables, debido a las temperatura insuficiente, por debajo de la del TC^[7]. Típicamente, el contenido de aluminio en la superficie de un recubrimiento de una sola fase (Ni,Pt)Al es de aproximadamente 21% en peso (43% en atómico)^[40], que es suficiente para formar una capa de alúmina protectora durante la oxidación. El procedimiento estándar de "grit-blasting", utilizado en la práctica para preparar la superficie el BC para el depósito del TC, tiene el efecto de promover la formación de un TGO en fase α -Al₂O₃. Sin embargo, también dan lugar a una grave contaminación de la superficie del recubrimiento y aumenta su velocidad de oxidación con relación a un BC "limpio" recién fabricado sin TC^[41]. A medida que la capa de α -Al₂O₃ crece, se desarrolla un pequeño (pero importante) esfuerzo de compresión. Durante el enfriamiento, la compresión aumenta dramáticamente, debido al diferencia en la expansión térmica con el sustrato: $\alpha_{TGO} - \alpha_{SA} \equiv \Delta\alpha_{TGO} \approx -7 \text{ ppm/K}$, de tal manera que $\sigma_{TGO} \approx -4 \text{ GPa}$ a temperatura ambiente. En consecuencia, aunque el TGO puede ser relativamente delgado al final de la vida cíclica, para un espesor crítico ($h^*_{TGO} \approx 6-7 \text{ }\mu\text{m}$), la

energía almacenada/área es muy grande, $U_{TGO} = \sigma^2_{TGO} h_{TGO}/2 E_{TGO} \approx 80 \text{ J/m}^2$ y contribuye sustancialmente a la posibilidad de delaminación en la interfaz TGO/BC^[1].

2.1.4 Recubrimiento Cerámico Superior (TC).

El TC es el recubrimiento refractario, que típicamente es un óxido de zirconio tolerante a la deformación^[16]. En la actualidad el TC que se utiliza como recubrimiento para barrera térmica por sus valores bajos de conductividad térmica tiene una composición 3.5 - 4% en mol (7-8 % en peso) de Y_2O_3 para estabilizar a la ZrO_2 o de (7-YSZ)^[2], composición que ofrece la fase más deseada por su mayor durabilidad a ciclos térmicos (Figura 2. 8).

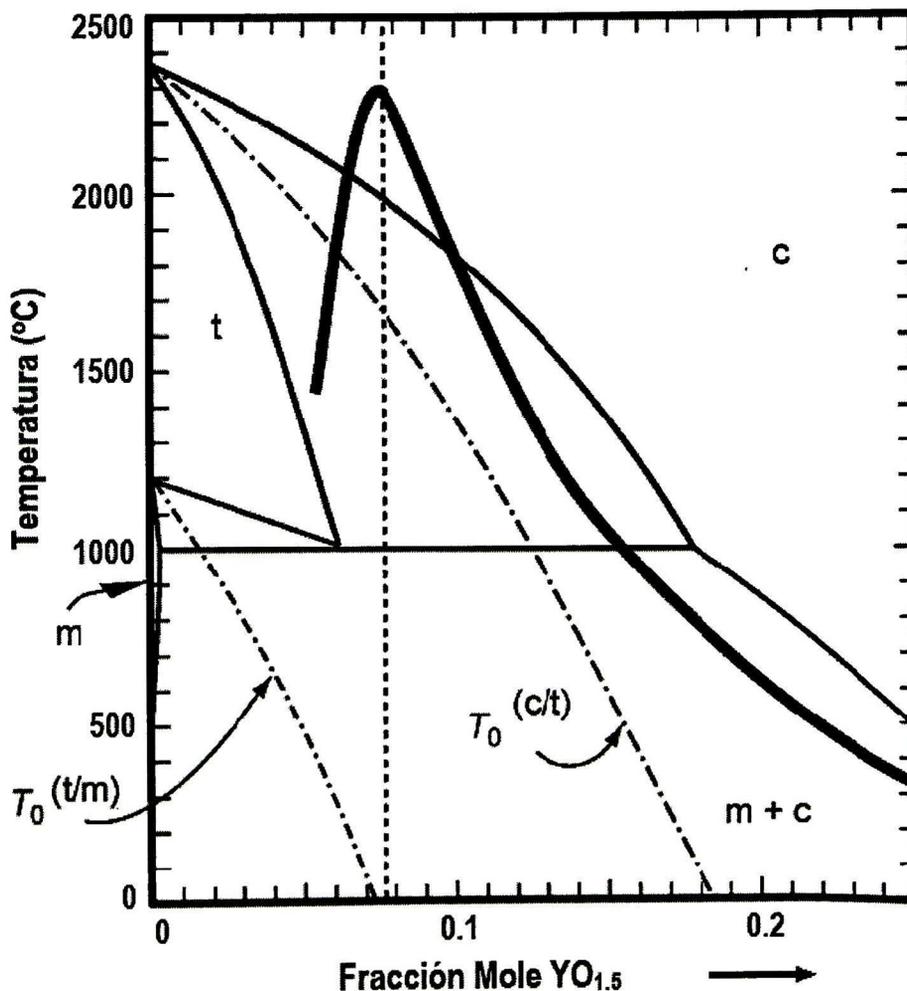


Figura 2. 8. Diagrama de fases binario para el sistema $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ que muestra las fases esperadas^[1]. Una línea superpuesta que representa la durabilidad cíclica^[3].

El papel que representa el uso del TC como aislantes térmicos en los TBC's, se ha estimado en una mejora en la eficiencia del 50% en la conductividad térmica en la superficie del sistema, reduce 55°C la temperatura de trabajo de la superaleación. Aunque la principal función del TC es como barrera térmica, el ambiente de trabajo termomecánico extremo, demanda que los materiales que conforman el TC tengan además otros requerimientos de desarrollo como: a) tolerancia a la deformación, b) tolerancia a la erosión, c) tolerancia a la corrosión y d) una estabilidad termodinámica^[42]. La conductividad térmica y la tolerancia a la deformación en volumen se pueden disminuir aún más con el diseño de microestructuras porosas del 7-YSZ, estructuras de este tipo se logran durante los procesos de depósito. Los procesos más comúnmente utilizados en la actualidad son: 1) deposición física de vapor por haz de electrones (inglés: Electron-Beam Physical Vapor Deposition EB-PVD) y 2) rociado por plasma (inglés: Air-Plasma Spray APS)^[43]. El coeficiente de expansión térmica del TC, α_{TC} , es apreciablemente menor que el del sustrato, α_{SA} ; Por lo que la diferencia entre el TC y la SA es alrededor de, $\alpha_{TC} - \alpha_{SA} \equiv \Delta\alpha_{TC} \approx -3 \text{ ppm/K}$. Para prevenir la delaminación espontánea debido a este desacoplamiento, el módulo de elasticidad de corte del TC, E_{TC} , debe ser controlado. Por ejemplo, a altas temperaturas (durante la operación del sistema) la fluencia causa que el 7-YSZ esté libre de esfuerzos. Subsecuentemente el enfriamiento del sistema induce esfuerzos residuales debido al desacoplamiento de la expansión térmica. Si el 7-YSZ fuese completamente denso ($E_{TC}=200 \text{ GPa}$, $\nu_{TC}\approx 0.2$), para un valor promedio típico en la caída de temperatura ($\Delta T\approx 1100^\circ\text{C}$), el esfuerzo residual a temperatura ambiente sería $\sigma_R \approx E_{TC} \Delta\alpha_{TC} \Delta T / (1 - \nu_{TC}) \approx -0.8 \text{ GPa}$. Para un espesor $h_{TC} \geq 10 \mu\text{m}$, la energía almacenada por unidad de área, $U_{TC} = \sigma_R^2 h_{TC} / 2 E_{TC} \geq 160 \text{ J/m}^2$, el cual excede considerablemente el valor de tenacidad ($\Gamma_{TC}\approx 45 \text{ J/m}^2$ para el 7-YSZ) siendo el sistema propenso a una delaminación espontánea^[1]. Para resolver este problema, se han desarrollado métodos de depósito para crear una microestructura porosa con un bajo módulo de elasticidad de corte $E_{TC} \leq 50 \text{ GPa}$, para cuyo rango la energía almacenada por unidad de área U_{TC} llega a ser del orden de 45 J/m^2 para $h_{TC} = 150 \mu\text{m}$ ^[1].

2.2 MECANISMOS QUE LIMITAN LA DURABILIDAD DE LOS TBC'S.

2.2.1 Mecanismos Extrínsecos.

La categoría de los mecanismos extrínsecos (Figura 2. 8) no se puede reproducción con ciclos térmicos o pruebas convencionales en el laboratorio ya que este tipo de mecanismos incluye los daños inducidos por impacto de partículas externas (erosión y daños por objetos extraños)^[44], las delaminaciones en el TC son inducidas por la penetración de depósitos de calcio-magnesio-aluminosilicatos (CMAS) formados a partir de la entrada de arenas a la turbina y polvo presentes en la atmósfera^[45] así como los inducidos por gradientes térmicos^[49]. Todos están dominados por la microestructura y propiedades del TC o oxido aislante y se observar en las secciones más calientes de los alabes.

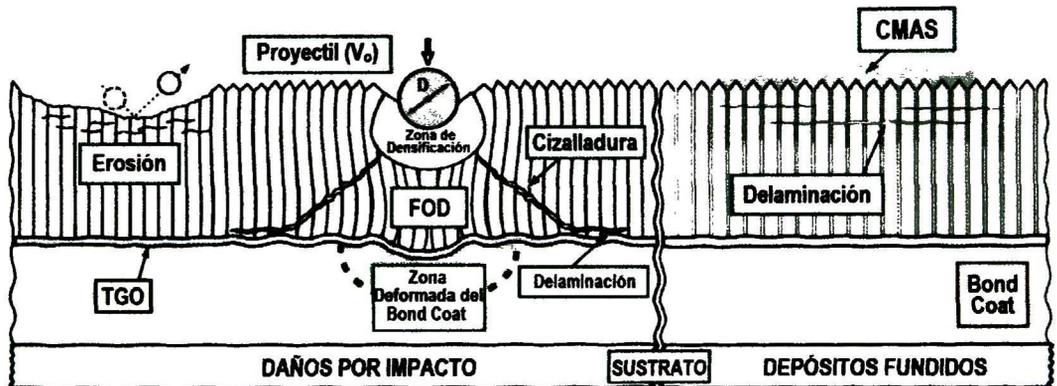


Figura 2. 9. Resumen de Mecanismos de Falla Extrínsecos que Producen Desprendimientos del TC^[1].

Los daños por objetos extraños (en inglés Foreign Object Damage, FOD) en los alabes son evidentes, como desprendimientos principalmente en los bordes de ataque, también cerca a los bordes es más notorio un desgaste gradual del TC, por la erosión que ocasiona los impactos de partículas menos severos. Los daños por CMAS son encontrados en las secciones más calientes de los alabes, especialmente a lo largo de la superficie presurizada y en los estatores. Una vez fundido, la CMAS son evidentes por una coloración amarilla asociado con elementos de transición (como Fe y Mn), en los depósitos. El mecanismo funciona en presencia de un gradiente térmico que juega un doble papel^[48]. a) Esto permite que los CMAS (una vez fundido) penetren a una distancia especificada en el óxido. b) Esto hace que la superficie de experimente

esfuerzos de tensión en el enfriamiento^[47]. A su vez, estas tensiones proporcionan la velocidad de energía de liberación, G , que promueve la delaminación interior (sustancialmente elevada por el aumento en la rigidez causada por la penetración de CMAS). Debido a que aún no ha sido posible duplicar adecuadamente estos mecanismos en las pruebas a escala de laboratorio, la comprensión mecanicista se ha basado en observaciones y mediciones realizadas en los componentes retirados de los motores.

2.2.2 Mecanismos Intrínsecos.

En sistemas de difusión de aluminio recubiertos por Electron-Beam Physical-Vapor-Deposited (EB-PVD), tres diferentes mecanismos de falla intrínsecos se pueden identificar, que se diferencian en términos de la superficie expuesta por los desprendimientos. 1) Un mecanismo expone la zirconia y algo de alúmina y por ende delaminaciones superficiales, secciones transversales del sistema indica que se acompaña de ondulaciones (en inglés *rumpling* o *ratcheting*) del TGO, dichas ondulaciones que, a nivel local, causa penetraciones en el BC, principalmente en los que tienen fase β ^{[49][53]}. 2) En un segundo mecanismo es la exposición del BC y unas pequeñas islas de TGO con zirconia, el BC exhibe huellas de los granos del TGO, lo que sugiere rotura frágil por la pérdida de adhesión en la interface metal-óxido. Las secciones transversales afirman que los fallos se produce principalmente por la delaminación a lo largo de la interfaz, con extensión local a través de las heterogeneidades de espesor del TGO^[51]. 3) En un tercer mecanismo es la superposición de dos características, la exposición del BC y la revelación de huecos formados en el mismo a lo largo del tiempo.

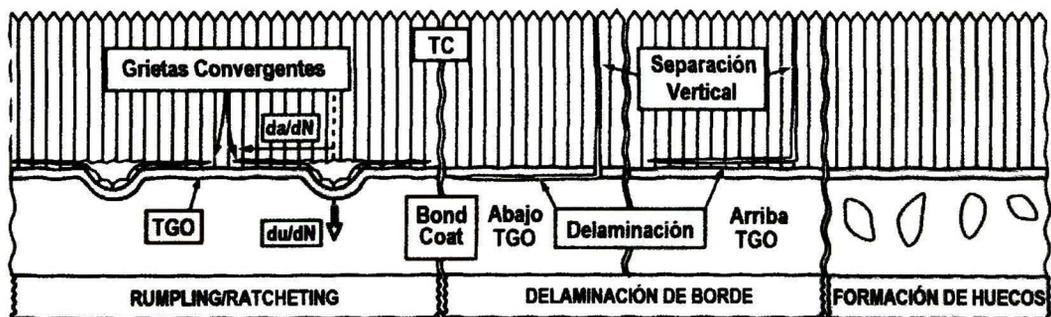


Figura 2. 10. Resumen de Mecanismos de Falla Intrínsecos que Producen Desprendimientos del TC^[1].

Todos los mecanismos intrínsecos tienen un espesor característico del TGO, un h_{crit} , que incide sobre el desprendimiento, sin embargo el h_{crit} depende de la composición y microestructura del BC, así como los ciclos térmicos durante la operación a los que haya estado expuesto el sistema, cabe mencionar que esta característica del TGO por sí sola no es una medida útil para la caracterización de las fallas sin dejar de ser igualmente importante.

Las influencias pre-eminentes de los componentes del óxido que emergen en el contexto de los mecanismos mencionados. La *alúmina* influye todos los *mecanismos intrínsecos*. Cuando el desprendimiento está dictado por las ondulaciones de la TGO, tres de las influencias más importantes se atribuyen a la alúmina: a) su tasa de aumento de espesor, b) la magnitud del esfuerzo inducido conforme va aumentando de espesor y c) el desacople de expansión térmica con el sustrato. Los valores pequeños de los tres son los más deseables. La microestructura y propiedades *del TC tienen mayor influencia sobre los mecanismos extrínsecos*. Las propiedades sobresalientes incluyen: a) la tenacidad, b) la resistencia a la fluencia a alta temperatura, c) el módulo en el plano y d) su tasa de densificación. La incidencia y extensión de todo el agrietamiento y mecanismos de delaminación del cerámico van directamente con la tenacidad. En efecto, un atributo central de 7-YSZ es su dureza relativamente alta. El límite de cadencia juega un papel a través de la capacidad de plasticidad para disipar la energía cinética de las partículas que circulan en la turbina que impactan sobre los alabes de rotación rápida. El módulo afecta los niveles de esfuerzos residuales inducidos al sistema por los ciclos térmicos, debido al desajuste en expansión térmica con el sustrato. A su vez, el módulo se ve afectado por la microestructura, establecida por el método de depósito, y modificada por la sinterización o la penetración de CMAS^[1].

2.3 OXIDACIÓN.

La oxidación se refiere a la reacción del oxígeno con los metales para formar óxidos, que normalmente se encuentran en la superficie de las aleaciones. La superficie más pura de la aleación reacciona rápidamente con el oxígeno del aire para formar una capa muy fina, la película protectora de óxido. Estas películas delgadas de óxido protegen completamente el metal subyacente de oxidación adicional a temperatura ambiente. Cuando la película de óxido pasivo se rompe, este se restablece o reforma espontáneamente en aire. Con el aumento de la temperatura, la película de óxido se convierte en una capa de óxido más gruesa. La formación de

capa es controlada por factores termodinámicos y cinéticos, la composición del gas, tiempo y temperatura.

2.3.1 Formación de Óxido.

La oxidación de los metales en el oxígeno gaseoso se asemeja a la corrosión acuosa (Figura 2. 11). No se trata simplemente de la combinación química del metal y el oxígeno;



Sin embargo consta de dos procesos principales;

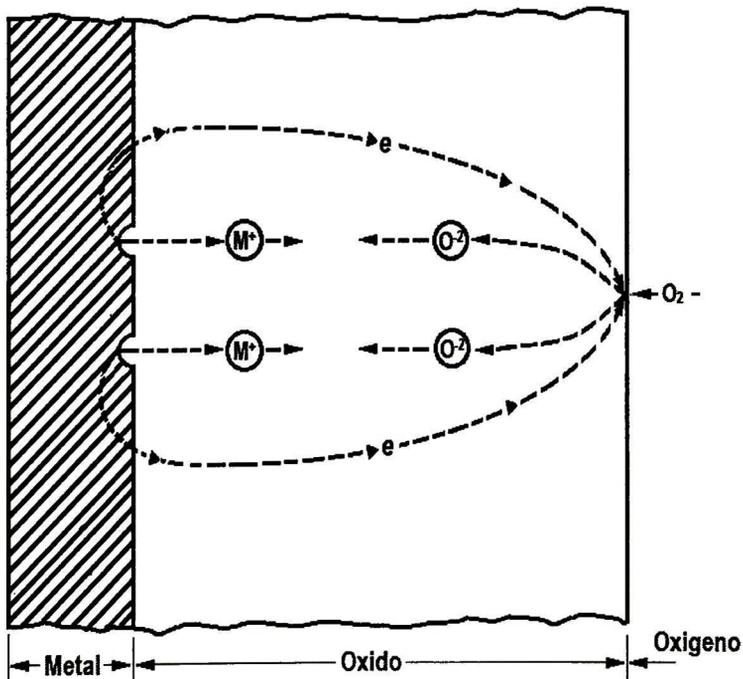
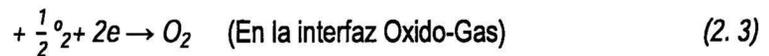


Figura 2. 11. Proceso Electroquímico Que Ocurre Durante La Oxidación Gaseosa^[52].

Como puede verse en Figura 2. 12 de la primera etapa de oxidación es la adsorción de los gases de oxígeno sobre la superficie metálica limpia. A medida que se va produciendo la reacción, el oxígeno puede disolverse en el metal y nuclea como una capa continua o en algunos sitios específicos, dependiendo de la orientación cristalina de la superficie, defectos en la misma o la preparación que esta pueda tener y las impurezas tanto en el metal como el gas^[52]. Después de que una capa continua se ha formado se separa el metal y el gas. El crecimiento adicional del óxido puede llevarse a cabo sólo por difusión de los reactivos (iones de oxígeno y metal) a través de la capa de óxido. Difusión de iones metálicos hacia el exterior de la superficie causará un óxido crecido hacia afuera, mientras que la difusión

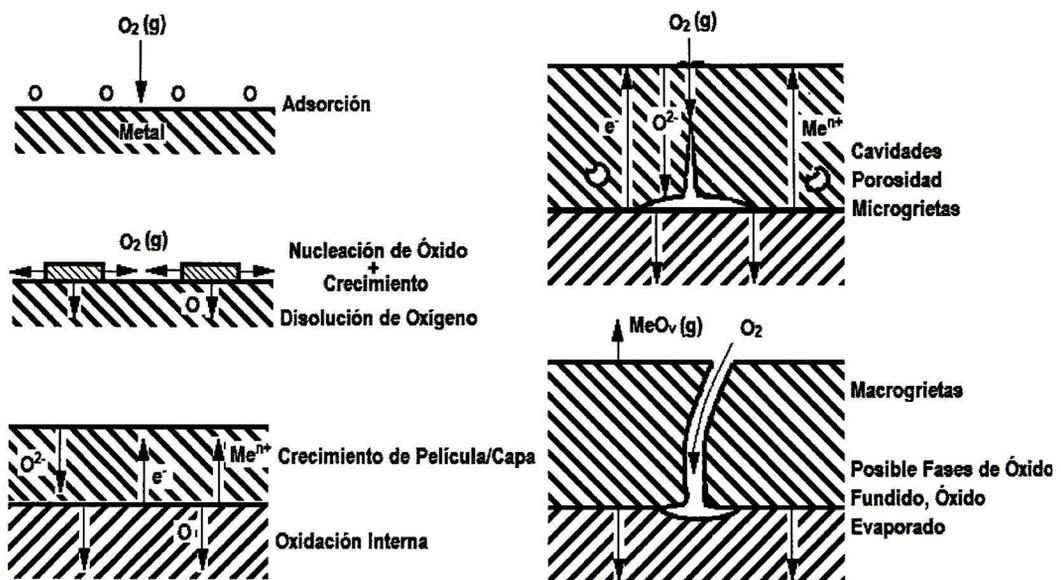


Figura 2. 12. Ilustraciones Esquemáticas De Los Principales Fenómenos Que Tienen Lugar Durante La Reacción Del Oxígeno y Los Metales^[21].

hacia el interior de los iones de oxígeno resultará en un óxido crecido hacia adentro. Como el óxido crece en cavidades, se pueden formar en la capa micro-grietas y macro-grietas, donde la difusión, tanto interna como externa, puede ocurrir. La velocidad de transporte a través del óxido determinará la tasa de crecimiento de óxido^[21]. Para películas delgadas, la fuerza motriz para el transporte de reactivos pueden ser campos eléctricos en o a través de la película. Para las películas gruesas o capa, esto se lleva a cabo por gradiente de potencial químico a través de la capa. Cuando la capa producida es de naturaleza porosa, las velocidades de reacción no están

controladas por difusión o gradiente de potencial químico. En este caso, la velocidad de reacción depende de las reacciones que se producen en los límites de fase gas-óxido y óxido-metal^[52].

2.3.2 Aspectos Termodinámicos

La segunda ley de la termodinámica describe si la reacción de un metal con una atmósfera oxidante se llevará a cabo o no. Para las condiciones habituales de temperatura y presión constantes, la segunda ley es más convenientemente escrita en términos de la energía libre de Gibbs (ΔG).

$$\Delta G = H - T\Delta S \quad (2.6)$$

Donde, H es la entalpía, T es la temperatura absoluta, ΔS es la variación de entropía y ΔG es el cambio de energía de Gibbs, que es la fuerza motriz para la reacción. Una reacción no se procederá de forma espontánea a menos que ΔG sea negativo. Bajo estas condiciones los estados de la segunda ley son:

$\Delta G < 0$ Se espera Reacción Espontanea

$\Delta G = 0$ Equilibrio

$\Delta G > 0$ Proceso Termodinámicamente Imposible

Para un Reacción Química



ΔG se expresada como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2.8)$$

Dónde ΔG^0 es el cambio estándar de energía libre, cuando todas las especies están presentes en sus estados normales, " a " es la actividad termodinámica de cada reactivo o producto, elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico, " a " describe la desviación de la norma para una determinada especie y puede ser expresado de cualquier especie i , como en siguiente ecuación:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (2.9)$$

Aquí p_i es bien la presión de vapor sobre una especie condensada o la presión parcial de una especie gaseosa y p_i^0 es la misma cantidad que corresponde al estado normal de i . Expresando a_i por la ecuación (2.9) requiere la aproximación razonable del comportamiento de gas ideal a las altas temperaturas y presiones relativamente bajas habitualmente encontradas. EL cambio de energía libre estándar de una reacción como la ecuación (2.7) se expresa por la siguiente ecuación^[53].

$$\Delta G^0 = c\Delta G_C^0 + d\Delta G_D^0 - a\Delta G_A^0 - b\Delta G_B^0 \quad (2.10)$$

Termodinámicamente, el óxido se formará sólo si la presión ambiente de oxígeno es mayor que la presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal. Por lo tanto, el metal M sólo se oxidará sí,^[52]

$$pO_2 > e^{-2\Delta G^0 \frac{M_a O_b}{b RT}} \quad (2.11)$$

Las energías libres estándar de formación de óxidos como una función de la temperatura y correspondientes presiones de disociación de los óxidos se resumen y explican en el diagrama Ellingham/Richardson en la Figura 2. 13.

