

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

**UNIDAD QUERETARO**

Análisis químico y mecánico por nanoindentación de recubrimientos  
(Ni, Pt)Al / CMSX-4 sometidos a ciclos de fatiga térmica.

Tesis que presenta

Laura Patricia Rivera Resendiz

para obtener el Grado de

Maestro(a) en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
LIBROS**

Director de la Tesis: Dr. Juan Muñoz Saldaña

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre 2012

CLASIF..	C000210
ADQUIS..	CO-774-SSI
FECHA:	11-10-2013
PROCED.	Daw.-2013
	\$

---

## Dedicatoria

Para mis padres Adela Resendiz y Arturo Rivera por su apoyo constante en todo momento de mi vida. Por sus enseñanzas, consejos y su eterna paciencia.

A mis hermanos Leticia Rivera y Fernando A. Rivera por su apoyo incesante en mis decisiones. Por el amor y cariño que me han dado siempre.



---

## Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mi profesor y director de Tesis Dr. Juan Muñoz Saldaña, por su dedicación y su constante apoyo a lo largo de este proyecto, que han sido fundamentales.

Al Centro Aeroespacial Alemán (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, DLR), por proporcionarme los medios pertinentes para el desarrollo complementario del proyecto de investigación, en especial al Dr. Guillermo Mondragón por su tiempo y dedicación.

Agradezco al consejo de ciencia y tecnología (CONACYT) y al CINVESTAV, por su apoyo y patrocinio para la realización de éste proyecto de tesis.

Agradezco también a mis compañeros de maestría que han sido parte de este camino, acompañándome en los momentos difíciles y compartiendo los momentos de alegría. Quiero dar las gracias también a mis amigas: Mónica Ólea, Laura Montiel, Ninfa Navarro, Alejandra Moreno por la compañía, alegría y la inanimidad de momentos buenos que me hacen pasar, por apoyarme y darme ánimos en los momentos buenos y malos; a Juan M. Alvarado por apoyarme en innumerables dudas acerca del proyecto.

Por último, quiero dar las gracias a mi novio José Gpe. Quiñones, por su paciencia, apoyo, risas y más que nada por su amor constante.

---

# Índice General

Dedicatoria .....	ii
Agradecimientos .....	iv
Resumen .....	xiii
Abstract .....	xiv
Introducción.....	xv
Capítulo 1. Superalaciones.....	1
1.1. Superalaciones base Níquel .....	1
1.2. Fases de las superalaciones base Níquel.....	4
1.2.1. Fase gamma prima ( $\gamma'$ ).....	4
1.3. Defectos de las aleaciones de Níquel .....	7
1.4. Diseño de álabes de turbinas de gas .....	7
1.4.1. Solidificación direccional .....	8
1.4.2. Optimización química en superalaciones.....	10
1.4.2.1. Línea de referencia 1 .....	10
1.4.2.2. Línea de referencia 2 .....	11
1.4.2.3. Línea de referencia 3 .....	12
1.5. Anisotropía .....	13

---

<b>Capítulo 2. Sistema de Barreras Térmicas (Thermal Barrier Coatings, TBC)</b> .....	<b>15</b>
2.1. El papel de los recubrimientos .....	15
2.2. Materiales requeridos para los TBC's .....	17
2.3. Sistema del recubrimiento TBC .....	18
2.3.1. Recubrimiento cerámico (Top Coat, TC) .....	18
2.3.2. Recubrimiento de unión (Bond Coat, BC) .....	19
2.3.3. Capa crecida térmicamente (Thermal Grown Oxide, TGO) .....	20
<b>Capítulo 3. Equipos y Técnicas de Caracterización</b> .....	<b>21</b>
3.1. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) .....	21
3.1.1. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD) .....	22
3.1.1.1. Formación de patrones .....	22
3.1.1.2. Producción de un EBSD .....	24
3.2. Nanoindentación.....	25
3.2.1. Tipo de indentadores.....	26
3.2.1.1. Indentador esférico .....	26
3.2.1.2. Indentador cónico .....	28
3.2.1.3. Indentador Berkovich .....	29
3.2.2. Dureza y Módulo de Elasticidad .....	30
3.2.3. Efecto de la huella de indentación (Indentation Size Effect, ISE) .....	30
3.3. Métodos de análisis del módulo de elasticidad y dureza .....	31
3.3.1. Método de Oliver y Pharr .....	31
3.3.2. Modelo de Hertz.....	34