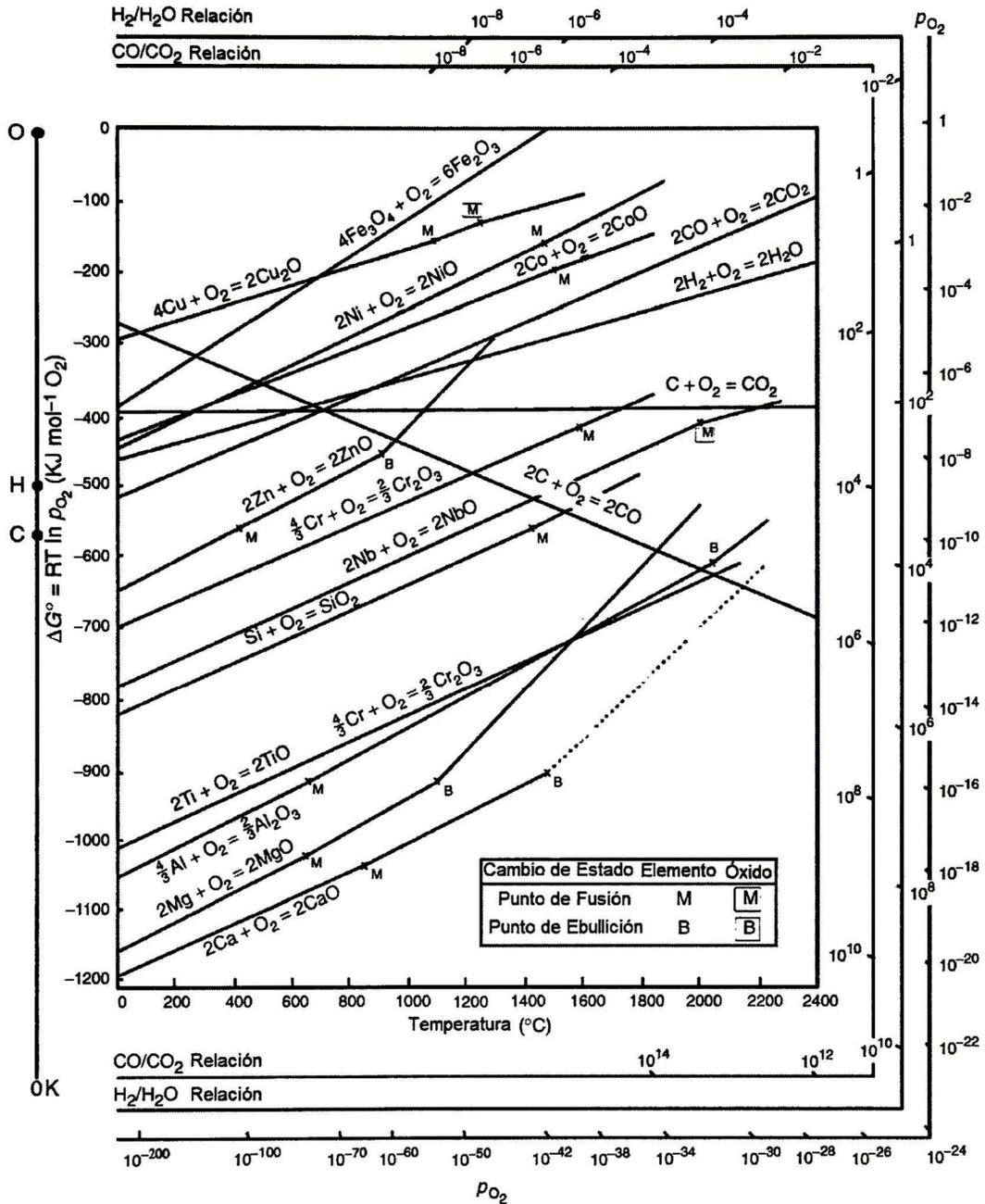


Figura 2. 13. Energía Libre De Formación Estándar De Los Óxidos Por Mol De Oxígeno En Función De La Temperatura^[53].

La mayor parte de fenómenos de oxidación a alta temperatura de importancia práctica son controlados por la cinética de las reacciones y no por la estabilidad termodinámica de los reactivos o productos implicados. Por lo tanto, los procesos de oxidación pueden ser discutidos

desde el punto de vista de la cinética de reacción, la estructura de defectos de los óxidos y los mecanismos de difusión de los reactivos. Aunque, el conocimiento de la termodinámica de una reacción particular será de un sólo valor en la determinación de la posición final de equilibrio de la reacción, no obstante es de primera importancia a altas temperaturas donde el equilibrio por lo general pueden ser fácilmente obtenido.

2.3.3 Pre-Oxidación De BC's

Conociendo la importancia del papel que juega el óxido crecido térmicamente y su influencia sobre la vida útil de los TBC's a los ciclos térmicos, se tienen establecidas las características con las que TGO debe crecer en la intercara BC y TC, dichas características dependen principalmente, de la temperatura, tiempo y presión parcial de oxígeno en las atmósferas oxidantes durante los tratamientos térmicos: como es la fase, el espesor, la cinética de crecimiento del mismo, entre otras, que permiten minimizar las fallas de tipo intrínsecas. Con base a este tipo de consideraciones se han hecho estudios a nivel laboratorio donde los resultados han arrojado una importante conclusión, la cual consiste en un tratamiento de pre-oxidación previo al depósito del cerámico refractario TC, donde se ha tratado de optimizar las variables en cuestión para que el óxido crezca de manera controlada y tenga las propiedades superficiales y microestructurales que favorezca al sistema.

Tolpygo y Clarke en el 2005^[7] pre-oxidaron un BC de una sola fase de (Ni,Pt)Al, en aire durante 5 horas de tratamiento a 1150 °C, resaltando la importancia de la temperatura durante dicho tratamiento, la cual debe ser lo suficientemente baja (abajo de 1200°C) para prevenir una degradación temprana del recubrimiento por excesiva oxidación pero lo suficientemente alta (arriba de 1100°C) para garantizar el crecimiento de fase estable α -Al₂O₃ y evitar los óxidos metaestables. La presencia de óxidos metaestables en el TGO durante el procesamiento conduce a un número de efectos adversos. Por ejemplo, si la superficie de un componente recubierto con TC no se expone a temperaturas mayores que ~1100°C, estos óxidos continuará creciendo en espesor y la transformación a α -Al₂O₃ puede tomar cientos de horas. En estas condiciones, la alta tasa de crecimiento y la baja adherencia de γ - y luego una θ -Al₂O₃ disminuirá significativamente la durabilidad del TBC's. La transformación a α -Al₂O₃ se produce mucho más rápido a temperaturas más altas, por lo que una leve exposición 1150°C es generalmente suficiente para causar la transformación completa. Sin embargo, las condiciones

usadas para la depositar la capa superior de YSZ generalmente no proporcionan las temperaturas suficientemente altas a la aleación para formar alfa-alúmina. Además, como la capa superior es depositada en una atmósfera que contiene oxígeno, la oxidación de la superficie de la aleación (Ni,Pt)Al se produce siempre y óxidos metaestables se desarrollan, debido a la insuficiente temperatura, por debajo de la TC.

Para el estudio se usaron tres grupos de muestras: 1) recubiertas con un BC de (Ni,Pt)Al, 2) BC y TC de 7-YSZ y 3) BC + pre-oxidación antes del depósito del TC. Para la comparación, la imagen en sección transversal de la TGO que se desarrolla durante el depósito del TC sin pre-oxidación se muestra en la Figura 2. 14^(a). En contraste con las muestras pre-oxidadas (Figura 2. 14^(b)), el óxido se presenta en la Figura 2. 14^(a) no es alfa-alúmina.

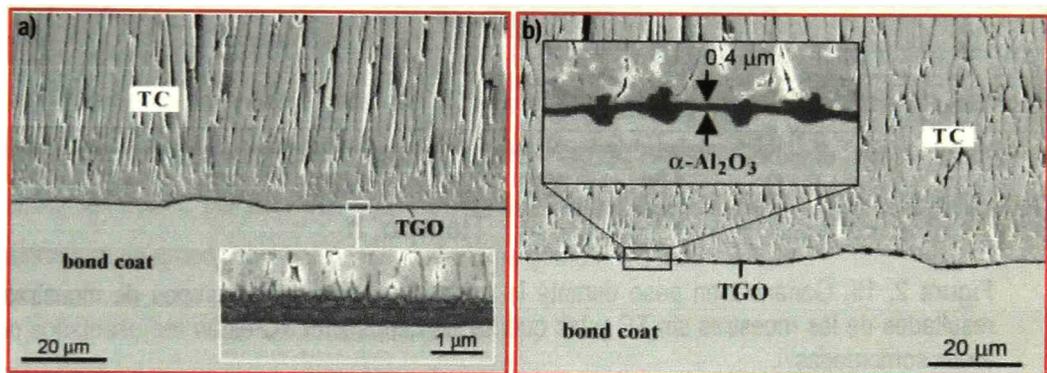


Figura 2. 14. Sección Transversal: a) Después del Depósito del TC en BC sin pre-oxidar y b) Después del Depósito del TC en BC pre-oxidado.

Los tres grupos de muestras fueron sometidos a ciclos de fatiga térmica, que consisten en 1 hora de exposición en 1150 °C en una atmósfera de aire y 10 minutos de enfriado a temperatura ambiente. Como resultado de los ciclos de fatiga térmica (Figura 2. 15), se observó que el grupo 3 de muestras sometido al tratamiento de pre-oxidación presenta la deseada baja cinética de crecimiento del óxido, comparado con las muestras del grupo 2 que no fueron pre-oxidadas antes del depósito del TC, lo cual fue confirmado con las micrografías (Figura 2. 16) para cada uno de los grupos de muestras después de 500 ciclos de oxidación, también se confirma que una leve exposición de un BC desnudo (Figura 2. 16^(b)) a 1150°C es suficiente para el crecimiento de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se mantenga la baja cinética de crecimiento del óxido

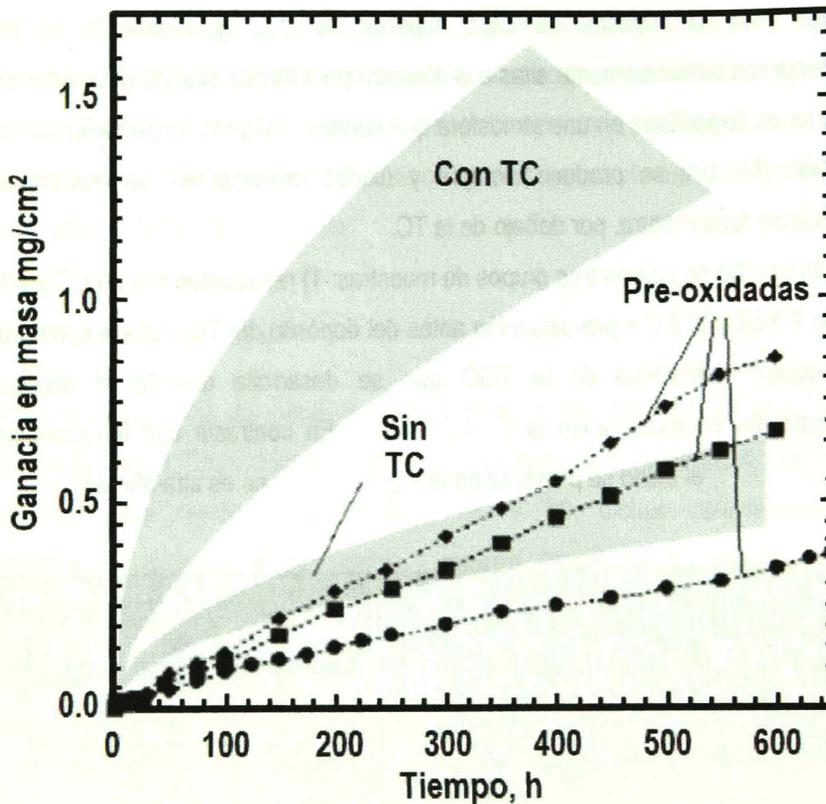


Figura 2. 15. Ganancia en peso durante la oxidación cíclica de los grupos de muestras. Los resultados de las muestras sin TC y las que se les depositó el TC están representados por las áreas sombreadas⁷.

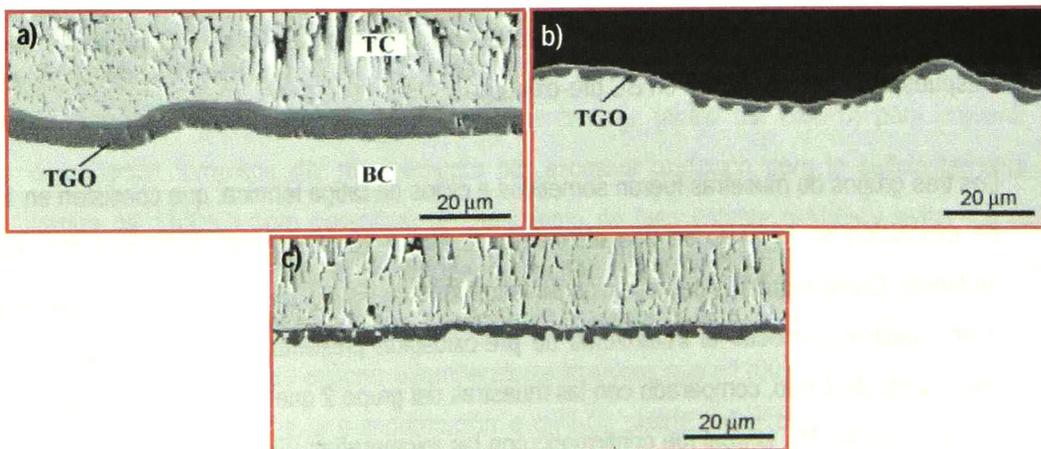


Figura 2. 16. Microestructura de Tres BC Idénticos, a) Con TC, b) Sin TC y c) Pre-oxidados, Después de 500 Ciclos de 1 hora⁷.

En los tratamientos de pre-oxidación la presión parcial de oxígeno (pO_2) también influye en las características del TGO, lo cual fue descrito por Irene Spitsberg y Karren More en el 2006¹⁷, concluyendo la existencia de un rango de pO_2 para un desarrollo microestructural óptimo del TGO, asociado con el espesor y un máximo tamaño de grano que tenga la fase α de la alúmina. Las temperaturas más altas y los tratamientos superficial como un proceso de erosión asistido por partículas de alúmina (ingles: grit-blasting) se sabe que promueven la formación de la fase α de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) del TGO. Las temperaturas y los tiempos de pre-oxidación del BC (Ni,Pt)Al fueron elegidos desde una perspectiva razonable de las condiciones de fabricación, dando como resultado una temperatura de 1050°C y un tiempo dentro de un intervalo de 1 a 3 horas a diferentes presiones parciales de oxígeno comprendidas entre 10^{-6} Torr y aire atmosférico.

Una imagen de TEM de sección transversal que muestra el TGO (y respectivas interfaces con TC y BC) del sistema referencia el cual es como se obtiene en el proceso normal de fabricación (sin tratamiento de pre-oxidación) el TBC's se muestra en la Figura 2. 17. Para el sistema de referencia, una delgada (0.1-0.15 μm .) capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se forma inicialmente durante la etapa de aplicación del TC por EB-PVD. Este TGO es una capa continua entre el TC y el BC y tiene una estructura de grano columnar con un tamaño de grano entre 0.05 y 0.1 μm .

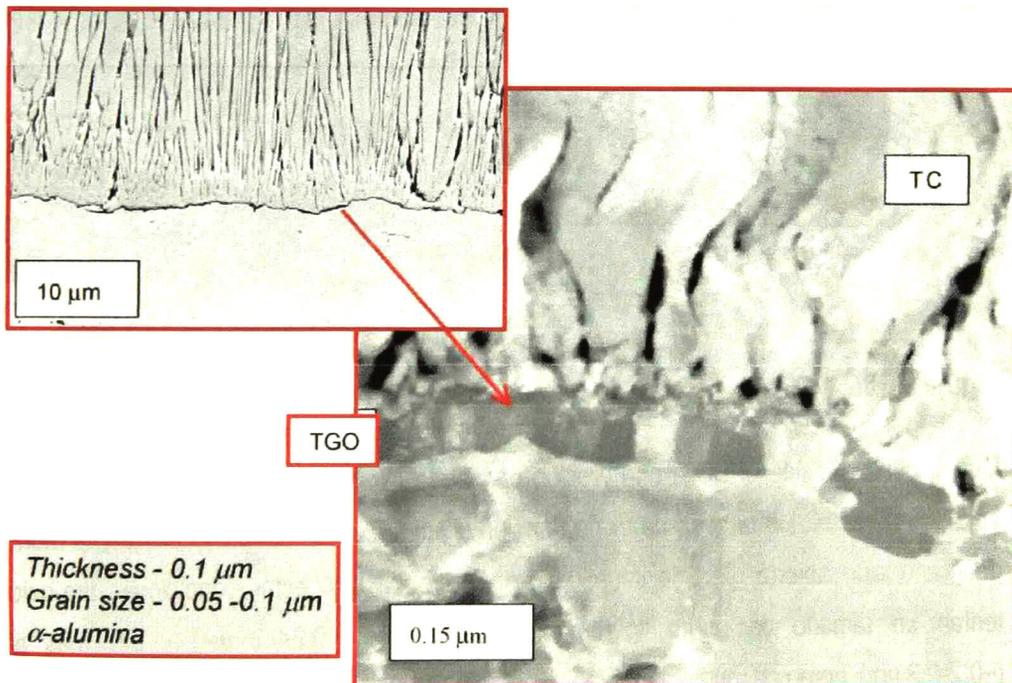


Figura 2. 17. Sección Transversal TBC's de Referencia en Condiciones de Recubrimiento¹⁷.

La imagen de TEM de sección transversal de la superficie del BC pre-oxidado resultante de la exposición a una presión parcial de oxígeno muy baja (la más baja usada en el estudio) se muestra en la Figura 2. 18. Para esta exposición particular, el óxido de la superficie resultante tenía una estructura "dientes de sierra", donde existe discontinuidad entre los granos individuales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (designados por flechas en la Figura 2. 18). El espesor de la capa superficial de alúmina fue de 0-0,15 μm (en las discontinuidades) y el tamaño de grano promedio fue de 0.2 μm . Después del depósito del TC en la superficie de la muestra, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (producido por la pre-oxidación) retuvo su morfología original en dientes de sierra (Figura 2. 18) y el espesor aproximado.

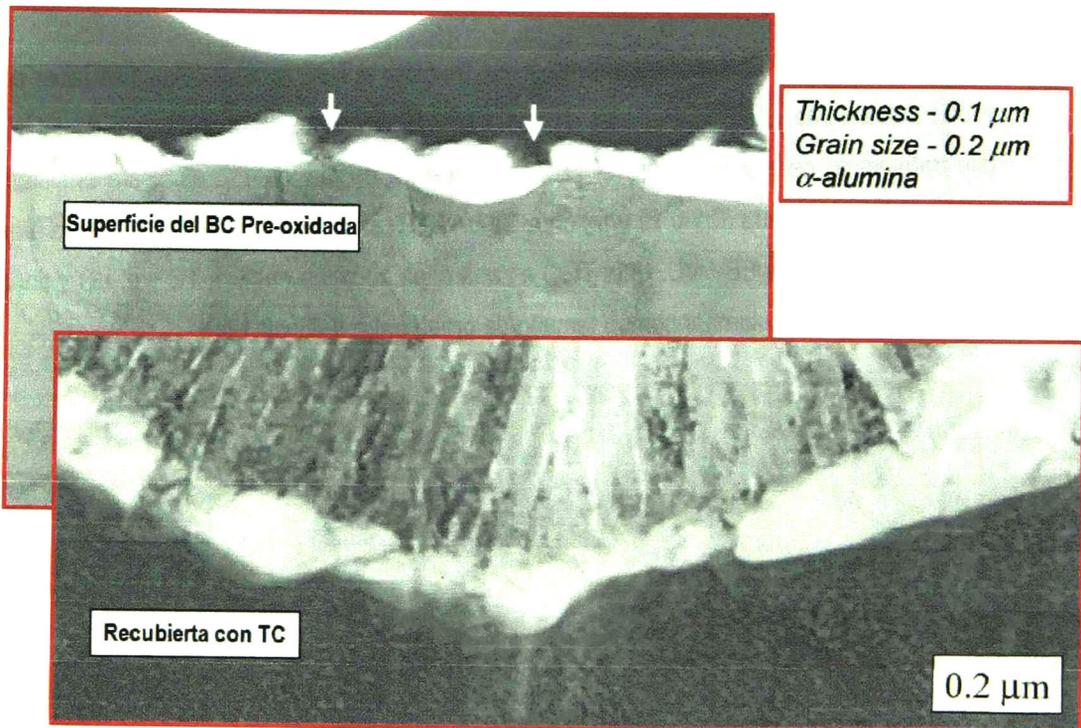


Figura 2. 18. Sección Transversal de Muestra Pre-oxidada en una Baja $p\text{O}_2$ (Muestra 1) .

Cuando se pre-oxidó el BC a una presión parcial de oxígeno ligeramente mayor (pero todavía baja), como resultado la capa de óxido también sigue teniendo dientes de sierra y la morfología de grano algo abierta, pero la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ creada bajo estas condiciones pre-oxidación tenían un tamaño de grano ligeramente más grande ($\sim 0.2\text{-}0.3 \mu\text{m}$) y era más gruesa ($\sim 0.2\text{-}0.3 \mu\text{m}$), como se muestra en la Figura 2. 19.

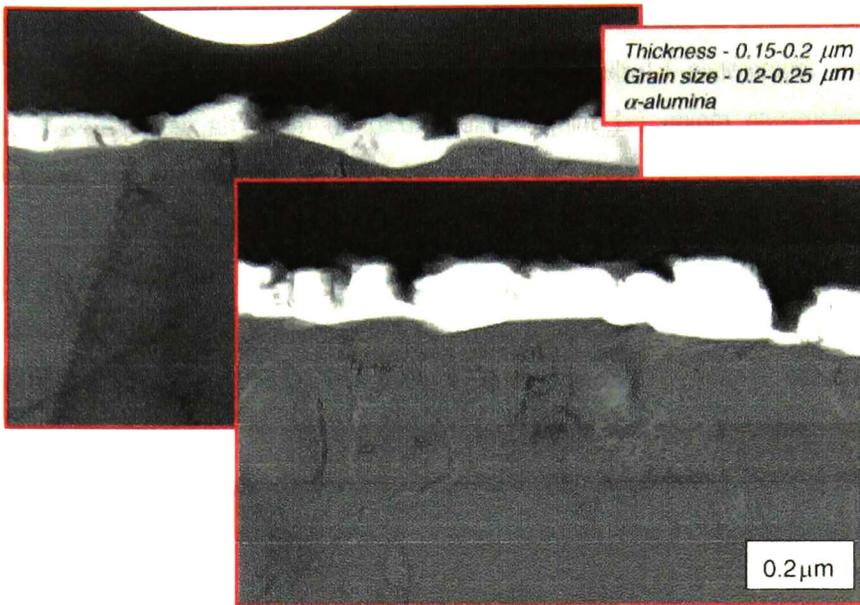


Figura 2. 19. Sección Transversal de Muestra Pre-oxidada en una Baja pO_2 (Muestra 2)^[6].

La imagen de TEM de sección transversal de la capa de óxido formada sobre la superficie del recubrimiento unión de NiAl modificado con Pt durante la pre-oxidación, a una presión parcial de oxígeno intermedia se muestran en la Figura 2. 20. Como resultado de este tratamiento de pre-oxidación se obtuvo la formación de una capa continua y muy fina ($<0.1 \mu\text{m}$) de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que tiene un tamaño de grano relativamente grande de $\sim 0.5 \mu\text{m}$ (los límites de grano se designan por las flechas en la Figura 2. 20).



Figura 2. 20. Sección Transversal de Muestra Pre-oxidada en Intermedia pO_2 ^[5].

La durabilidad de los TBC's se determinó utilizando un prueba de ciclos térmicos, un ciclo del ensayo comprende 1 h de explosión a una temperatura superior a 2025 °F (1121 °C), con un calentamiento rápido (~1 min), manteniéndolo 45 min a la temperatura, y un período de enfriamiento de 14 min. La Figura 2. 21 correlaciona los tamaños de grano medidos de las cuatro diferentes capas de TGO formados durante las diferentes condiciones de procesamiento estudiadas, es decir, el BC no pre-oxidado (Figura 2. 17), BC pre-oxidado a la menor pO_2 (Figura 2. 18), BC pre-oxidado a una baja pO_2 (Figura 2. 19), y BC pre-oxidado a una pO_2 intermedia (Figura 2. 20), con el rendimiento de TBC's. El sistema TBC's más duradero (el de mayor rendimiento por 2-2.5x) se obtuvo cuando el BC se sometió al tratamiento de pre-oxidación a una presión parcial de oxígeno intermedia produciendo una capa $\alpha-Al_2O_3$ que tiene el mayor tamaño de grano ($0.5 \mu m$)

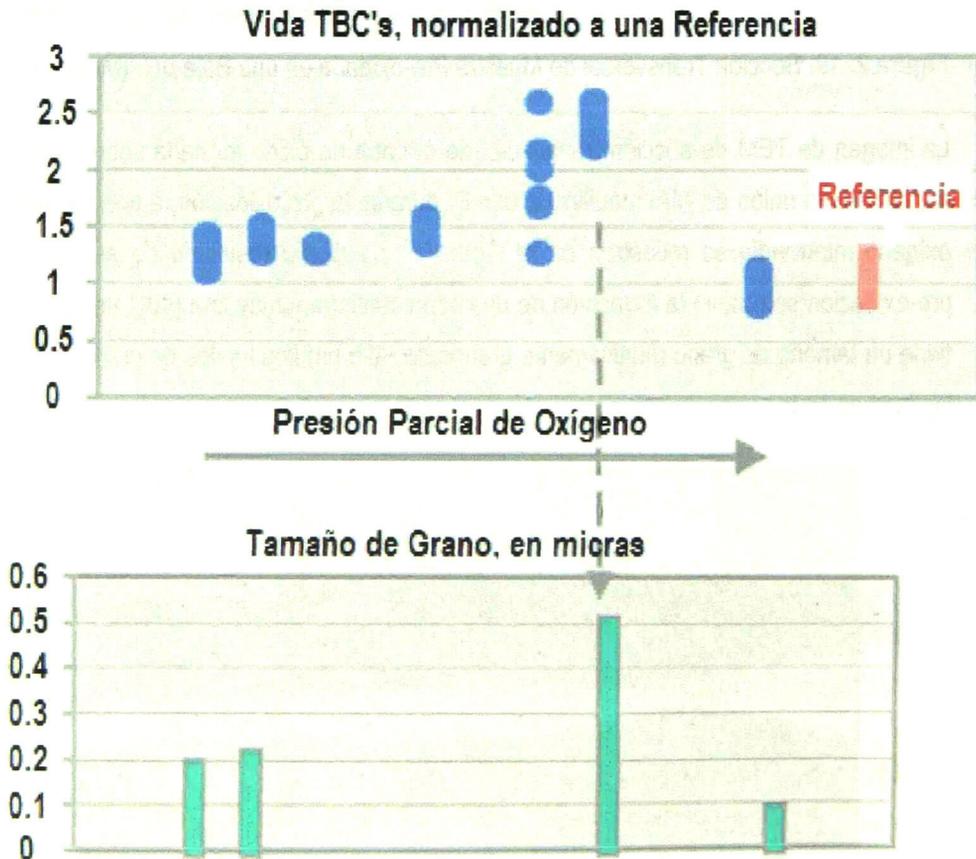


Figura 2. 21. Correlación del tamaño de grano de alúmina en las condiciones de pre-oxidación con la vida de los TBC's. En la fase similar y composición química (-alúmina pura), el mayor tamaño de grano de oxido se alcanza a una presión intermedia y contribuye a un mejor rendimiento .

Matsumoto en el 2006^[9] y en el 2008^[10] publicaron el efecto que tiene la pO_2 de la atmosfera de pre-oxidación sobre el crecimiento del TGO. Los tratamientos de pre-oxidación los hicieron a 1050°C por 4 h a diferentes pO_2 Tabla 2. 1.

Muestra	pO_2 durante pre-oxidación a 1050°C
A	0.2 atm (en Aire)
B	10^{-12} a 10^{-13} atm
C	10^{-14} a 10^{-16} atm
D	10^{-16} a 10^{-17} atm
E	Sin pre-oxidación

Tabla 2. 1. Muestras Usadas Para el Estudio^[9].

Los BC pre-oxidados es del tipo CoNiCrAlY (con % en masa de Co-32%Ni-16%Cr-8%Al-0.5%Y). La Figura 2. 22 muestra las morfologías superficiales del TGO inicial de las muestras A-D. Se observan cristales en forma de hoja en las superficies de las muestras A y B, mientras que tales cristales no se observan en las muestras C y D. Mediciones PLPS mostró evidencia de Θ - y α - Al_2O_3 en las superficies de las muestras A y B, que muestra que los cristales en forma de hoja son Al_2O_3 transitorias formados durante la transformación de metaestable γ - y/o Θ - a la α - Al_2O_3 .

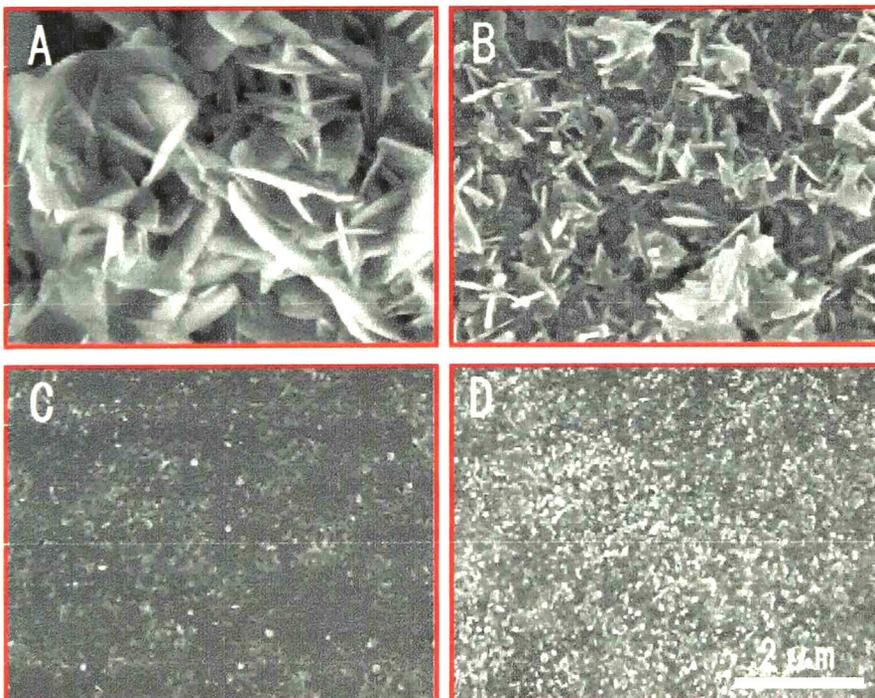


Figura 2. 22. Morfología Superficial de Cada Muestra en la Condición pre-oxidación^[9].

La gran disminución de volumen que acompaña la transformación de γ - y/o Θ - a la α - Al_2O_3 a alta temperatura también será perjudicial para la vida TBC's. Por otro lado, sólo α - Al_2O_3 fue identificado por PLPS a las muestras C y D. Es de destacar que la formación de Al_2O_3 transitoria muestra la dependencia de la $p\text{O}_2$ de la atmósfera pre-oxidación. Imágenes en sección transversal de fracturas del TGO inicial puede ser comparado en la Figura 2. 23.

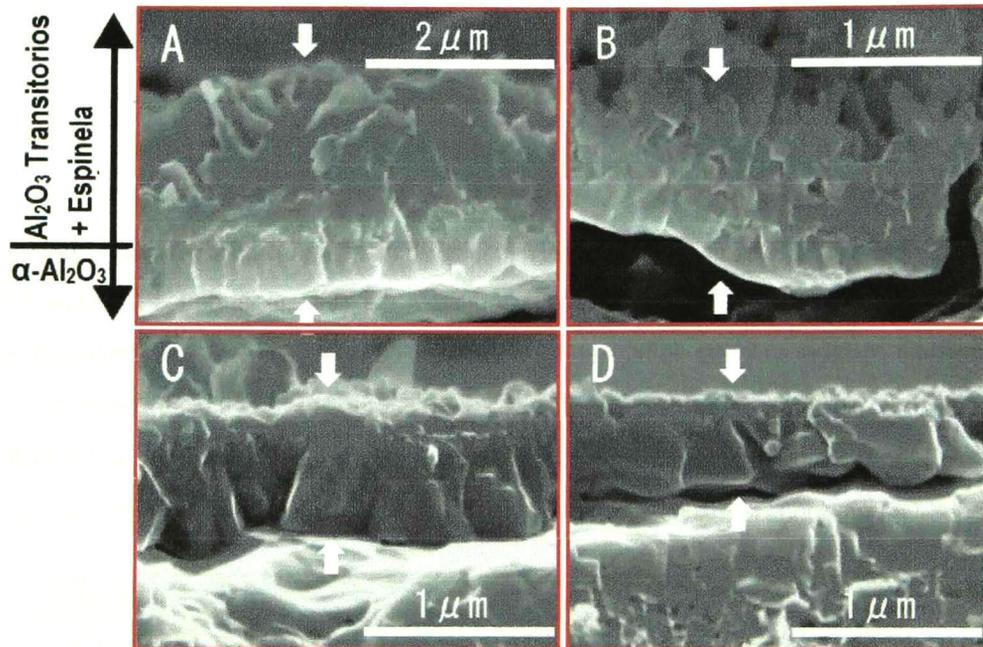


Figura 2. 23. Secciones Transversales de las Fracturadas del TGO inicial de cada muestra. Las Flechas indican la superficie de TGO y la interfaz de capa TGO/BC. Tenga en cuenta la magnificación diferente de A.

El TGO inicial de las muestras A y B aparentemente consta de dos capas, la capa exterior contiene cristales en forma de hoja y granos equiaxiales, que se cree Al_2O_3 transitorios y espinela $(\text{Co,Ni})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$, respectivamente. La capa interior está compuesta de granos columnares que se cree que son α - Al_2O_3 . En contraste, el TGO inicial de las muestras C y D se compone casi exclusivamente de grandes granos columnares, que son α - Al_2O_3 como se identifico por XRD y PLS. Es evidente que el tamaño de grano en la dirección lateral de la Al_2O_3 columnar de las muestras C y D ($\sim 0.4 \mu\text{m}$) es mucho mayor que la de las muestras A y B ($\sim 0.2 \mu\text{m}$). La Figura 2. 24 muestra las microestructuras de las muestras después del depósito de las capas superiores mediante la técnica de rociado por plasma. EL espesor inicial del TGO de las muestras A-D formado durante la pre-oxidación son aproximadamente 2, 1, 0.8 y 0.1 μm ,

respectivamente. Es evidente que el espesor inicial TGO disminuye a medida que la pO_2 de la atmósfera de pre-oxidación se disminuye.

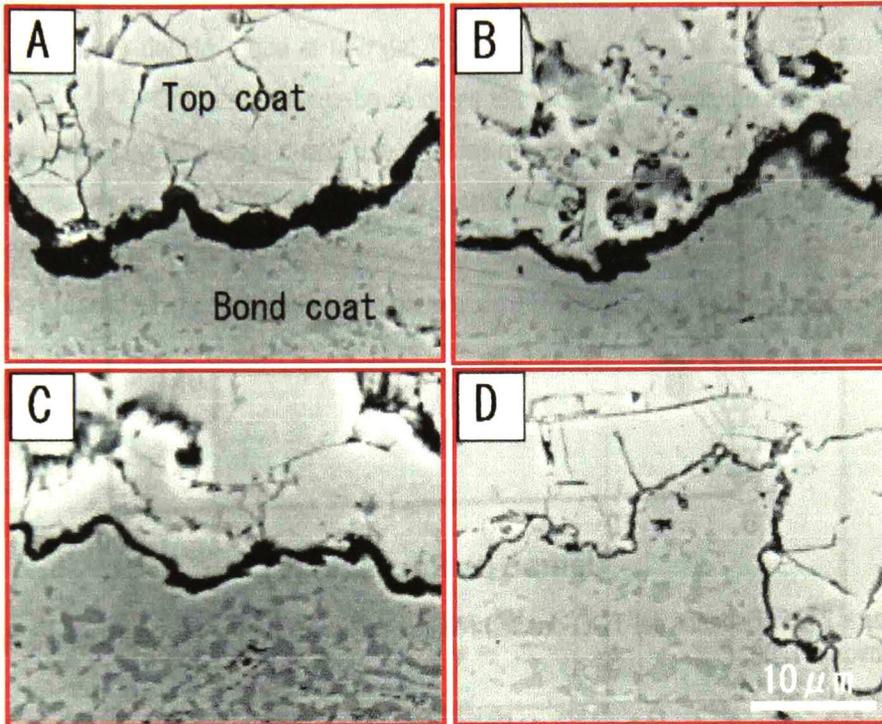


Figura 2. 24. Imágenes de SEM de Cada Muestra Después del Depósito del TC^[9].

La Figura 2. 25 muestra el espesor de TGO de las muestras resultado de la prueba isotérmica como una función del tiempo de exposición térmica a 1200 °C en aire, las microestructuras de las muestras después de 50 horas se comparan en la Figura 2. 26. EL TGO de la muestra E consta de dos capas: la capa superior es porosa y tiene relativamente contraste gris brillante, y la capa inferior es densa y tiene contraste oscuro. Análisis de EDS mostró que la capa superior de óxido poroso contiene grandes cantidades de Ni, Co y Cr así como Al y O. Se cree que el óxido poroso es principalmente espinelas $(Co,Ni)(Al,Cr)_2O_4$. El análisis EDS también reveló una alta concentración de Al y O y bajas concentraciones de otros átomos en la capa inferior, lo que sugiere que esta se compone principalmente de Al_2O_3 . Para muestras con per-oxidación, el TGO no muestra una estructura en capas tal como muestra E. Sin embargo, óxidos porosos grises (espinela) son observados frecuentemente para las muestras A y B, aunque las cantidades son más pequeñas que en la muestra E. En contraste, óxidos porosos apenas se encontraron en la muestra C.

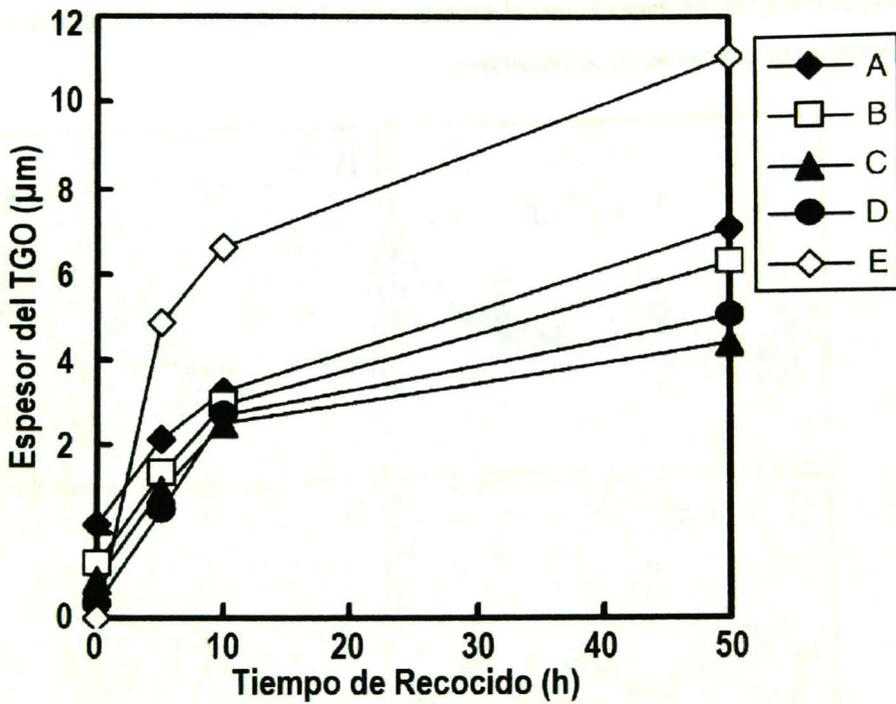


Figura 2. 25. Espesor del TGO de Cada Muestra Como una Función del Tiempo de Exposición Térmica a 1200 °C^[9].

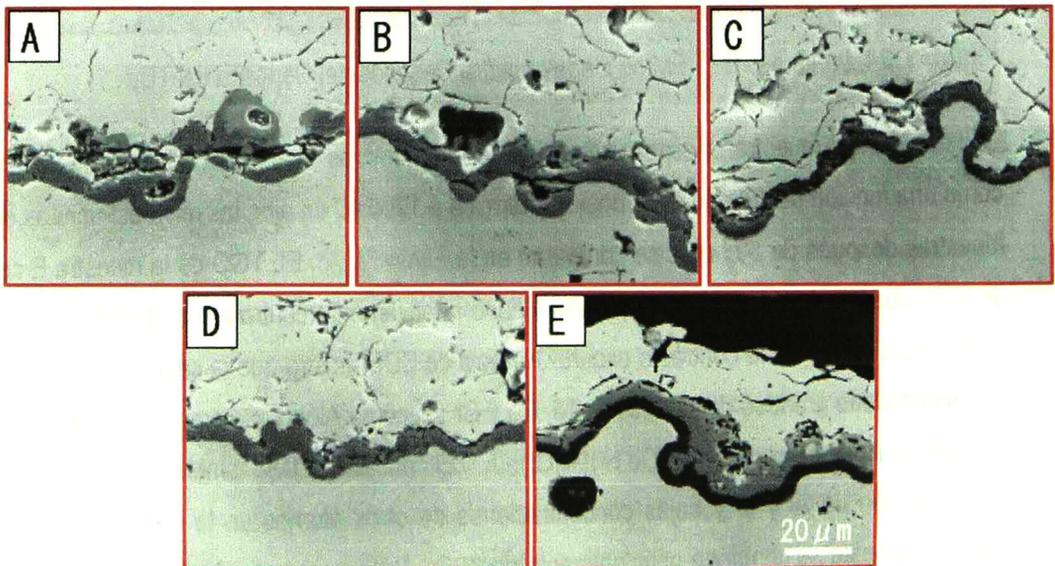


Figura 2. 26. Microestructuras de Cada Muestra Después de Tratamiento Térmico a 1200 °C durante 50 h .

La Figura 2. 27 muestra las vidas a ciclo térmico de las muestras, donde cada resultado es el promedio de ocho mediciones. Los ciclos consistir en un calentamiento de 10 min a 1150 °C, seguido, las muestras se mueve a el agua a 25 °C durante 2 min. La vida de la muestra E no se pudo determinar debido a que el fallo del TBC's se produjo durante el tratamiento térmico de oxidación a 1200 °C antes de la prueba de ciclos térmicos. El promedio de vida a ciclos térmicos de la muestra C es dos veces mayor que la de las muestras A, B y D, esto concuerda con la tasa de crecimiento del TGO como se mencionó anteriormente. La larga vida de la muestra C puede ser atribuida a su TGO con un bajo contenido de espínela. Se concluye que la pO_2 óptima durante pre-oxidación es alrededor de la presión de disociación de $(Co,Ni)(Al,Cr)_2O_4$

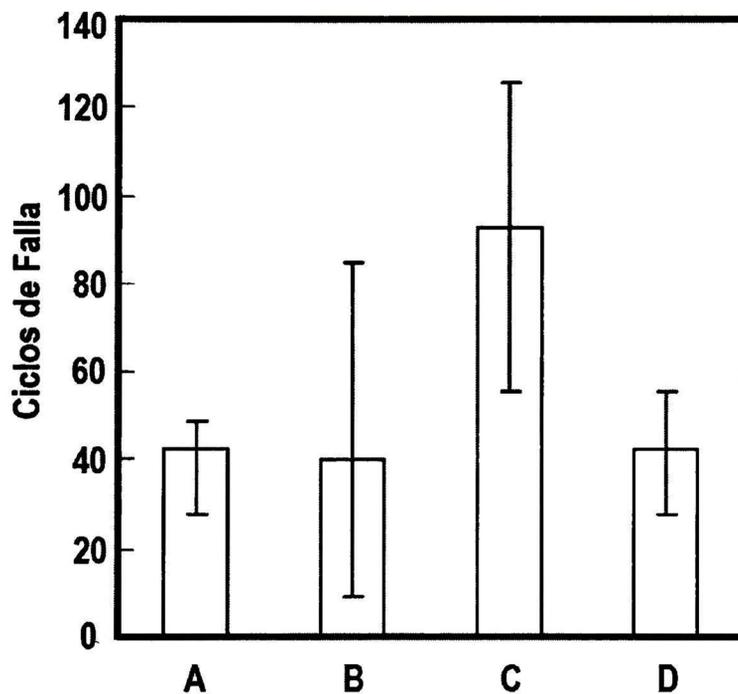


Figura 2. 27. Ciclos de Vida Cada Muestra^[9].

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL:

Estudiar la influencia de la presión parcial de oxígeno y temperatura en los tratamientos térmicos de pre-oxidación sobre las propiedades mecánicas y químicas de sistemas de recubrimientos del tipo β -(Ni,Pt)Al sobre sustratos de superaleación René N5.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Realizar tratamientos de pre-oxidación de los recubrimientos a tiempo constante variando la presión parcial de oxígeno (2.1×10^{-1} , 1×10^{-5} ; 1×10^{-19} Atm.) en un intervalo de temperatura [1000-1150] °C con incrementos de 50°C. •
- Determinar la orientación cristalina de la superaleación René N5 y posteriormente realizar los cortes en direcciones específicas con el objeto de considerar su anisotropía de las propiedades a determinar.
- Determinar las propiedades mecánicas de las dos primeras capas superaleación y recubrimiento unión.
- Caracterizar las propiedades químicas, estructurales y microestructurales del producto de pre-oxidación, así como las primeras capas de los TBC's superaleación, recubrimiento unión.

4 TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 MUESTRAS

Los experimentos se llevaron a cabo en recubrimientos de una sola fase β -(Ni,Al) modificados con Pt, los cuales pueden ser obtenidos por diferentes métodos de fabricación como se describió en la 2.1.2.4. Los utilizados para el estudio se fabricaron por depósito electrolítico de Pt sobre una superaleación como sustrato, posteriormente utilizando depósito de vapor químico (CVD) para introducir Al y finalmente un tratamiento térmico para crear la fase β por inter-difusión^[6]. Todas las series de mediciones se realizaron en sistemas (desarrollados y comercializados por GE Aircraft Engines, Cincinnati, OH) que tiene la superaleación René N5 monocristalina como sustrato. La composición nominal de la René N5 en porcentaje peso es: 8 Co, 7 Cr, 2.0 Mo, 5.0 W, 7.0 Ta, 3.0 Re, 6.2 Al, 0.2 Hf, y Ni (balance)^[15].

4.2 TRATAMIENTO DE PRE-OXIDACIÓN

La finalidad de hacer un tratamiento térmico de pre-oxidación sobre el recubrimiento unión β -(Ni,Pt)Al de los sistemas TBC's depositado sobre la superaleación René N5, es encontrar las condiciones de tiempo, temperatura y presión parcial de oxígeno (pO_2) óptimas que favorezcan el crecimiento de una capa homogénea de óxido de aluminio (TGO) en fase α -Al₂O₃, la cual posteriormente aumentará la coherencia a lo largo de la vida de servicio del sistema una vez se realice el depósito de cerámico refractario 7-YSZ, que es la última capa para tener completo el sistema TBC's.

En busca de las condiciones para el crecimiento del óxido con las características necesarias para una mejora en la vida útil del sistema, se desarrolló tratamientos térmicos de pre-oxidación de recubrimientos unión de las muestras compuestas por la SA base níquel René N5 con el BC de β -(Ni,Pt)Al más el tratamiento erosión superficial asistido por bolas de alúmina (grit-blasting). En

el procedimiento se utilizó condiciones de flujo para dar tres presiones parciales de oxígeno (2.1×10^{-1} , 1×10^{-5} ; 1×10^{-19} Atm.) para la atmosfera oxidante y se varió la temperatura para cada una de las condiciones de 1000 a 1150 °C, con incrementos de 50 °C (Tabla 4. 1).

Condición de Flujo pO_2 (Atm.)	Temperatura de Pre-oxidación (°C)	Número de Muestras
2.1×10^{-1}	1000, 1050, 1100 y 1150	4
1×10^{-5}	1000, 1050, 1100 y 1150	4
1×10^{-19}	1000, 1050, 1100 y 1150	4

Tabla 4. 1. Condiciones Empleadas para el Tratamiento de Pre-Oxidación.

Se usaron 12 muestras rectangulares de 1.8 x 1.2 x 0.15 cm, esta geometría especial es debida a la dimensiones de la cámara del horno del equipo de TGA (TGA Setaram Setsys Evolution 16/18 thermobalance) usado para el tratamiento (Figura 4. 1). Los datos para el análisis termogravimétrico (TGA) son tomados durante el proceso pre-oxidación, cabe mencionar que dicho análisis no hace parte del alcance de este trabajo y es presentado por Alvarado^[54].

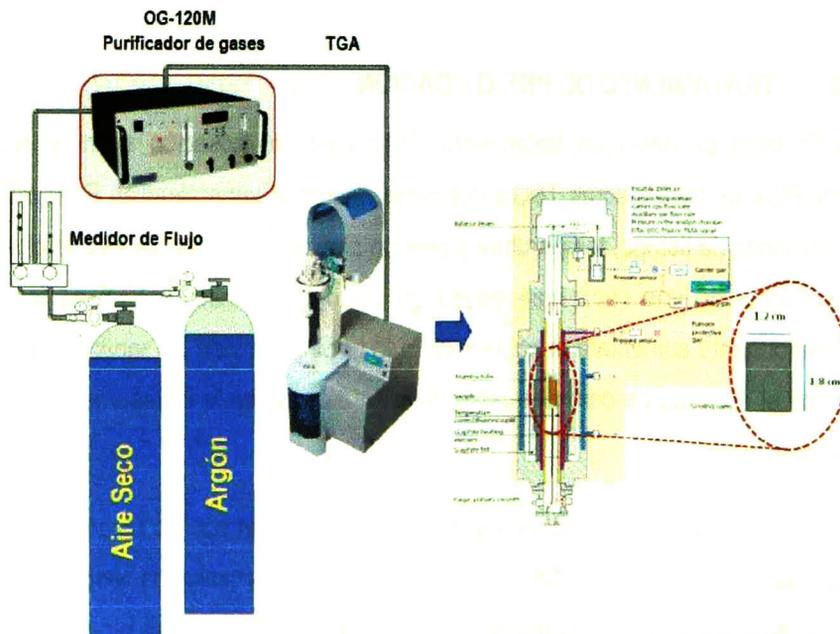


Figura 4. 1. Esquema del Sistema Usado para los Tratamientos de Pre-oxidación

En los tratamientos de pre-oxidación, al horno de alta temperatura se les alimentó un flujo que modificara la concentración de oxígeno en atmósfera que se llevaría a cabo el tratamiento térmico, dicho flujo es la mezcla de gases de argón y oxígeno para así generar las diferentes condiciones de presión parcial de oxígeno (pO_2) a diferentes temperaturas y un tiempo de tratamiento constante de 2 horas para todas las condiciones, la elección de este último parámetro es producto de pruebas y trabajos previos desarrollados en el grupo de cerámicos avanzados del Cinvestav Querétaro. Para realizar las variaciones de la presión parcial de oxígeno se usa un equipo depurador de atmósferas (Oxy-Gon Model OG-120M Gas Purification Furnace), el cual permitió monitorear la concentración de oxígeno en el flujo de gas que se alimentaría al horno (Figura 4. 1).

4.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LA CARACTERIZACIÓN

Teniendo en cuenta resultados y discusiones de trabajos anteriores, realizados en el grupo de cerámicos del Cinvestav en el mismo sistema, el comportamiento anisotrópico de la SA René N5 es influencia suficiente en el reporte de los resultados obtenidos de una caracterización mecánica, es por esta razón que se hace necesario la implementación de un protocolo para la preparación de las muestras a estudiar. Teniendo en cuenta que las muestras proporcionadas por GE, del sistema TBC's se encuentra en un paso previo al depósito del TC, es decir, se tienen las muestras de superaleación René N5 recubiertas por BC y un tratamiento superficial de grit-blasting sobre dicho recubrimiento.

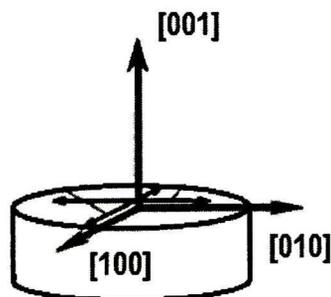


Figura 4. 2. Dirección Principales Sobre Las Muestras^[55].

Independientemente de la geometría de la muestra, la dirección natural de crecimiento de la superaleación es la [001] (Figura 4. 2), partiendo de esta premisa es necesario usar lija número 50 para remover el BC y descubrir la SA, una vez se tiene expuesta, se hace un electro-pulido

para revelar la micro estructura, sumergiendo la muestra en una solución de 85 ml de etanol, 5 ml de glicerina y 12 ml al 40% de ácido fluorhídrico^[56], la pila usada para este proceso debe suministrar un voltaje 55 voltios y 4,6 Ampers. El fin del electro-pulido es revelar la estructura dendrítica^{[57][58][16]} de la superaleación y trazar las líneas de corte en las familias de las direcciones [100] o [010].

Una vez se tiene identificadas y las líneas en las direcciones deseadas se realizan dos cortes por cada muestra con un disco de diamante a 3300 rpm y un avance de 0,1 mm/s con el fin de obtener dos probetas, para hacer el montaje de la sección transversal de forma encontrada y así evitar el efecto de borde en la preparación metalográfica. El montaje (Figura 4. 3) se hizo en resina conductora de montaje en caliente a 180°C, manteniendo una presión de ~100 psi. durante 10 minutos y posteriormente se enfría por medio de circulación de agua por 15 minutos.

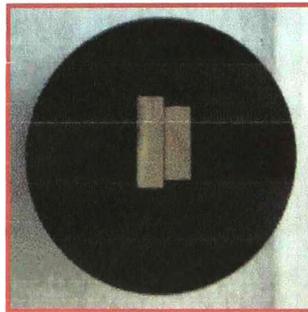


Figura 4. 3 Sección Transversal Montada de Forma Encontrada en Resina Conductora.

Cuando se tiene la muestra montada se hace la preparación metalográfica convencional hasta tener un acabado tipo espejo iniciando con papel abrasivo de carburo de silicio de 1200, 2400 y 4000, luego pasta de diamante de 1 μm de tamaño y finalmente con sílice coloidal en suspensión de 0.06 y 0.02 μm .

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DEL TRATAMIENTO DE PRE-OXIDACIÓN.

Parte importante de las conclusiones y entendimiento de las fallas posteriores de los TBC's consiste en las condiciones en las cuales se encuentre el sistema posterior al tratamiento de pre-oxidación y antes del depósito del cerámico TC, por eso se hace necesario la caracterización del la SA y BC, teniendo así un panorama de evaluación y de cómo se están influenciando con los tratamientos de pre-oxidación, cabe mencionar que siendo la superaleación monocristalina

Haciendo uso del método estándar propuesto por Oliver y Pharr^[59] para evaluar las curvas de carga-desplazamiento (P Vs. h), de las cuales se puede obtener la dureza:

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_c(h_c)} \quad (4.1)$$

Donde P_{max} es la carga máxima aplicada y A_c es el área de contacto proyectada. La función de forma de la punta y el área contacto proyectada en función de la penetración $A_c(h_c)$ entre la punta de indentación y el material se calcula a partir de la parte de descarga de la curvas de carga-desplazamiento en un material de referencia.

$$A_c(h_c) = 24.5h_c + \sum_{j=1}^7 C_j^{2j} \sqrt{h_c} \quad (4.2)$$

El módulo de elasticidad de la muestra está definido por el modulo reducido (módulo de indentación) E_r se obtiene de la rigidez de contacto por:

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right)_{Muestra} + \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right)_{Indentador} \quad (4.3)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (4.4)$$

La rigidez de contacto S se determina mediante el ajuste de una función de ley de potencia al comienzo de la parte de descarga de la curva de carga-desplazamiento.

$$S = \left| \frac{\partial P}{\partial h} \right|_{h=h_{max}} \quad (4.5)$$

Fue usado un nanoindentador **Ubi1** marca **Hysitron** con una punta de dimánate con geometría Berkovich. La geometría Berkovich tiene una función de área de la punta equivalente a la pirámide de Vickers y da un esfuerzo más pequeño al área indentada^[13]. La función de área de la punta, área proyectada versus profundidad de indentación, así como la complianza de la máquina, fueron determinados con el método de Oliver y Pharr^[59], calibrando por indentaciones en *sílíce fundida* como material de referencia y la función de área de la punta fue monitoreada durante todas las pruebas.

Las propiedades mecánicas (E_r y H_{IT}) fueron determinadas a partir del análisis de las curvas carga-desplazamiento con el método de Oliver y Pharr^[59] para cada muestras, escaneo un área de 160 μm^2 en la sección transversal con una velocidad de la punta de 30 $\mu\text{m/s}$. La función de

carga usada, fue triangular con un tiempo de carga y descarga de 10 s con un segmento adicional de 3 s antes de iniciar la carga (Figura 4. 5) con el fin de corregir problemas de contacto y hacer la posterior corrección de punto cero de carga-desplazamiento en las curvas P vs; h_c .

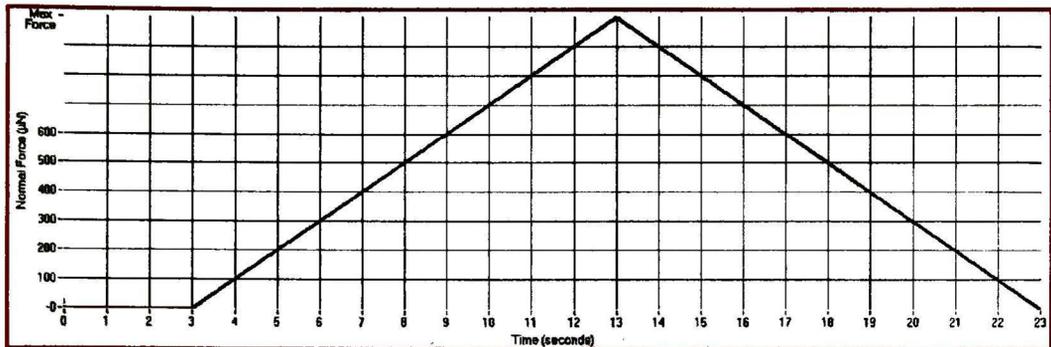


Figura 4. 5. Función de Carga Usada en los Ensayos de Nanoindentación.

Para el BC se realizó una matriz de 3x6 para un total de 18 indentaciones, para el caso de la SA se hizo una matriz de 5x6 teniendo 30 indentaciones. Para los dos casos se aplicó 6 diferentes cargas máximas: 5000, 4500, 4000, 3500, 2000 y 1000 μN , cambiando para cada fila respectivamente.

4.4.2 Caracterización Química del BC

La caracterización química a lo largo de la sección transversal del BC en las diferentes muestras se realizó por la técnica EDX, usando un microscopio FEI QUANTA 200i 3D. Una vez ubicadas las indentaciones en el BC se lleva a 2500 X la zona de interés con un voltaje de aceleración de 30 KV y una corriente de 0.32 nA, tomando los espectros puntuales desde el TGO hasta 30 μm adentro del BC (Figura 4. 7) con un tiempo de adquisición por punto de 90 segundos.

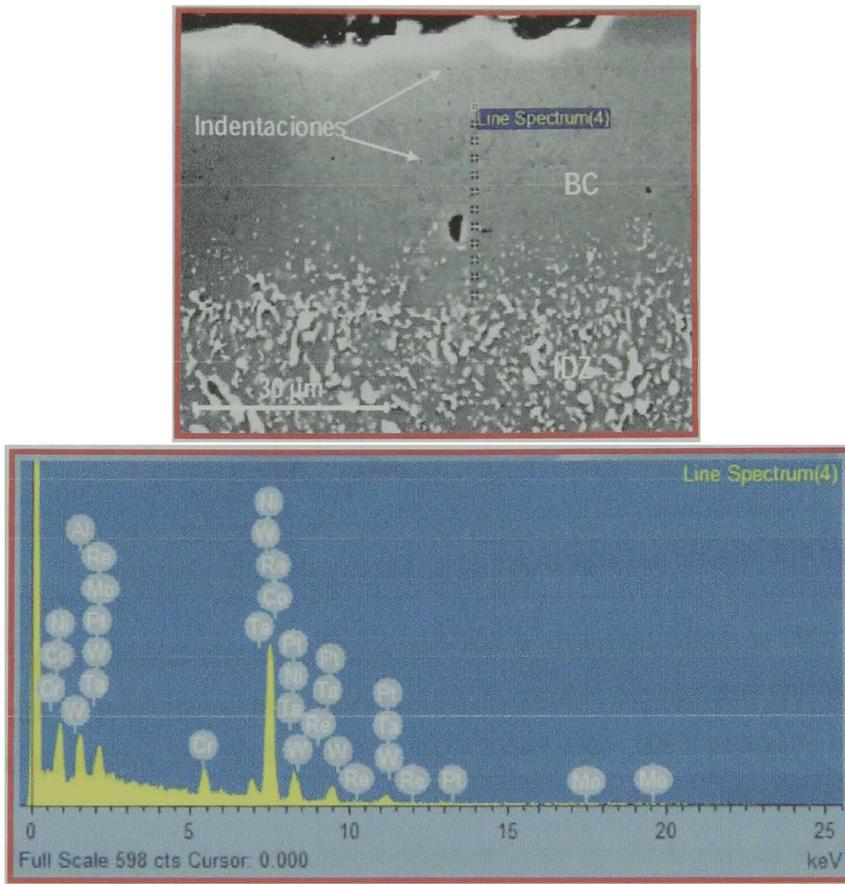


Figura 4. 6. Imagen del Software INCA para el Análisis EDX en la Sección Transversal del BC y espectro instantáneo.

Los elementos monitoreados son: Al, Ni, Pt, Co, Cr, Mo, Ta, W, Re, que son los elementos que suelen encontrarse en el BC después de verse sometido a tratamientos térmicos o por el mismo proceso de fabricación^[21] como se menciona en el apartado 2.1.2.3 y 2.1.2.4

4.4.3 Difracción de Rayos X.

Los estudios de difracción de rayos X se hicieron en el equipo marca rigaku modelo Dmax2100 equipado con un goniómetro vertical (185mm), Filtro de Fe y un contador centelleo. El tubo generador de radiación es de Cobalt α ($K_1 = 1.7889\text{\AA}$) para el escaneo de 2Θ . Las condiciones que se usaron para obtener los patrones de difracción del BC fueron: un voltaje 40 Kv, corriente de 30mA, un Fix de 5, step size de 0.02 (2gra/min) y un rango de barrido de en 2Θ de 20 a 130.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ANISOTROPÍA EN LA SUPERALEACIÓN RENÉ N5.

El níquel es elásticamente anisotrópico cuando se forma en un monocristal. Por lo tanto la rigidez, que es una medida del esfuerzo necesario para mantener una deformación dada, depende de la orientación cristalográfica relativa a la configuración de carga. Por consiguiente, las muestras mecanizadas aleatoriamente de un monocristal mostrarán diferentes propiedades elásticas^[15]. Como los álabes de las turbinas que a menudo se utiliza en forma de monocristal o de grano columnar (en dirección $[100]$), (Figura 5. 1), es importante tener en cuenta este efecto. Además, la anisotropía elástica influye en el cruce de deslizamiento de las dislocaciones, en particular en γ' que es la fase precipitada de las dos que componen la SA.

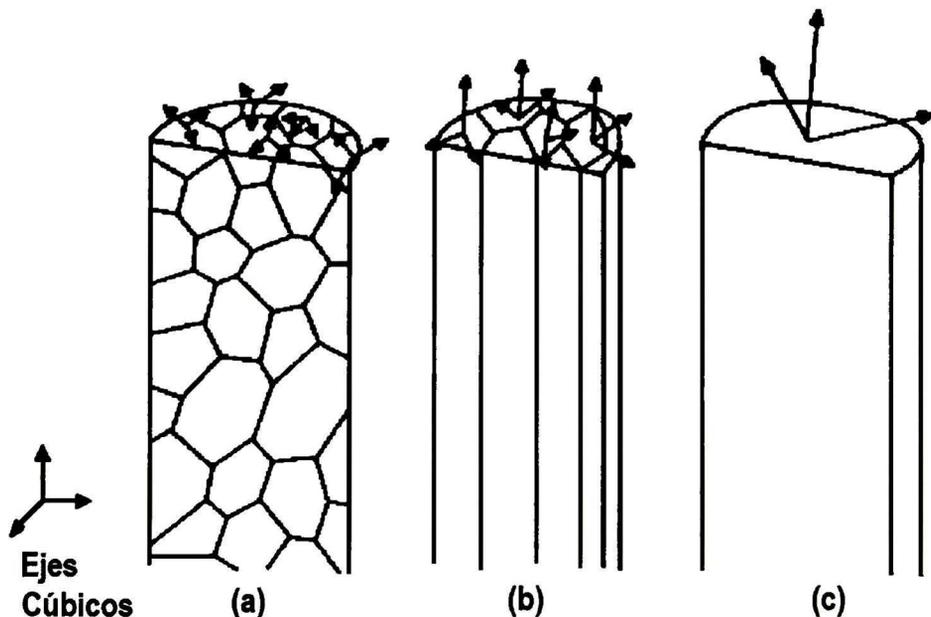


Figura 5. 1. Ilustración Esquemática de las Estructuras Equiaxiales, Columnares y monocristalinas utilizados para álabes de turbinas aeronáuticas^[15].

Ricks y colaboradores^[57] han estudiado el desarrollo de precipitados de γ' en un número de diferentes superaleaciones base níquel durante el tratamiento térmico, identificando la correlación entre la morfología, el tamaño y el signo del desacople de γ/γ' . Se ha demostrado que el desarrollo morfológico se produce en secuencia de esferas, cubos, matrices de cubos, finalmente, las dendritas de estado sólido y el engrosamiento promovido por el envejecimiento (Figura 5. 2). No encontró diferencia significativa respecto esta secuencia entre las aleaciones con desacople positivos y negativos, aunque en el último caso, las facetas [001] fueron definidas mejor y se encontró que las redes de dislocación interfaciales se desarrollan en una etapa anterior en la secuencia de crecimiento γ' ^[15].

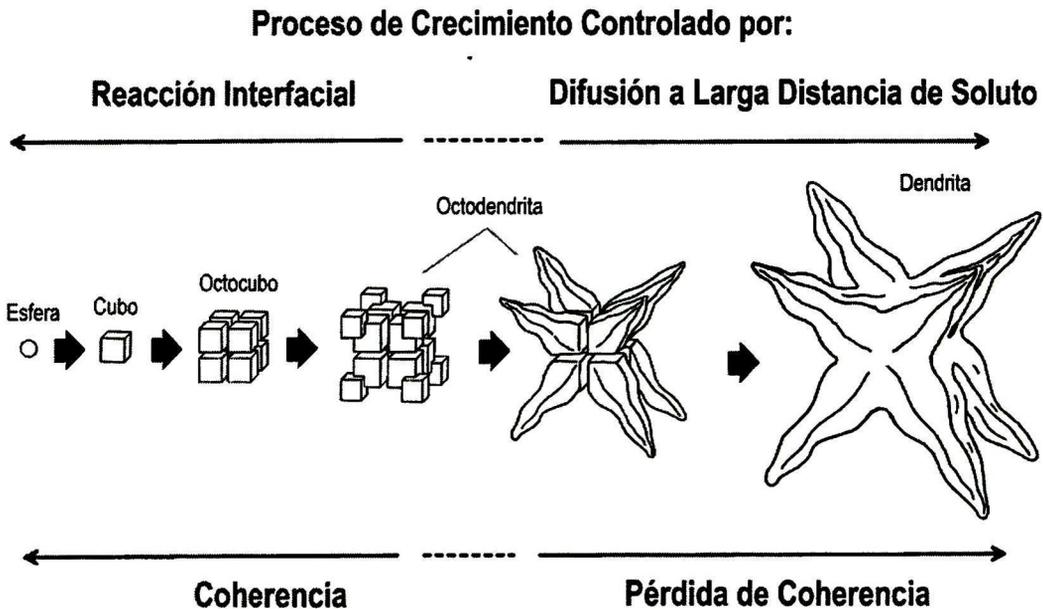


Figura 5. 2. Representación Esquemática de los Cambios en la Forma Sucesivas Incontables Durante la Evolución Estructural de un Precipitado Libremente en Crecimiento^[58].

Teniendo en cuenta que la estructura dendrítica es de largo alcance y que está alineada con la microestructura $\gamma-\gamma'$ tal como se comprobó con las imágenes que se muestran en la Figura 5. 3, es así como haciendo uso de la relación existente entre la forma macroscópica y la microestructura que se hizo posible la consolidación del protocolo de preparación de las muestras para tenerlas en una única orientación cristalina deseada, tal como se describió en la sección 4.3, contrarrestando de esta forma el efecto anisotrópico que de manera intrínseca presenta la superaleación René N5. Cabe mencionar que el trabajo de Mantani^[60] y lo dicho por Reed^[15] aun

que fueron para trabajos relacionados con la deformación de fluencia para una superaleación CMSX-4 monocristalina igualmente de segunda generación, después de caracterización cuidadosa del cambio de forma, también encontraron la correlación de la orientación cristalina de la muestra con el cambio de forma macroscópica.

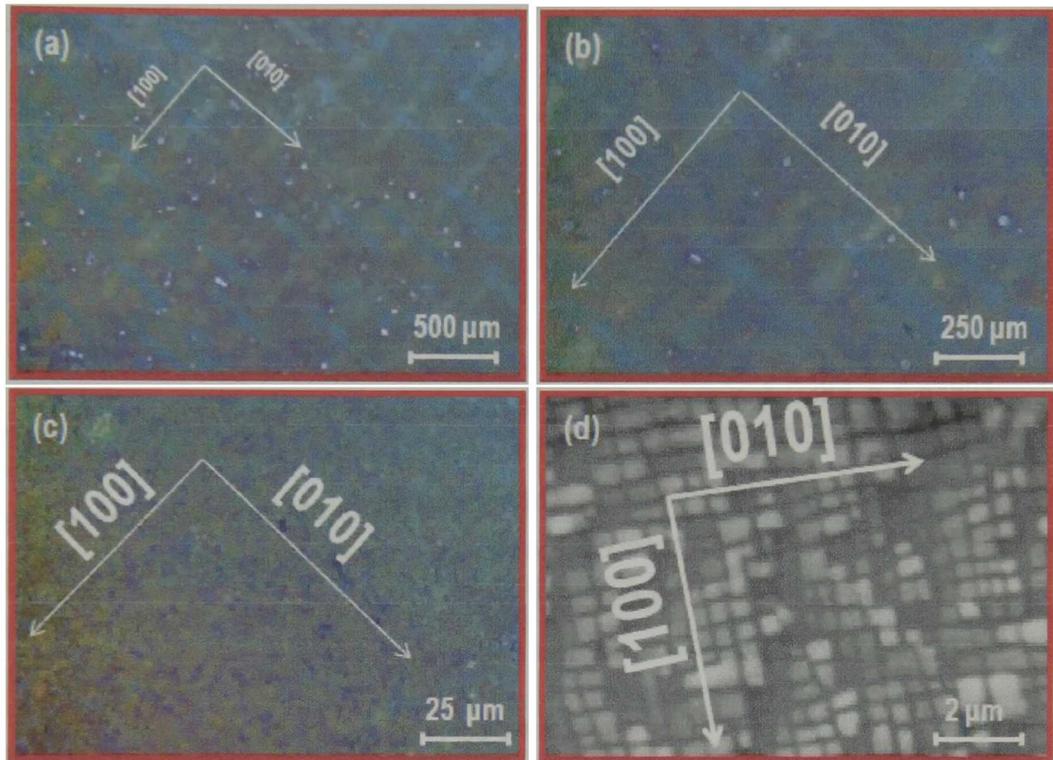


Figura 5. 3. Alineación de la Estructura Dendrítica con la Microestructura de la Superalación γ - γ' y Trazo de Líneas De Corte.

Los cortes direccionados producto del desarrollo del protocolo de preparación de las muestras fueron comprobados por la técnica de EBSD⁽³¹⁾ (en inglés: Electron Back-Scatter Diffraction) dando un resultado una desviación de la dirección [001] de $\sim 6.5^\circ$, Figura 5. 4.

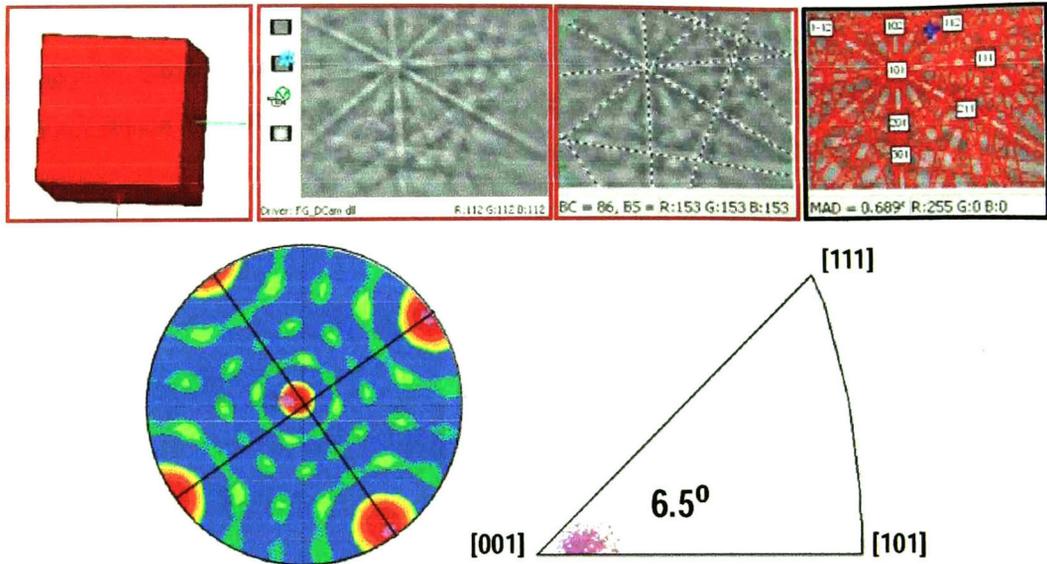


Figura 5. 4. EBSD Análisis para Estimar la Desorientación SA Desde la Dirección [001], Como Resultado de la Preparación de la Muestra.

Esta desviación es relativamente pequeña en comparación con el límite máximo de $\sim 15^\circ$ en desviación^[15] permitidos dentro del proceso de fabricación comercial. Incluso cuando se usa un selector de grano para minimizar los alabes defectuosos por orientación cristalina, el rendimiento global de una función comercial es más bien bajo, alrededor del 70 %.

Por otro lado una consecuencia del mecanismo por el cual la fluencia primaria se produce en las superaleaciones monocristalinas, es una considerable fluencia anisotrópica. Por eso una manera como la vida de fluencia se ve afectada fuertemente es por pequeños cambios en la orientación del eje de tracción con respecto al eje cristalográfico [001]. Esto fue señalado por MacKay y Maier^[60], que representan la variación de la vida de fluencia de la superaleación monocristalina Mar-M247 de primera generación deformada a 760 °C en un triángulo estándar de la proyección estereográfica [001]/[011]/[111], Figura 5. 5.

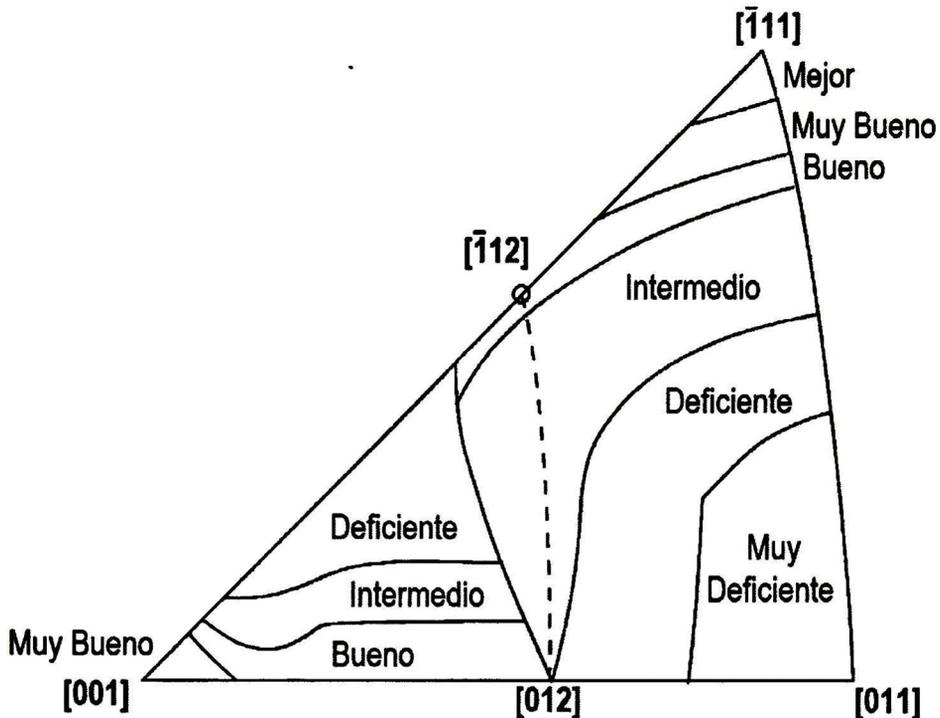


Figura 5. 5. Variación del desempeño de la superaleación Mar-M247 monocristalina deformada en fluencia primaria a 760 °C. Las Orientaciones cerca de [011] tienen la vida de ruptura más corta, orientaciones cerca de [111] son las mejores y con [001] con un muy buen desempeño^[62].

Se encontró que para desorientaciones de sólo 10° a partir de [001], tienen un profundo efecto en la vida de fluencia, con orientaciones cerca de la frontera [001]/[011] muestra el rendimiento mucho mejor que los que están cerca a la de [001]/[111].

5.2 DETERMINACIÓN DEL RADIO DE LA PUNTA BERKOVICH USADA.

Para la calibración del equipo se sigue el procedimiento convencional, que a partir del material estándar sílice fundida, con valores de propiedades mecánicas de 9.6 GPa y 69.6 GPa para la dureza y modulo de elasticidad reducido respectivamente, se obtiene las curvas carga-desplazamiento y usando el método de Oliver y Pharr^[59] para su análisis, se hace el cálculo de complianza de la máquina y la función de área de la forma de la punta Berkovich, adicional a este procedimiento se hizo un análisis complementario a las curvas mediante el ajuste de contacto Hertziano de la parte elástica (ecuación 5.7), esto con el fin de hacer análisis

posteriores y el de ratificar que el equipo se encontrara correctamente calibrado, así los valores de las posteriores medidas tendrán la suficiente confiabilidad y veracidad.

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

Donde P es la carga, h la profundidad de indentación y R es el radio de curvatura del indentador asumiendo un indentador esférico. Para hacer el ajuste Hertziano se hace necesario la determinación del radio de curvatura de la punta usada en el ensaño. El radio de la punta se calcula basándose en el área proyectada de la huella de indentación, haciendo la aproximación de que la parte más microscópica de la punta se asemeja a una esfera, a una profundidad de contacto h_c en el régimen elástico de acuerdo con^[63].

$$A_c = \pi a^2 = -\pi h_c^2 + 2 \pi R h_c \quad (5.2)$$

Donde A_c es el area proyectada, R es el radio de la punta, y a es el radio de contacto. R es obtenido por el ajuste de la ecuación 5.2 a la curva A_c-h_c , de datos experimentales de la sílice fundida (Figura 5. 6). Se obtuvieron diferentes valores para R para ajustes igualmente buenos a diferentes profundidades de contacto, obteniendo el comportamiento de color azul mostrado en la Figura 5. 7, dada esta dispersión para R , se opto por hacer el cálculo mediante el ajuste Hertziano (ecuación 5.1) para diferentes curvas $P-h$ de la sílice que se encontraran el limite elástico, con el valor conocido de 69.6 GPa para E_r la única variable a determinar en la ecuación será el radio R . Para cada curva se obtuvieron los diferentes valores de R correspondientes a las profundidades h , con el fin de promediar todos los valores para las diferentes curvas ajustadas, dando como resultado el comportamiento de color negro de la Figura 5. 7.

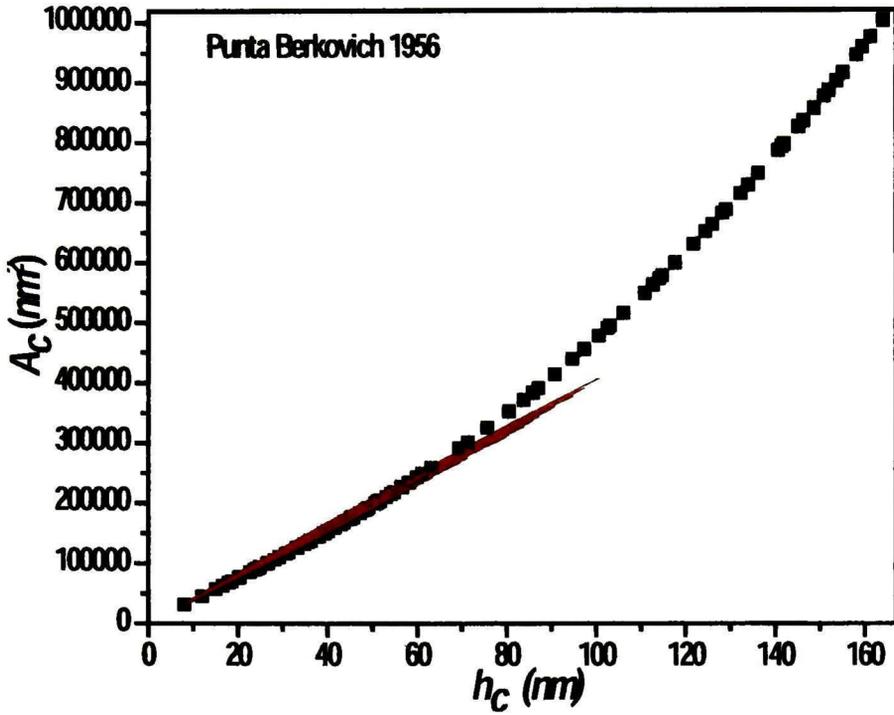


Figura 5. 6. Ajustes de la Ecuación 5.2 para Determinar el Radio de la Punta Berkovich.

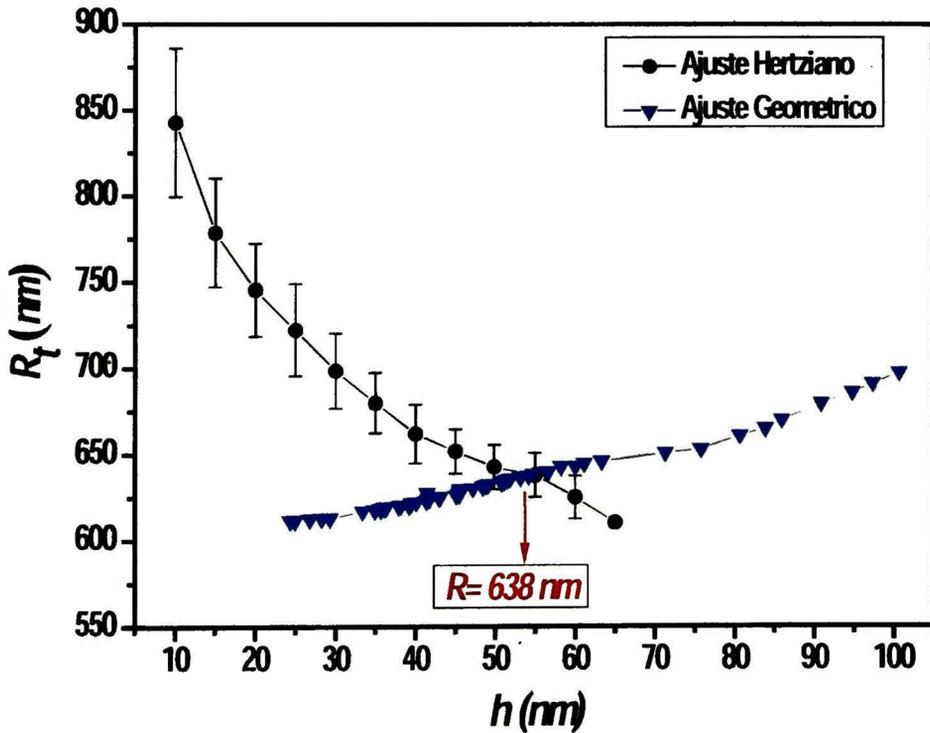


Figura 5. 7. Determinación del Radio de la Punta Berkovich a Partir de los Dos Ajuste

Teniendo en cuenta que los dos ajustes tienen comportamientos diferentes pero igualmente análogos, el cruce entre las dos curvas fue el valor elegido como radio R de la punta Berkovich usada, posteriormente se uso este radio para la corroboración de la calibración y valores obtenidos para superaleación René N5.

Teniendo el valor R definido como radio de la punta usada en los ensayos, la única variable a determinar en la ecuación 5.1 haciendo uso del ajuste Hertziano para las curvas de la sílice, es el valor de E_r , la finalidad de obtener de obtener este valor mediante el ajuste es la de compararlo con el valor conocido para dicho material y ver la discrepancia existente, donde la dispersión solo será función de la calidad de la calibración del equipo. En la Figura 5. 8 se muestra uno de los ajustes hechos para la parte de la carga de una curva que se tiene certeza se encuentra en la zona elástica del material referencia.

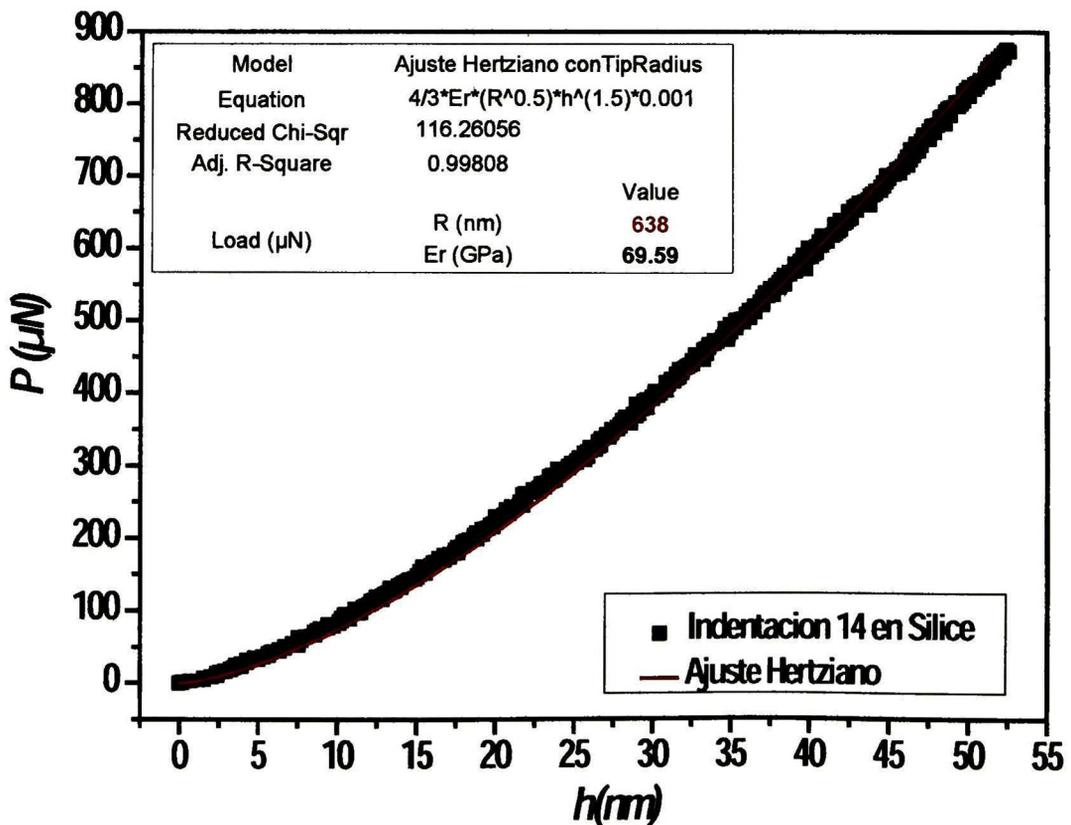


Figura 5. 8. Ajuste Hertziano con un $R=638$ nm para obtener el E_r de la Sílice.

5.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL BC SOMETIDOS A TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

En la Figura 5. 9 se muestra el resumen de las propiedades mecánicas, módulo de elasticidad reducido (E_r) y dureza (H_{IT}) para las diferentes muestras pre-oxidadas a un tiempo constante de 2 horas, en un el rango de temperatura de 1000-1150°C con incrementos de 50°C y tres presión parcial de oxígeno de la atmosfera oxidante utilizadas en el tratamiento 2.1×10^{-1} , 1×10^{-5} , 1×10^{-19} Atm., en color negro, azul y rojo respectivamente, las propiedades mecánicas fueron medidos por la técnica de nanoindentación y utilizando el método estándar de Oliver y Pharr^[59] para el análisis de las curvas carga-desplazamiento.

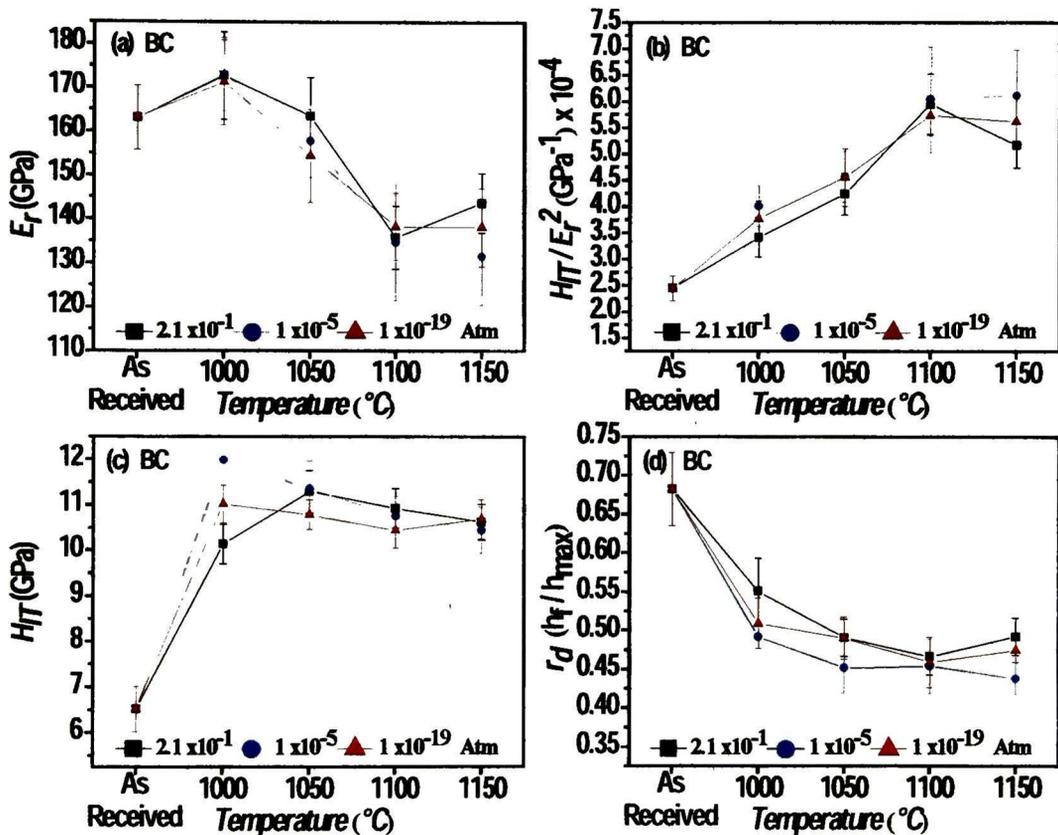


Figura 5. 9. Resumen de las Propiedades Mecánicas de los Bond Coat Pre-oxidados.

En la Figura 5. 9(a) para la grafica de E_r en general presenta un comportamiento monótono cuando se aumenta la temperatura, independiente de presión parcial de oxígeno el E_r tiende a disminuir. Una posible razón por la cual no haya ninguna diferencia de tendencias entre los diferentes atmosferas de pre-oxidación, es que no sea la difusión del O_2 hacia el interior sino la

difusión de Al hacia el exterior, el mecanismo que este gobernando durante el proceso de pre-oxidación tal como lo describe Kitaoka^[64] y Heuer^[65]. Otra razón que puede afirmar la hipótesis, es que siendo las muestras de BC comerciales de β -(NiAl)Pt, los cuales están diseñados desde su fabricación para que haya una oxidación selectiva del Al, lo cual ha sido reportado por Meier^[24], Niu^[25] y confirmado por Gleeson^[20], atribuyendo que es gracias a la inclusión del Pt en los recubrimientos aumenta el coeficiente de difusión de Al.

La tendencia observada para E_r fue confirmada con un comportamiento igualmente de incremento con respecto a la temperatura de la *resistencia a la deformación plástica* (Figura 5. 9^(b)), que está dada por la relación $H_{IT}/E_r^{2[66][59]}$, calculada a partir de las definiciones de dureza (ecuación 4. 1) y de módulo reducido de elasticidad (ecuación 4. 4), obteniendo:

$$\frac{H_{IT}}{E_r} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{P_{max} A_c(h_c)}{S^2 A_c(h_c)} \quad (5. 3)$$

$$\frac{H_{IT}}{E_r} = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{P_{max}}{S^2} \quad (5. 4)$$

Lo que se hace con dicha relación es quitar la contribución del área y así descartar un posible error de tipo instrumental en el cálculo de esta durante el experimento, tal como lo muestran las ecuaciones 5. 3 y 5. 4.

Otro parámetro comparativo y que confirma la tendencia del E_r y que tiene un comportamiento análogo a la relación H_{IT}/E_r^2 , es la *fracción de energía disipada* (r_d) durante el ensayo de nanoindentación, mostrado en la Figura 5. 9^(d), este valor se calcula mediante la división de la profundidad final que se tenga la punta en el material indentado y la profundidad máxima alcanzada por la punta en el ensayo. Cuando esta fracción de energía es menor de 0.7^[59] la medida de nanoindentación no está afectada por el error que puede causar el amontonamiento de materia, fenómeno reportado en la literatura como *pile-up*, para el caso contrario de que el material se vaya hacia dentro de la muestra reportado como *sink-in*, es un error corregido por el método de Oliver y Pharr empleado para el análisis de las curvas carga-desplazamiento y cálculo de las propiedades mecánicas anteriormente mencionado.

5.4 EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA EN EL BC PARA LOS DIFERENTES CONDICIONES DE LOS TRATAMIENTOS DE PRE-OXIDACIÓN.

En la Figura 5. 11 se muestra el promedio de aluminio para cada BC y la variación la su concentración respecto a la temperatura y las diferentes presiones parciales de oxígeno usadas en el tratamiento térmico de pre-oxidación, las composiciones de los elementos fueron medidas a lo largo del perfil de la sección transversal del BC en la zona donde se realizó el ensayo de nanoindentación tal como muestra la Figura 5. 10

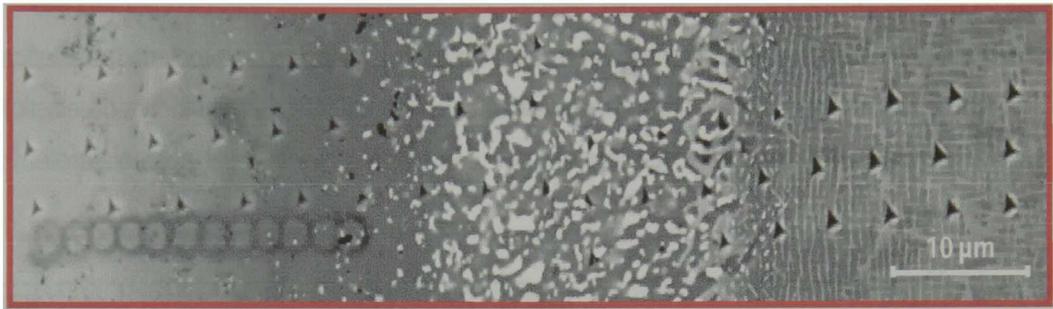


Figura 5. 10. Sección Transversal y Perfil del Análisis EDX en el BC

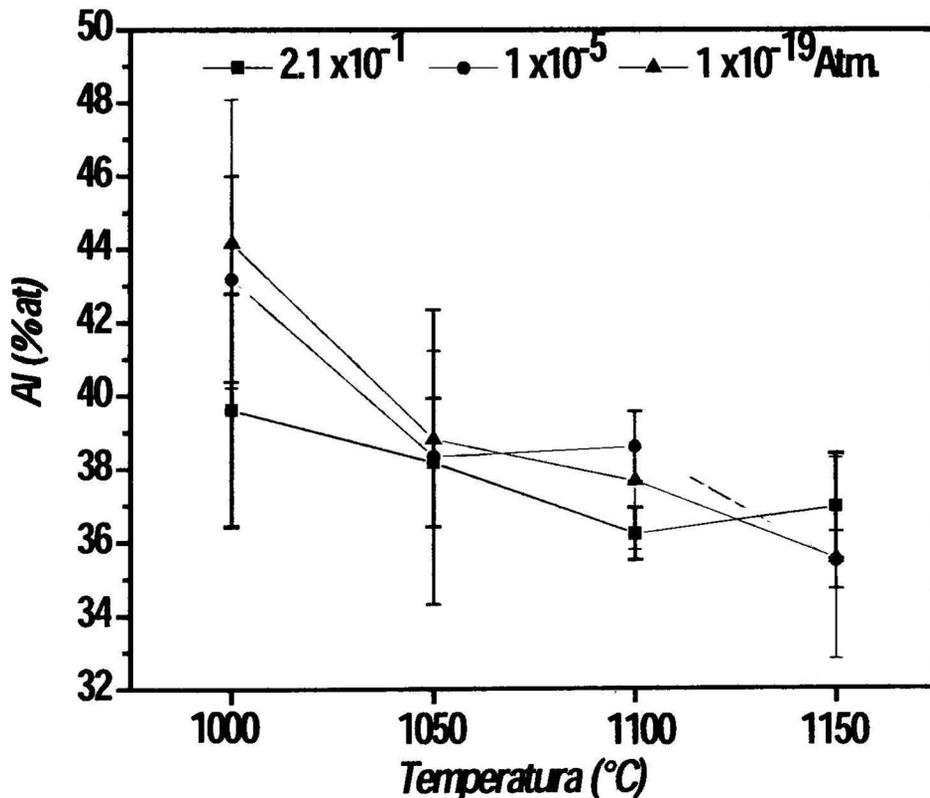


Figura 5. 11. Composición Promedio de Al para cada BC pre-oxidado.

La tendencia observada en la gráfica es de un comportamiento similar al que presenta el módulo de elasticidad reducido E_r en la Figura 5. 9(a), lo cual indica que en consecuencia de la pérdida de aluminio hay una caída en el E_r lo cual concuerda lo reportado por K. Durst^[3] en el 2004 en donde hizo un estudio para dos tipos de BC de una y dos fases, concluyendo que la caída en el E_r para el caso del que tiene dos fases, es que altas temperaturas ahí una disolución de una fase en la otra y para el caso una sola fase que es el mismo tipo de BC en este estudio, la caída del E_r es atribuida a la pérdida de aluminio, es decir, la variación este está directamente relacionada con la concentración de la aluminio, esto está en acuerdo con lo reportado por Moretto^[67] y por Rusovic^[68], donde este último hizo un análisis en bulto y relaciono las propiedades elásticas con las concentraciones de aluminio y reporto una caída de ~ 50 GPa en el módulo de elasticidad E determinado por frecuencia de vibración con una caída respectiva del porcentaje atómico del aluminio de 17 %.

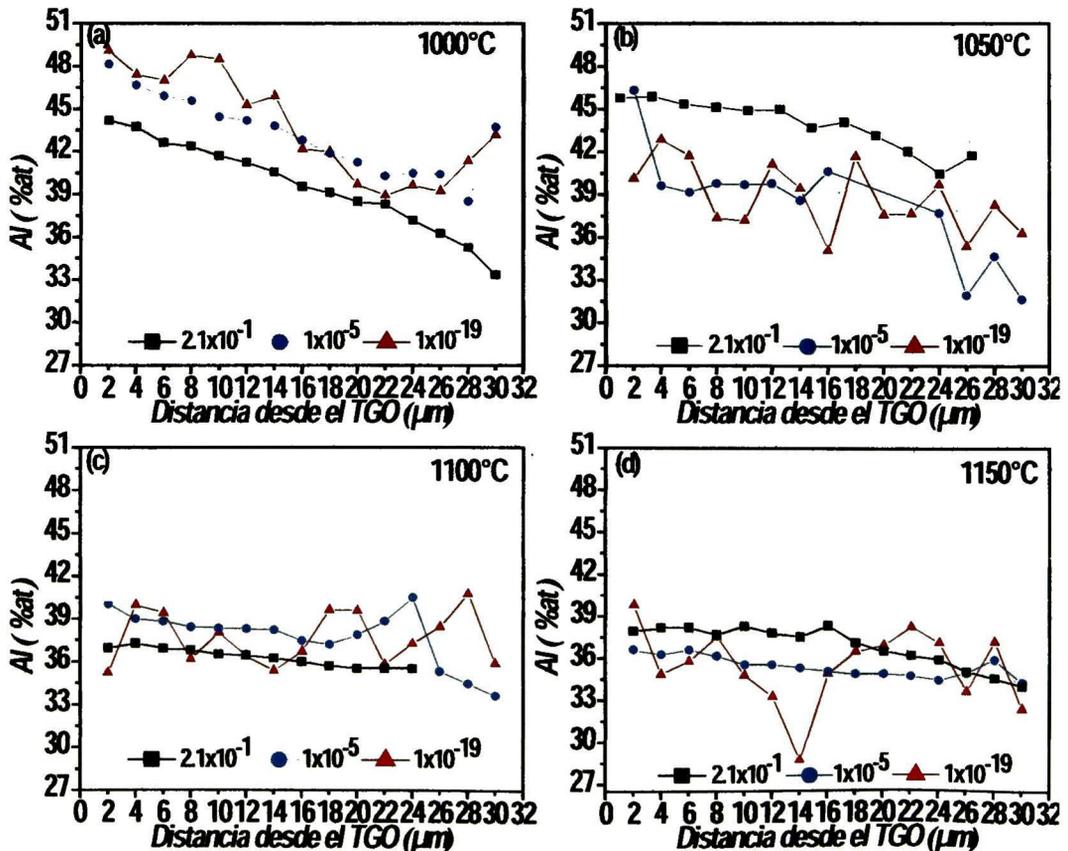


Figura 5. 12. Concentración de Aluminio en la Sección Transversal del BC Medida Desde el TGO.

En la Figura 5. 11 se observa una mayor dispersión para los datos que corresponden a las dos temperaturas más bajas usadas en el tratamiento de pre-oxidación, 1000 y 1050 °C, lo cual corresponde al gradiente de composición de aluminio a largo del BC, observado en Figura 5. 12^(a) y (b), dicho gradiente se presenta por el mismo proceso de fabricación del recubrimiento unión BC y va disminuyendo producto de una estabilidad química proporcionada por procesos de oxidación y difusión en los tratamientos térmicos de pre-oxidación, en los cuales se oxida el aluminio para formar el TGO y hacer su papel de barrera a la difusión de los demás elementos y a la oxidación del aluminio restante en el BC, lo cual se observo en la Figura 5. 12^(c) y (d) para las temperaturas de 1100 y 1150°C, donde hay una concentración constante de aluminio a lo largo del espesor del BC en comparación con las concentraciones mostradas para las otras dos temperaturas.

En β -NiAl pobre en Al (<~37% at. Al) expuesta a temperaturas elevadas (>~1000 °C), puede ocurrir la transformación martensítica, de la cubica centrada en el cuerpo (bcc) estructura B2 a una tetragonal centrada en las caras (fct) estructura L1₀. La transformación B2 a L1₀ también existe en las aleaciones (Ni,Pt)Al y ha sido estudiada por diferentes autores^{[69][70][71][72]}. Es por esta razón que la pérdida de aluminio en el BC no solo tiene influencia sobre las propiedades mecánicas, sino que también puede promover la aparición fases metaestables no deseadas como la martensita. La transformación martensítica es una transformación de fase en estado sólido, desplazada y reversible, es decir, solamente involucra el movimiento de los átomos dentro de la estructura cristalina Figura 5. 13, es por esta razón que esta transformación ha sido propuesta como una de las posibles causas del "rumpling"^[72], dado que se ve afectado de manera significativa el coeficiente de expansión térmica y las fracciones volumétricas de las fases B2 y L1₀^[70]. El rumpling uno de los mecanismos de falla de tipo intrínsecos de los sistemas TBC's, descritos en la sección 2.2.2.

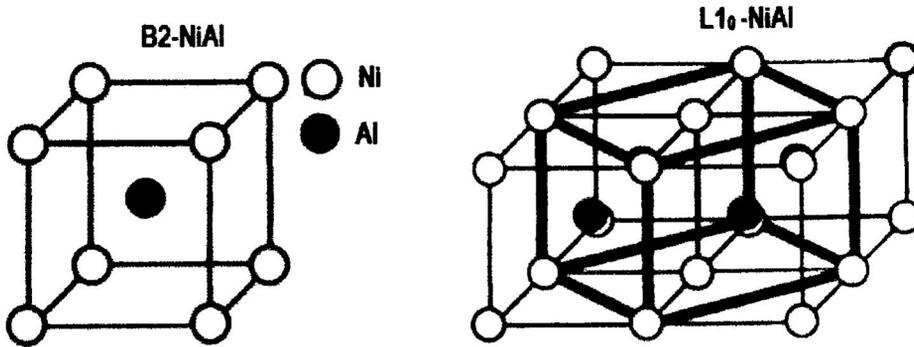


Figura 5. 13. Transformación Martensítica en la β -NiAl.

El diagrama fases de Ni-Al-Pt (Figura 2. 7) desarrollado a 1150 °C y 1100 °C por Gleeson indica la zona de transformación martensítica, lo que abre la posibilidad a que sea la composición química un análisis complementario para evaluar la degradación de los BC sometidos a los tratamientos de pre-oxidación.

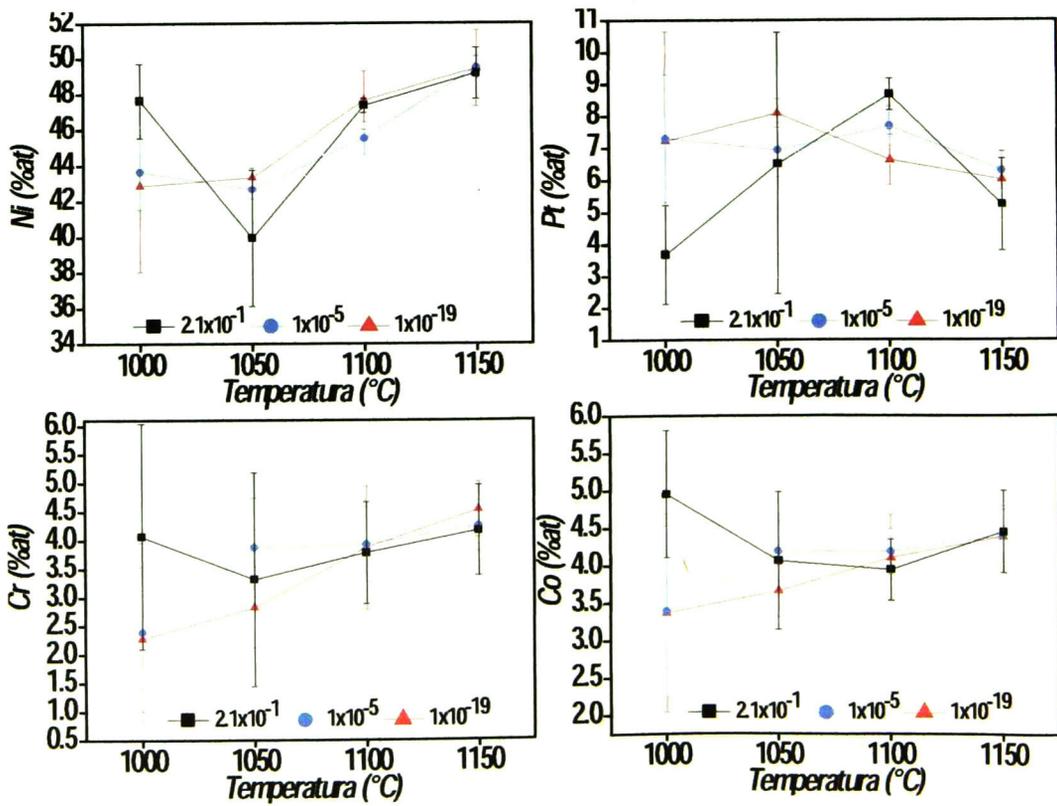


Figura 5. 14. Composición de Ni, Pt, Cr y Co en los BC Después de Pre-oxidados.

Además del Pt, otros elementos de aleación tales como Cr y Co también se ha encontrado que existen en cantidades significativas en los recubrimientos de B2-NiAl modificados Pt, dichos elementos están presentes desde la fabricación del BC debido a la interdifusión entre el recubrimiento y el sustrato de superaleación durante el proceso de aluminizado. Estudios experimentales en la B2-NiAl combinados con cálculos de primeros principios realizados por Jiang, demostraron el efecto y los sitios preferenciales que tiene el Pt^{[72][73][74]} y como también la influencia y los sitios preferenciales para el Cr y el Co^{[75][76]}. La Figura 5. 14 muestra la composición de Ni, Pt en los BC pre-oxidados y también la de Cr y Co, que son los dos elementos adicionales a tener en cuenta para ser normalizados y graficados en el diagrama ternario Ni-Pt-Al, dicha normalización es haciendo uso del modelo de subredes para un sistema quinario teniendo en cuenta los sitios preferenciales(ecuación 5. 5)^[72].



La Figura 5. 15 muestra los gráficos de las composiciones normalizadas, del segmento de la B2 en el diagrama ternario Ni-Al-Pt (Figura 2. 7), donde se indica la zona de transformación martensítica en color rosa.

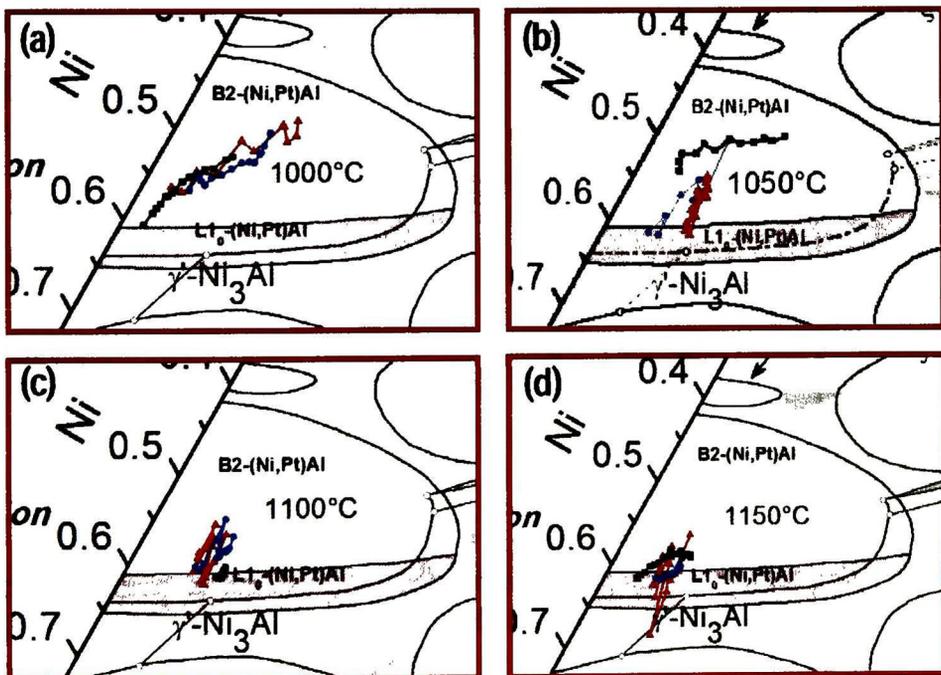
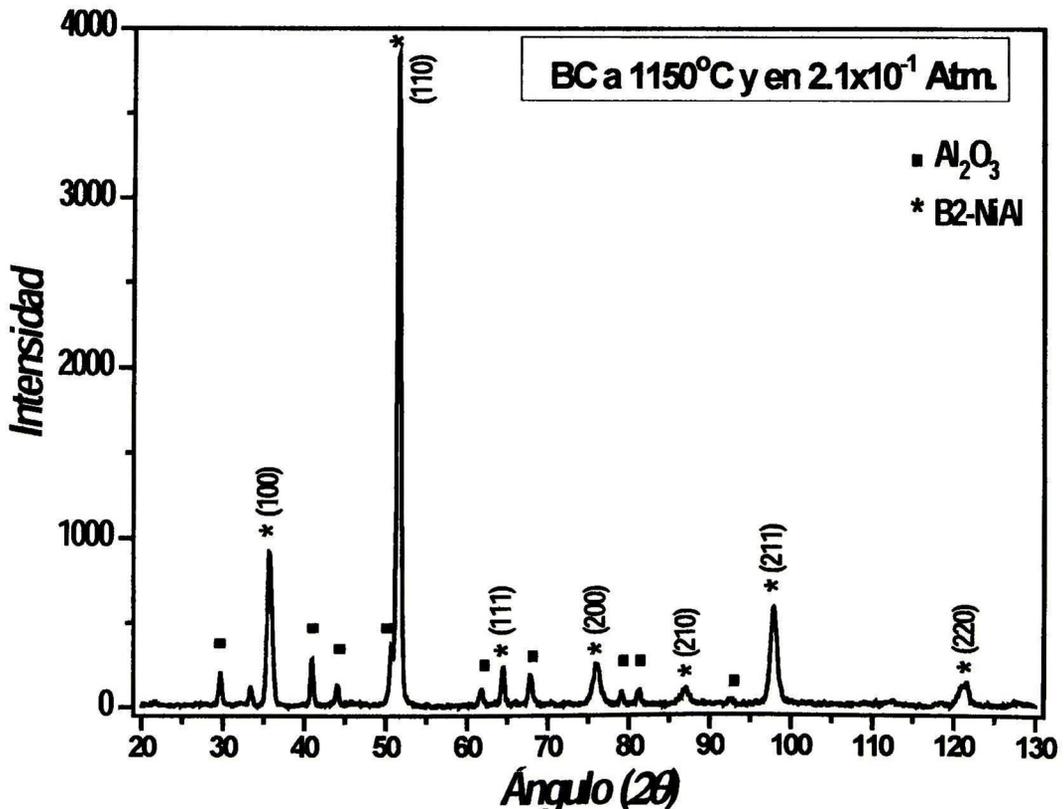


Figura 5. 15. Evolución Química de los BC a las Diferentes Condiciones de Pre-oxidación normalizadas al Ni-Pt-Al.

En la Figura 5. 15, donde se observa la evolución química de los BC sometidos a las diferentes condiciones de tratamiento de pre-oxidación, en el caso de la Figura 5. 15^(d), que son los datos correspondientes a la temperatura más alta 1150°C y a las tres presiones parciales de oxígeno (2.1×10^{-1} , 1×10^{-5} , 1×10^{-19} Atm.) en color negro, azul y rojos respectivamente, muestra que son estas las condiciones susceptibles de presentar transformación martensítica, con el fin de comparar lo observado se realizaron análisis de Rayos-X para estas tres muestras.

Los patrones de difracción de rayos X de la Figura 5. 16 de las tres muestras, solo se identifican dos fases la Al_2O_3 y la B2-NiAl, sin la presencia de la fase martensita para ninguno de los tres BC pre-oxidados a 1150°C y las tres diferentes condiciones de presión parcial de oxígeno. Cabe mencionar que aunque la concentración de aluminio (<37 %at)^[13] es una condición para que haya transformación martensítica, no es la única, el BC en fase B2 se debe someter a altas temperaturas (>1100°C) por un tiempo prolongado^[14] y además dicha fase no debe estar estabilizada con la presencia de elementos como Cr, Mo, W, Ta y Ti^[15].



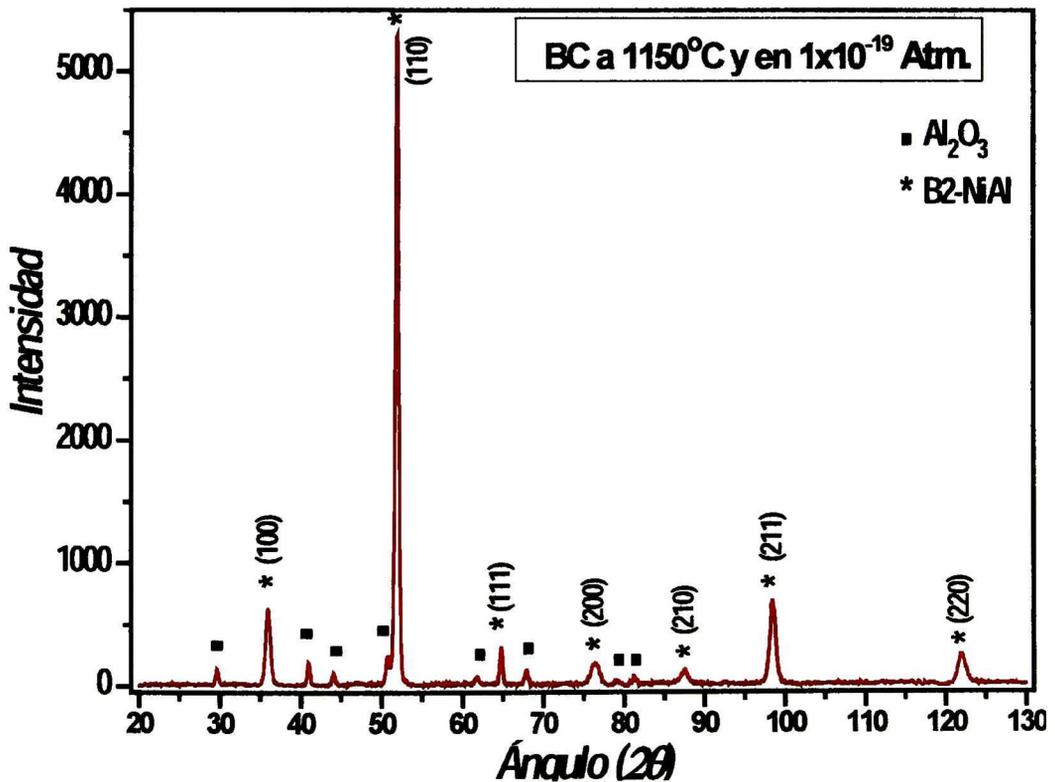
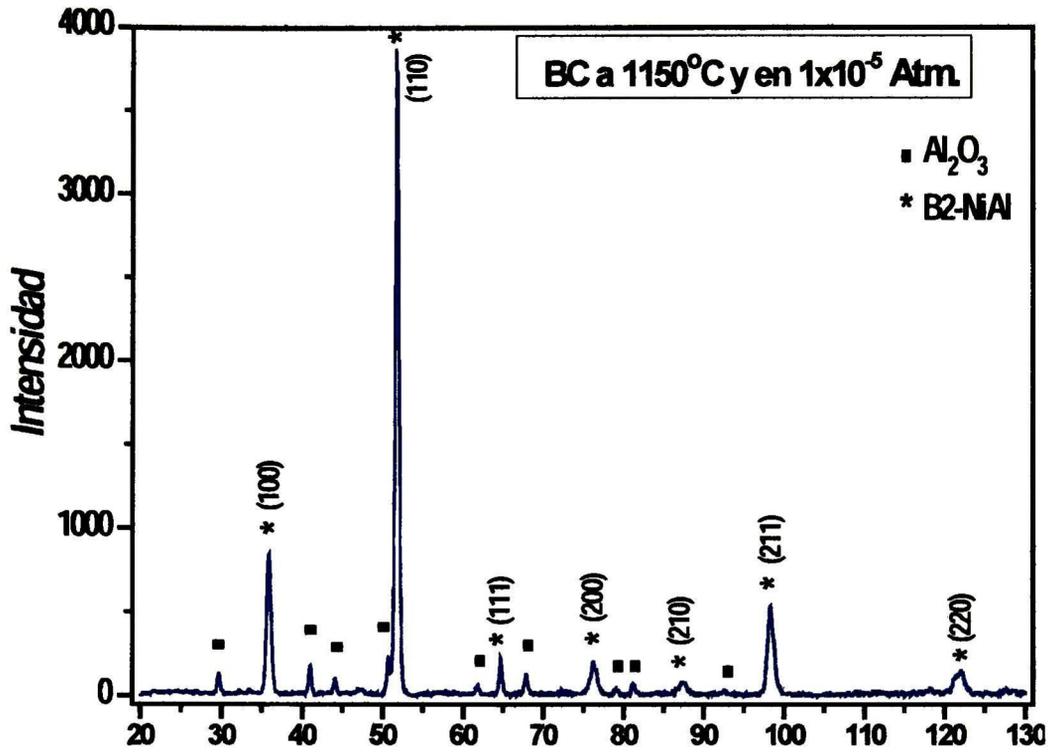


Figura 5. 16. Patrones de Difracción de R-X De los Tres BC Pre-oxidados a 1150°C.

5.5 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA SA DESPUÉS DE LOS TRATAMIENTOS TÉMICOS.

La Figura 5. 17 muestra el resumen de las propiedades mecánicas del sustrato usado para los BC pre-oxidados, una superaleación René N5 de segunda generación. Las propiedades fueron determinadas a partir del análisis con el método estándar de Oliver y Pharr, de las curvas carga-desplazamiento obtenidas por nanoindentación.

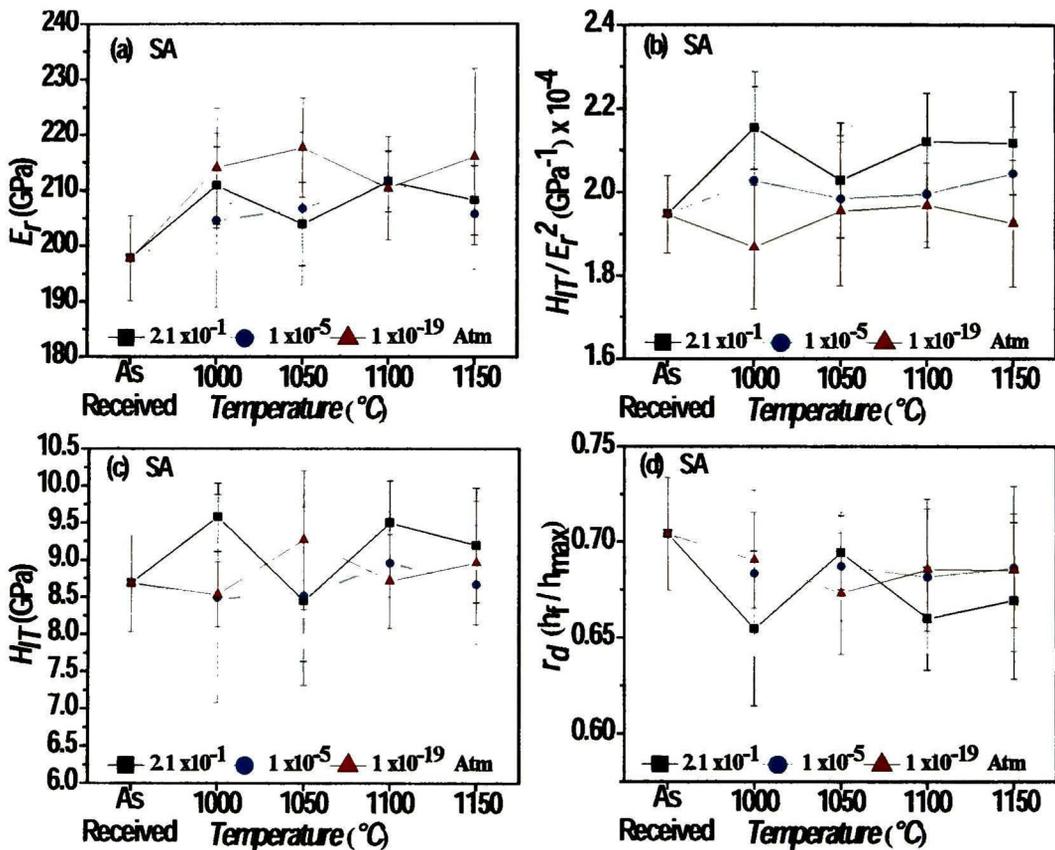


Figura 5. 17. Resumen de Propiedades Mecánicas de la SA René N5.

Siendo la René N5 una superaleación diseñada para la fabricación de componentes estructurales de aplicación de alta temperatura, se observa la invariante o la variación poco significativa en las propiedades mecánicas frente a los cambios de temperatura y presión parcial de oxígeno en los tratamientos de pre-oxidación. Los comportamientos de las curvas fueron confirmados haciendo el mismo análisis complementario que para el BC, graficando la *resistencia a la deformación plástica* y la *fracción de energía disipada* durante el ensayo de nanoindentación, mostrando igualmente un comportamiento monótono. El módulo de elasticidad reducido Figura 5. 17(a), tiene

un valor ~ 210 GPa y la dureza Figura 5. 17^(c) tiene un valor ~ 9 GPa, cabe mencionar que aunque la SA René N5 aparece en varios trabajos en la literatura no existe alguno en donde se reporte las propiedades mecánicas.

Teniendo en cuenta que las muestras de SA René N5, se prepararon siguiendo el protocolo descrito en la sección 4.3 para que se encontraran cerca de la dirección [100] tal como lo confirmo los resultados mostrados en la sección 5.1. En comparación, la magnitud del valor de módulo de elasticidad de la René N5 va en acuerdo con lo reportado por Sierböger^[55] en un mapa de orientaciones según el módulo de elasticidad obtenido para la CMSX-4, una superaleación de segunda generación, aunque la René N5 también es de segunda generación presenta diferencias en composición química tal como se muestra en la Tabla 5. 1

SA	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Re	Hf	Ni
CMSX-4	6.5	9.6	0.6	6.4	5.6	1.0	6.5	3.0	0.1	Balance
René N5	7.0	8.0	2.0	5.0	6.2	--	7.0	3.0	0.2	Balance

Tabla 5. 1. Composición Química (en % peso) de dos SA de Segunda Generación

Las diferencias químicas en los elementos refractarios, tal como un mayor porcentaje de Ta y Hf en la René N5, hace que ésta tenga un valor más alto de dureza en comparación con la CMSX-4, pero en dichos elementos no se presenta únicamente las diferencias en composición, también existen diferencias notorias en los demás aleantes como el Co, Mo e incluso el Al, que pueden ser causar de la discrepancia en el módulo de elasticidad. Las diferencias de estas dos SA son notorias aun siendo pertenecientes a la misma generación y aunque las propiedades mecánicas de la CMSX-4 hubiesen sido determinadas por la misma técnica de nanoindentación, reportado por Durst^[13], como se muestra en Figura 5. 18.

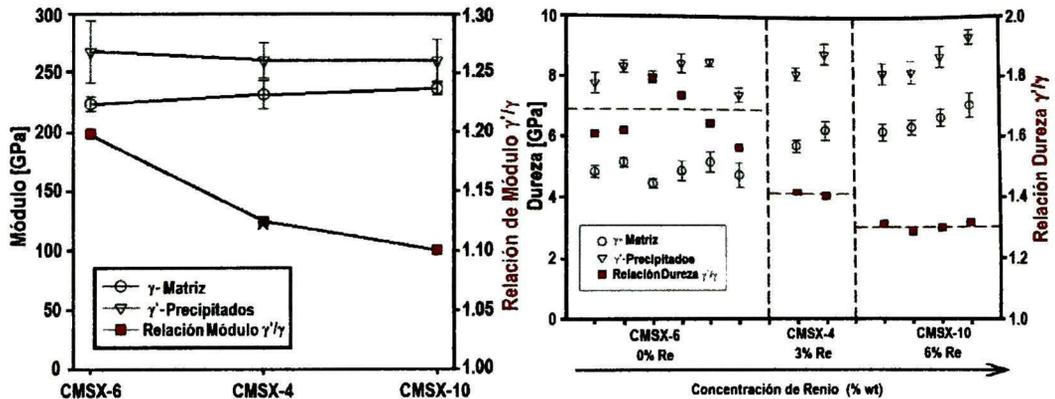


Figura 5. 18. Propiedades Mecánicas de Tres SA de Primera, Segunda y Tercera Generación^[13].

No se puede perder de vista las características del ensayo realizado por Durst, determino las propiedades para cada una de las fases (γ y γ'). Por limitaciones del equipo y características de la punta usada en este trabajo, no fue posible realizar esta separación y los valores obtenidos para la superaleación René N5 son resultado de una medida donde hay interacción de las dos fases con la punta durante el ensayo. Aunque se promedie los valores de las propiedades de las fases de la CMSX-4 (Figura 5. 18), siguen existiendo diferencias al comparar con las propiedades de la René N5, otra posible causa de dichas diferencias, podría ser que aunque se ha reportado que la CMSX-4 presenta anisotropía elástica^[55], Durst en su trabajo no hace referencia alguna de la dirección en la que se encontraba las muestras usadas para el estudio.

Los valores de módulo de elasticidad (Figura 5. 17^(a)) determinadas por el método de Oliver y Pharr para el análisis las curvas carga-descarga obtenidas en el ensayo de nanoindentación, fueron corroborados haciendo el ajuste Hertziano (ecuación 5.7), usando el radio de curvatura de la punta de 638 nm (Figura 5. 7), determinado mediante la implementación del protocolo descrito en la sección 5.2. A continuación se muestra uno de los ajuste hechos para las curvas carga-desplazamiento de la indentación número 15, correspondiente a la muestra de SA en condición As received (sin tratamiento).

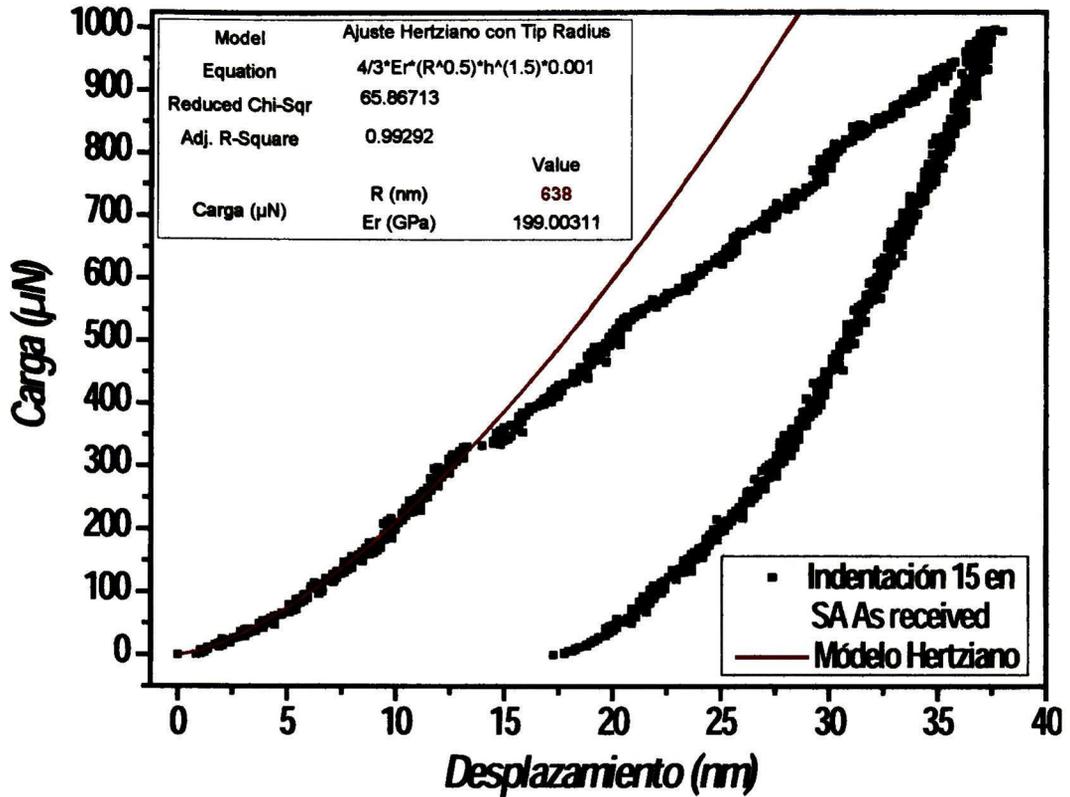


Figura 5. 19. Ajuste Hertziano Para la SA sin Tratamiento, Usando el Radio de Punta $R=638$ nm.

Para la muestra de SA sin tratamiento, los valor obtenido y graficado en la Figura 5. 17^(a) para el módulo de elasticidad reducido es de 199.88 GPa con una desviación de 10.75 GPa , este valor de E_r es perfectamente comparable con el valor de 199 GPa , obtenido mediante el ajuste Hertziano mostrado en la Figura 5. 19.

5.6 "RAFTING", MICROESTRUCTURA OBSERVADA EN LA SA.

Durante las pruebas de resistencia a la fluencia, la microestructura γ - γ' se degrada muy rápidamente ya que los procesos activados térmicamente, se ven fuertemente favorecidos porque las temperaturas son muy altas. Dos efectos se producen en una etapa muy temprana de la deformación: (i) el equilibrio interfacial de redes de dislocación formadas por las interfaces γ - γ' ^[77], y (ii) las partículas de γ' se unen por un proceso de engrosamiento direccional conocido como el efecto "rafting"^{[78][79][80][60]}. Visto desde la dirección de engrosamiento, el rafting básicamente equivale a una desaparición simultánea de algunos canales y la ampliación de los demás^[80] Figura 5. 20(b).

El engrosamiento direccional o "rafting" en las dos fases de las superaleaciones base níquel bajo tensión a alta temperatura (Típicamente 1050°C) es un fenómeno bien conocido y se ha informado en la literatura desde 1967^[81]. Los trabajos existentes sobre el tema ha identificado varios parámetros pertinentes que influyen tanto en el morfología del rafting y su cinética: el signo y la intensidad del esfuerzo aplicado, la diferencia entre las constantes elásticas de los dos fases^[82], el desajuste en una tensión hidrostática, que afecta el potencial químico de los átomos resultando en difusión. Además, la deformación plástica causa una pérdida de coherencia y la reducción en el desajuste δ entre precipitados y la matriz (ecuación 5.6 donde $a_{\gamma'}$ y a_{γ} son los parámetros de red respectivamente), que permite rafting^[83]. Esto es confirmado por Matan^[84] y Véron^[80] que afirman que la reducción del desajuste por esfuerzo de fluencia crea la ruta para el rafting, observado en las superaleaciones comercial CMSX-4^[67].

$$\delta = 2 * \left[\frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma'} + a_{\gamma}} \right] \quad (5.6)$$

Para un desajuste dado, la morfología de engrosamiento difiere cuando la aleación se carga en tensión o en compresión. Cuando el desajuste es positivo, los rafts se encuentran en forma de placa (engrosamiento de la fase) cuyos ejes longitudinales son paralelos a la dirección de la carga. Cambiando el signo del esfuerzo, es decir, la compresión en lugar de tracción, tiene un efecto sobre la morfología del raft que es equivalente a cambiar el signo de la desajuste^[15]. La convención adoptada consiste en etiquetar el tipo de rafting N cuando sea normal al eje del esfuerzo, y de tipo P cuando está paralelo^[80].

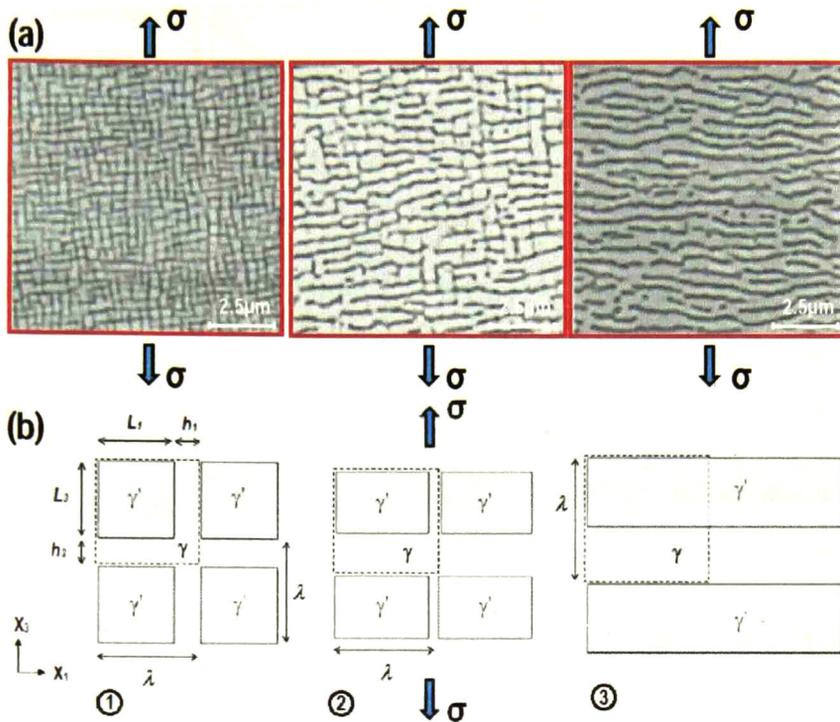


Figura 5. 20. (a) Degradación de la Microestructura Hasta el Desarrollo Completo del Rafting. **(b)** Representación Esquemática de los Cambios Dimensionales en la Microestructura en Tres Diferentes Estados de degradación [24].

La Figura 5. 20^(a) muestra las diferentes etapas de adaptación gradual de microestructura por la degradación durante el servicio y desarrollo de un rafting tipo N, de izquierda a derecha; estado inicial, el estado intermedio y el estado de desarrollo completo del rafting, en la Figura 5. 20^(b) es la representación esquemática de las tres diferentes etapas: (1) estado inicial de la microestructura, con la definición de las dimensiones (L , h) y la periodicidad (λ), (2) el estado de rafting en la microestructura ante el esfuerzo (σ) y la dirección aplicada, pero aún no degradada (el tamaño de celda periódica no ha cambiado), y (3) microestructura de rafting completamente desarrollada después de una cierta cantidad de engrosamiento. El eje de carga está en el plano de la micrografía en la dirección vertical, así que es normal a las caras anchas de los rafts, los cuales son en forma de placa y se encuentran perpendiculares al eje de carga. Este tipo de rafting es siempre el encontrado para el caso de las superaleaciones con desajuste negativo tal como CMSX-4 y la René N5, categoría en la cual la mayoría de las superaleaciones comercialmente son desarrolladas, porque se ha demostrado que son las de $\delta < 0$ las que mejor desempeño tiene al esfuerzo de fluencia [24].

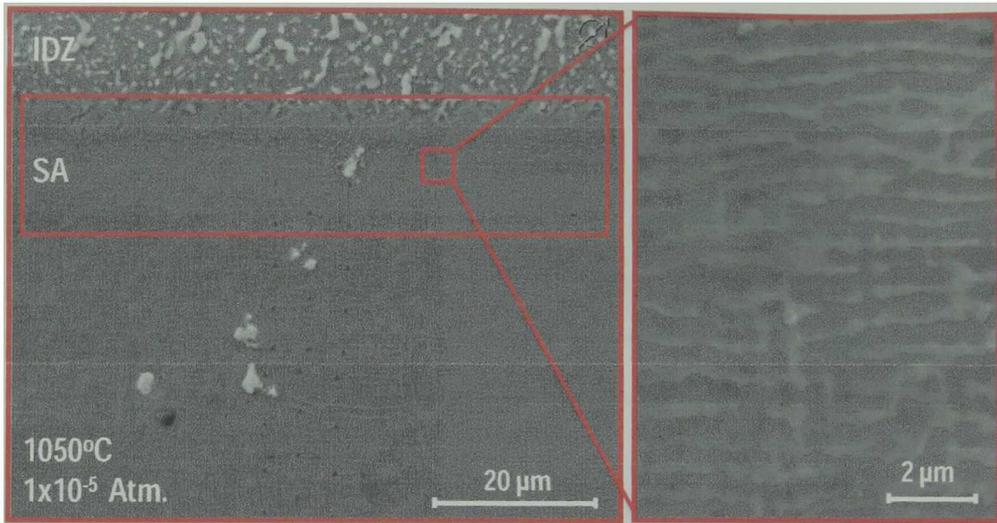


Figura 5. 21. Zona de Desarrollo de la Microestructura de Rafting en la SA René N5.

Para el sustrato superaleación del sistema estudiado en este trabajo, aparte de un desajuste negativo son dos los factores los que intervienen para la aparición del rafting en la superaleación René N5, microestructura mostrada en la Figura 5. 21: el primero es que la superaleación solo cuenta con el recubrimiento unión (BC) y no con el recubrimiento cerámico encargado de la protección térmica y el segundo y más importante son los esfuerzos residuales generados durante el enfriamiento en la interfaz SA-BC, producto de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica. El coeficiente de expansión térmica del BC, α_{BC} , es apreciablemente mejor que el de la superaleación, α_{SA} : la diferencia es cerca de, $\alpha_{SA} - \alpha_{BC} \equiv \Delta\alpha_{SA} \approx 3\text{ppm/K}^{[10]}$. Para características típicas de la SA ($E_{SA}=200\text{ GPa}$, $\nu \approx 0.3$)^[50] y para un valor promedio típico de caída de temperatura ($\Delta T \approx 1100\text{ K}$), la magnitud y la dirección del esfuerzo residual en el ambiente está calculado por la ecuación 5. 7^[1].

$$\sigma_R \approx E_{SA} * \frac{\Delta T * \Delta\alpha_{SA}}{(1 - \nu_{SA})} = 200\text{ GPa} * \frac{1100\text{ K} * 3\text{ ppm/K}}{(1 - 0.3)} \quad (5. 7)$$

La magnitud del esfuerzo residual para la SA es de 0.94 GPa y con sentido positivo, lo que indica según la convención de signos es que la SA esta a tensión. La dirección del esfuerzo concuerda con la morfología del rafting observado en la Figura 5. 21, cabe mencionar que este valor de esfuerzo es significativamente mayor en comparación con 0.12 GPa , que son las condiciones normales de carga en las que opera un alabe de turbina.

6 CONCLUSIONES

- Las dendritas de las SA que son de largo alcance, es la estructura macroscópica de la SA está alineadas con la microestructura γ - γ' , lo que permite hacer cortes en los planos principales y evitar el efecto de la anisotropía en las medidas de propiedades mecánicas. Los cortes realizados en las muestras usadas en las pruebas, fueron corroborados por la técnica EBSD mostrando desviación de $\sim 6.5^\circ$ respecto del plano principal. Esta desviación es pequeña teniendo en cuenta que al final del mismo proceso de manufactura, la SA tiene una tolerancia máxima de 15° respecto de la dirección de crecimiento.
- Se optimizó el procedimiento para determinar el radio de curvatura del indentador, donde se uso el ajuste Hertziano de la parte elástica de las curvas de carga-desplazamiento del material estándar de calibración sílice fundida. Los resultados de ajuste se combinaron con los del modelo geométrico que expresa el área de contacto en función de la penetración. Una vez que se tiene conocido el radio de curvatura, es posible hacer un análisis análogo para la determinación el modulo de elasticidad reducido.
- El limite elástico de la SA René N5 está entre $300\text{-}330\mu\text{N}$ correspondiente a unos valores de penetración de la punta $10\text{-}20\text{ nm}$, la punta usada fue una de geometría Berkovich con un radio de curvatura $\sim 638\text{nm}$ determinado mediante la implementación de un protocolo que hace parte del desarrollo de este trabajo.
- Las propiedades mecánicas de la SA no mostraron un efecto significativo como resultado de los tratamientos de pre-oxidación.

- La dispersión en los datos de la SA puede ser atribuida a fenómenos que involucra en el resultado una respuesta conjunta de las dos fases presentes.
- La temperatura de pre-oxidación es el parámetro que controla los mecanismos difusivos a lo largo del BC, misma que impactan directamente en sus propiedades mecánicas (E_r y H_{IT}).
- No se observó un efecto significativo de la presión parcial de oxígeno en la variación de las propiedades mecánicas y composiciones químicas. Sin embargo, las variabilidades observadas entre las muestras pueden ser resultado de la preparación superficial de la mismas (grit-blasting).
- La variación del módulo de elasticidad (170-130 GPa) del BC en función de la temperatura de tratamiento de pre-oxidación es directamente proporcional con la concentración promedio de aluminio (42-37 %at).
- La capa unión es de una sola fase β -(Ni,Pt)Al, sin embargo en una misma muestra de BC se observó dispersión en los datos promedios de propiedades mecánicas, esto puede atribuirse a la anisotropía y a su policristalinidad, sin dejar de lado la contribución que pueda tener las variaciones en la composición química.
- La concentración promedio de aluminio presenta una dispersión que resulta del gradiente en composición a lo largo de la sección transversal del BC, dicho gradiente está presente desde la fabricación del BC y se va perdiendo con forme se aumenta la temperatura en los tratamientos de pre-oxidación.
- Un incremento de tres veces en la resistencia a la deformación plástica del BC fue observada como resultado del incremento en la temperatura (As received - 1150°C) del tratamiento de pre-oxidación
- La optimización de las condiciones con los que se realizan los tratamientos de pre-oxidación previenen la degradación temprana del recubrimiento por excesiva oxidación, haciendo que dichos tratamientos tengan el efecto beneficioso deseado en la vida útil del sistema.

- Las pre-oxidaciones deben realizarse a temperaturas suficientemente bajas (menores a 1150°C) para evitar el agotamiento del contenido de aluminio en el BC, teniendo en cuenta que si este contenido es $< 37\% \text{at}$, aunque no es la única condición, el BC puede estar susceptible a presentar transformación martensítica, la cual es poco deseada para este tipo de recubrimiento unión.
- La microestructura rafting (tipo N) observada en la interface de la SA con el BC, es promovida principalmente por los esfuerzos residuales en el enfriamiento, donde dicho esfuerzo interfacial es realmente grande en comparación con los esfuerzos en condiciones normales de operación a los que se ve sometidos los sistemas TBC's.

6.1 PRESPECTIVAS Y TRABAJO FUTURO

- Siendo la caracterización mecánica un parámetro útil en la determinación de la degradación de un sistema TBC's sometido a tratamientos térmicos, es importante explorar características diferentes para el ensayo de nanoindentación, como cambiar la función de carga. El cambio de la función de carga de una simple a una multi-carga, abre las posibilidades a la observación de otros efectos que involucran tanto la misma técnica como el material indentado.
- Es oportuno hacer caracterizaciones complementarias como la técnica espectroscopia de luminiscencia foto-estimulada (Photo-Stimulated Luminescence Spectroscopy, PSLS) que no permite excitar el cromo presente en el TGO como impureza y así generar un espectro de fluorescencia característico de la estructura del óxido. También análisis más profundos tanto para el BC como para la SA con la técnica EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) con el estudiar los efectos anisotrópico.
- Teniendo en cuenta que los tratamientos de pre-oxidación sobre los BC de los sistemas TBC's, se hacen con el objeto, de que una vez se tenga el sistema completo con el depósito del TC, la vida en servicio a ciclos térmicos sea más larga, con esta premisa el paso a seguir sería recubrir las muestras pre-oxidadas y someterlas a evolución de resistencia a ciclos de fatiga térmica y complementar las conclusiones y rutas a tomar respecto a dichos tratamientos ya realizados.

- Durante la vida en servicio e incluso en los tratamientos de pre-oxidación, los sistemas TBC's, pueden presentar fenómenos, para la profundización en su estudio y entendimiento como es la transformación martensítica en el BC o la aparición de la microestructura rafting de la SA.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, "The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 1405–1419, 2008.
- [2] O. Fabrichnaya, C. Wang, M. Zinkevich, C. G. Levi, and F. Aldinger, "Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the ZrO_2 -GdO_{1.5}-YO_{1.5} System," *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, vol. 26, no. 6, pp. 591–604, Dec. 2005.
- [3] S. Stecura, "Optimization of the NiCrAl-Y / ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System," Cleveland, Ohio, 1985.
- [4] X. Chen, R. Wang, N. Yao, A. G. Evans, J. H. Hutchinson, and R. F. Bruce, "Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 352, no. 1–2, pp. 221–231, Jul. 2003.
- [5] J. A. Nychka and D. R. Clarke, "Quantification of Aluminum Outward Diffusion During Oxidation of FeCrAl Alloys," *Oxidation of Metals*, vol. 63, no. 5–6, pp. 325–352, Jun. 2005.
- [6] I. Spitsberg and D. Mumm, "On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings," *Materials Science and Engineering: A*, 2005.
- [7] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum–aluminide bond coats," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1276–1281, Nov. 2005.
- [8] I. Spitsberg and K. More, "Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 417, no. 1–2, pp. 322–333, Feb. 2006.
- [9] M. Matsumoto, K. Hayakawa, S. Kitaoka, H. Matsubara, H. Takayama, Y. Kagiya, and Y. Sugita, "The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 441, no. 1–2, pp. 119–125, Dec. 2006.

- [10] M. Matsumoto, T. Kato, K. Hayakawa, N. Yamaguchi, S. Kitaoka, and H. Matsubara, "The effect of pre-oxidation atmosphere on the durability of EB-PVD thermal barrier coatings with CoNiCrAlY bond coats," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 12, pp. 2743–2748, Mar. 2008.
- [11] S. Bose, *High Temperature Coatings*, no. January. 2007, 2007.
- [12] V. Yang, "<http://www.epower-propulsion.com>," *Chief Editor ePower-Propulsion*, 2006. .
- [13] K. Durst, O. Franke, and M. Göken, "Nanoindentations As A Local Probe For The Mechanical Properties And Alloying Influences In Nickel-Base Superalloys And Aluminide Coatings," *Metals & Materials Society*, pp. 467–476, 2004.
- [14] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Cambridge, UK: Elsevier Corrosion Series, 2008.
- [15] R. C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge. New York: 2006, 2006.
- [16] A. G. Evans, D. R. Mumm, and J. W. Hutchinson, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings," *Progress in Materials*, vol. 46, pp. 505–553, 2001.
- [17] B. M. Warnes, "Reactive element modified chemical vapor deposition low activity platinum aluminide coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 146–147, pp. 7–12, Sep. 2001.
- [18] D. R. Clarke and C. G. Levi, "Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, no. 1, pp. 383–417, Aug. 2003.
- [19] J. L. Smialek and R. F. Hehemann, "Transformation Temperatures of Martensite in B-Phase Nickel Aluminide," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 4, no. June, pp. 1571–1575, 1973.
- [20] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi, and D. J. Sordelet, "Effects of Platinum on the Interdiffusion and Oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys," *Materials Science Forum*, vol. 461–464, pp. 213–222, 2004.
- [21] H. Svensson, "Initial Oxidation of β -NiAl (Pt) Coatings and Model Alloys," Department of Applied Physics, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, Göteborg, Sweden, 2006.
- [22] B. Baufeld and U. Schulz, "Life time dependency on the pre-coating treatment of a thermal barrier coating under thermal cycling," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 2667–2675, Dec. 2006.

- [23] S. Hayashi, S. I. Ford, D. J. Young, D. J. Sordelet, M. F. Besser, and B. Gleeson, "α-NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni–Al–Pt system at 1150 °C," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 11, pp. 3319–3328, Jun. 2005.
- [24] G. . Meier and F. S. Pettit, "High-temperature corrosion of alumina-forming coatings for superalloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 39–40, pp. 1–17, 1989.
- [25] Y. Niu, W. Wu, and D. Boone, "Oxidation behaviour of simple and Pt-modified aluminide coatings on IN738 at 1100 C," *Journal de Physique III*, vol. 3, p. 511, 1993.
- [26] J. Angenete, K. Stiller, and F. Danoix, "Field-evaporation of {001} planes and site occupancy of Pt in β-NiAl," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 353, no. 1–2, pp. 68–73, Jul. 2003.
- [27] C. Jiang, M. F. Besser, D. J. Sordelet, and B. Gleeson, "A combined first-principles and experimental study of the lattice site preference of Pt in B2 NiAl," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 7, pp. 2101–2109, Apr. 2005.
- [28] J. L. Kamm and W. W. Milligan, "PHASE STABILITY IN (Ni, Pt)3Al ALLOYS," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 31, no. 11, pp. 1461–1464, 1994.
- [29] J. G. Fountain, F. A. Golightly, F. H. Stott, and G. C. Wood, "The Influence of Platinum on the Maintenance of a-Al₂O₃ as a Protective Scale," *Oxidation of Metals*, vol. 10, no. 5, pp. 341–345, 1976.
- [30] J. H. W. de Wit and P. a. van Manen, "The Precious Metal Effect in High Temperature Corrosion," *Materials Science Forum*, vol. 154, pp. 109–118, 1994.
- [31] B. Pint, I. Wright, W. Lee, and Y. Zhang, "Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion," *Materials Science and*, vol. 245, no. 1998, pp. 201–211, 1998.
- [32] Y. Zhang, J. A. Haynes, W. Y. Lee, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley, and P. K. Liaw, "Effects of Pt Incorporation on the Isothermal Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposition Aluminide Coatings," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, no. July, pp. 1727–1741, 2001.
- [33] Y. Cadoret, M. Bacos, P. Josso, and V. Maurice, "Effect of Pt additions on the sulfur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides," *Materials Science*, vol. 461–464, pp. 247–254, 2004.
- [34] Y. Cadoret, D. Monceau, M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, and P. Marcus, "Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys," *Oxidation of Metals*, vol. 64, no. 3–4, pp. 185–205, Oct. 2005.

- [35] J. A. Haynes, B. A. Pint, K. L. More, Y. Zhang, and I. G. Wright, "Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings," *Oxidation of Metals*, vol. 58, no. December, pp. 513–544, 2002.
- [36] G. R. Wallwork and A. Z. Hed, "Some Limiting Factors in the Use of Alloys at High Temperatures The Development of High Temperature Alloys," *Oxidation of Metals*, vol. 3, no. 2, pp. 171–184, 1971.
- [37] H. Grabke, "Oxidation of NiAl and FeAl," *Intermetallics*, vol. 7, no. 10, pp. 1153–1158, Oct. 1999.
- [38] J. L. Smialek and R. Gibala, "Structure of Transient Oxides Formed on NiCrAl Alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 14, pp. 2143–2161, 1983.
- [39] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides," *Microscopy Of Oxidation*, pp. 59–70, 2000.
- [40] B. M. Warnes and D. C. Punola, "Clean diffusion coatings by chemical vapor deposition Parts are located in powder within retort .," *Surface and Coatings Technology*, vol. 94–95, pp. 1–6, 1997.
- [41] V. Tolpygo, D. R. Clarke, and K. S. Murphy, "The effect of grit blasting on the oxidation behavior of a platinum-modified nickel-aluminide coating," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, no. June, pp. 1467–1478, 2001.
- [42] C. G. Levi, "Emerging materials and processes for thermal barrier systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 8, no. 1, pp. 77–91, Jan. 2004.
- [43] D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal barrier coating materials," *Materials Today*, vol. 8, no. 6, pp. 22–29, 2005.
- [44] J. R. Nicholls, M. J. Deakin, and D. S. Rickerby, "A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 233–235, pp. 352–361, 1999.
- [45] R. Wellman and J. Nicholls, "Some observations on erosion mechanisms of EB PVD TBCS," *Wear*, vol. 242, no. 1–2, pp. 89–96, Jul. 2000.
- [46] C. Mercer, S. Faulhaber, a. G. Evans, and R. Darolia, "A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino–silicate (CMAS) infiltration," *Acta Materialia*, vol. 53, no. 4, pp. 1029–1039, Feb. 2005.
- [47] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D. R. Clarke, C. G. Levi, J. W. Hutchinson, and a. G. Evans, "Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 490, no. 1–2, pp. 26–35, Aug. 2008.

- [48] A. G. Evans, N. a. Fleck, S. Faulhaber, N. Vermaak, M. Maloney, and R. Darolia, "Scaling laws governing the erosion and impact resistance of thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 260, no. 7–8, pp. 886–894, Apr. 2006.
- [49] J. A. Ruud, A. Bartz, M. P. Borom, and C. A. Johnson, "Strength Degradation and Failure Mechanisms of Electron-Beam Physical-Vapor-Deposited Thermal Barrier Coatings," vol. 52, pp. 1545–1552, 2001.
- [50] A. W. Davis and A. G. Evans, "Effects of Bond Coat Misfit Strains on the Rumpling of Thermally Grown Oxides," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 37, no. July, 2006.
- [51] T. Xu, S. Faulhaber, C. Mercer, M. Maloney, and a Evans, "Observations and analyses of failure mechanisms in thermal barrier systems with two phase bond coats based on NiCoCrAlY," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 6, pp. 1439–1450, Apr. 2004.
- [52] N. Hussain, *Oxidation behaviour of superalloys at elevated temperatures under different oxidizing atmospheres*, no. June. Lahore, Pakistan: Technology Institute Of Chemical Engineering And University Of The Punjab, 2000.
- [53] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metal*, 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006.
- [54] J. M. Alvarado, "Study and Characterization of Thermal Barrier Coatings Systems Using in Gas-turbine Engines," CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITENICO NACIONAL, UNIDAD QUERETARO, Santiago de Querétaro, Mexico, 2012.
- [55] D. Sierböger, H. Knake, and U. Glatzel, "Temperature dependence of the elastic moduli of the nickel-base superalloy CMSX-4 and its isolated phases," *Materials Science and Engineering A*, vol. 298, no. 1–2, pp. 26–33, Jan. 2001.
- [56] G. F. Vander Voort, "Metallography of superalloys," *Materials Characterization*, pp. 40–43, 2003.
- [57] R. A. Ricks, A. J. Porter, and R. C. Ecob, "The growth of γ' precipitates in nickel-base superalloys," *Acta Metallurgica*, vol. 31, no. 1, pp. 43–53, 1983.
- [58] T. Grosdidier, a Hazotte, and a Simon, "Precipitation and dissolution processes in γ/γ' single crystal nickel-based superalloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 256, no. 1–2, pp. 183–196, Nov. 1998.
- [59] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 01, pp. 3–20, Mar. 2003.

- [60] N. Matan, D. C. Cox, P. Carter, M. a. Rist, C. M. F. Rae, and R. C. Reed, "Creep of CMSX-4 superalloy single crystals: effects of misorientation and temperature," *Acta Materialia*, vol. 47, no. 5, pp. 1549–1563, Mar. 1999.
- [61] D. H. Mesa Grajales, "Principios y aplicaciones de la técnica de difracción de electrones retro-proyectados (EBSD , Electron Back-Scattering diffraction)," *Informador Tecnico*, vol. 74, pp. 64–74, 2010.
- [62] R. A. Mackay and R. D. Maier, "The Influence of Orientation on the Stress Rupture Properties of Nickel-Base Superalloy Single Crystals," *Metallurgical Transactions A*, vol. 13, no. October, pp. 1747–1754, 1982.
- [63] J. M. Alvarado Orozco, C. Cardenas Jaramillo, D. Torres Torres, R. Herrera Basurto, A. Huertado Macias, J. Muñoz Saldaña, and G. Trapaga Martinez, "Inter Laboratory Comparison and Analysis on Mechanical Properties by Nanoindentation," *Mater. Res. Soc. Symp.*, vol. 1243, pp. 3–8, 2010.
- [64] S. Kitaoka, T. Matsudaira, and M. Wada, "Mass-Transfer Mechanism of Alumina Ceramics under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures," *Materials Transactions*, vol. 50, no. 5, pp. 1023–1031, 2009.
- [65] A. H. Heuer, D. B. Hovis, J. L. Smialek, and B. Gleeson, "Alumina Scale Formation: A New Perspective," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. s146–s153, Jun. 2011.
- [66] D. L. Joslin and W. C. Oliver, "A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests," *Journal of Materials Research*, vol. 5, no. 1, pp. 123–126, 1990.
- [67] P. Moretto, J. Bressers, and D. J. Arrell, "Evolution of a PtAl 2 coating on the nickel-base alloy CMSX-6 subjected to thermo-mechanical fatigue," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 272, pp. 310–320, 1999.
- [68] N. Rusovic and H. Warlimont, "The Elastic Behaviour of B2-NiAl Alloys," *physica status solidi (a)*, vol. 44, pp. 609–619, 1977.
- [69] P. L. Potapov, V. a. Udovenko, S. Y. Song, and S. D. Prokoshkin, "X-ray study of phase transformations in martensitic Ni-Al alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28, no. 5, pp. 1133–1142, May 1997.
- [70] M. . Chen, M. . Glynn, R. . Ott, T. . Hufnagel, and K. . Hemker, "Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 14, pp. 4279–4294, Aug. 2003.
- [71] Y. Zhang, J. . Haynes, B. . Pint, I. . Wright, and W. . Lee, "Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163–164, pp. 19–24, Jan. 2003.

- [72] L. A. Cáceres Díaz, "Estudio las propiedades estructurales, morfológicas y químicas de recubrimientos de enlace B2-(Ni,Pt)Al y su transformación a la fase L10(Ni,Pt)A," Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, 2011.
- [73] C. Jiang, D. Sordelet, and B. Gleeson, "First-principles study of phase stability in pseudobinary (Ni_{1-x}Pt_x)₃Al alloys," *Physical Review B*, vol. 72, no. 18, pp. 1–7, Nov. 2005.
- [74] C. Jiang, D. J. Sordelet, and B. Gleeson, "Effects of Pt on the elastic properties of B2 NiAl: A combined first-principles and experimental study," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 9, pp. 2361–2369, May 2006.
- [75] C. Jiang, D. Sordelet, and B. Gleeson, "A first-principles study of the site preference of Cr in B2 NiAl," *Scripta Materialia*, vol. 54, no. 3, pp. 405–410, Feb. 2006.
- [76] C. Jiang and B. Gleeson, "Effects of Cr on the elastic properties of B2 NiAl: A first-principles study," *Scripta Materialia*, vol. 55, no. 9, pp. 759–762, Nov. 2006.
- [77] T. P. Gabb, S. L. Draper, D. R. Hull, R. . Mackay, and M. V. Nathal, "The role of interfacial dislocation networks in high temperature creep of superalloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 118, pp. 59–69, 1989.
- [78] T. M. Pollock and R. D. Field, "Dislocations and high-temperature plastic deformation of superalloy single crystals," in *Dislocations in Solids*, vol. 11, F. R. N. Nabarro and M. S. Duesbery, Eds. Copyright © 2012 Elsevier B.V., 2002, pp. 547–618.
- [79] J. Y. Buffiere and M. Ignat, "A Dislocation Based Criterion For The Raft Formation in Nickel-Based Superalloys Single Crystals," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, no. 5, pp. 1791–1797, 1995.
- [80] M. Véron, Y. Brréchet, and F. Louchet, "DIRECTIONAL COARSENING OF Ni-BASED SUPERALLOYS : COMPUTER SIMULATION AT THE LEVEL," *Acta Materialia*, vol. 44, no. 9, pp. 3633–3641, 1996.
- [81] G. A. Webster and C. P. Sullivan, "Some Effects of Temperature Cycling on the creep Behavior of a Nickel-Base alloy," *inst.Metals J.*, vol. 95, no. 5, pp. 138–1967, 1967.
- [82] A. Pineau, "Influence of uniaxial stress on the morphology of coherent precipitates during coarsening—elastic energy considerations," *Acta Metallurgica*, vol. 24, no. 6, pp. 559–564, Jun. 1976.
- [83] T. Tinga, W. a. M. Brekelmans, and M. G. D. Geers, "Directional coarsening in nickel-base superalloys and its effect on the mechanical properties," *Computational Materials Science*, vol. 47, no. 2, pp. 471–481, Dec. 2009.
- [84] N. Matan, D. C. Cox, C. M. F. Rae, and R. C. Reed, "On the kinetics of rafting in CMSX-4 superalloy single crystals," *Acta Materialia*, vol. 47, no. 7, pp. 2031–2045, May 1999.

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. JOHN EDISON GARCIA HERRERA TITULADA: "ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y QUÍMICAS DE SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS DEL TIPO β -(NI,PT)AL + RENÉ N5 SOMETIDOS A TRATAMIENTO TÉRMICOS DE PRE-OXIDACIÓN", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., AL PRIMER DÍA DEL MES DE NOVIEMBRE DEL DOS MIL DOCE.



Dr. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



Dr. LUIS GERARDO TRÁPAGA MARTÍNEZ



Dr. FRANCISCO ESPINOZA BELTRÁN



DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0011446