---

<b>4. Objetivos</b> .....	<b>37</b>
<b>4.1 Objetivo General</b> .....	<b>37</b>
<b>4.2 Objetivos Particulares</b> .....	<b>38</b>
<b>5. Metodología</b> .....	<b>39</b>
<b>5.1 Preparación del recubrimiento unión (Ni, Pt)Al</b> .....	<b>39</b>
<b>5.2 Ciclos de fatiga térmica (FT) del recubrimiento unión (Ni, Pt)Al</b> .....	<b>40</b>
<b>5.3 Preparación metalográfica del recubrimiento unión (Ni, Pt)Al</b> .....	<b>40</b>
<b>5.4. Preparación metalográfica de la superaleación CMSX-4</b> .....	<b>41</b>
<b>6. Análisis y discusión de resultados</b> .....	<b>43</b>
<b>6.1. Recubrimiento unión de (Ni, Pt)Al</b> .....	<b>43</b>
<b>6.1.1. Análisis químico y microestructural del recubrimiento unión de (Ni, Pt)Al</b> .....	<b>43</b>
<b>6.1.1.1. Análisis químico y microestructural del BC- (Ni, Pt)Al sin ciclos de FT</b> .....	<b>43</b>
<b>6.1.1.2. Análisis químico y microestructural del BC- (Ni, Pt)Al con ciclos de FT</b> .....	<b>437</b>
<b>6.1.2. Análisis mecánico del recubrimiento unión de (Ni, Pt)Al</b> .....	<b>52</b>
<b>6.2. Superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4</b> .....	<b>56</b>
<b>6.2.1. Análisis microestructural de la superaleación CMSX-4</b> .....	<b>57</b>
<b>6.2.2. Análisis químico de la superaleación CMSX-4</b> .....	<b>58</b>
<b>6.2.3. Análisis mecánico de la superaleación CMSX-4</b> .....	<b>60</b>
<b>7. Conclusiones</b> .....	<b>75</b>
<b>8. Perspectivas</b> .....	<b>77</b>
<b>9. Bibliografía</b> .....	<b>79</b>



---

<b>Apéndice 1 Cristalografía .....</b>	<b>87</b>
<b>A1.1. Ángulos de Euler .....</b>	<b>87</b>
<b>A1.2. Cristalografía.....</b>	<b>89</b>
<b>A1.2.1. Cristales cúbicos.....</b>	<b>89</b>
<b>A1.2.1.1. Celda unitaria cúbica .....</b>	<b>89</b>
<b>A1.2.1.2. Direcciones en un cristal cúbico .....</b>	<b>90</b>
<b>A1.2.1.3. Planos cúbicos e índices de Miller .....</b>	<b>91</b>
<b>A1.3. Figuras polares .....</b>	<b>92</b>
<b>A1.3.1. Figuras polares Inversas .....</b>	<b>92</b>
<b>Apéndice 2. Estadística Weibull.....</b>	<b>94</b>
<b>A.2.1. Estimación de parámetros .....</b>	<b>95</b>

# Índice de Figuras

Figura 1.1. Diagrama esquemático de una turbina de gas básica .....	1
Figura 1.2. Partículas de $\gamma'$ de una superaleación monocristalina base Níquel.....	5
Figura 1.3. Variación de la entalpía de formación, $\Delta H_f$ , para varios componentes intermetálicos en el sistema binario Ni-Al a 25°C .....	6
Figura 1.4. Fundición de una turbina de alta presión (Roll-Royce).....	8
Figura 1.5. Variación de la fluencia (creep) en la superaleación CMSX-4 a 850 °C. ....	9
Figura 1.6. Micrografía de SEM de la microestructura de $\gamma/\gamma'$ de una SA base Ni.....	10
Figura 1.7. Microestructura de las fases $\gamma/\gamma'$ de una SA monocristalina base Ni .....	11
Figura 1.8. Coherencia de esfuerzos en una superaleación base Ni. ....	12
Figura 2.1. Representación del Sistema de Barrera Térmica, TBC.....	16
Figura 3.1. Representación de las Bandas de Kikuchi. ....	23
Figura 3.2. Patrón de líneas de Kikuchi.....	24
Figura 3.3. Representación de captura de imágenes de patrones de Kikuchi. ....	24
Figura 3.4. Imágenes de SEM de una punta cónica y Berkovich.....	26
Figura 3.5. Contacto entre dos sólidos elásticos .....	27
Figura 3.6. Geometría de contacto de un indentador cónico.....	29
Figura 3.7. Representación esquemática de la sección transversal de una indentación mediante el análisis del método de Oliver y Pharr.....	32
Figura 3.8. Curva de carga vs. profundidad de indentación.....	33
Figura 5.1. Muestras del sistema TBC con y sin ciclos de fatiga térmica (FT). ....	39
Figura 5.2. Imágenes obtenidas usando pulido por vibración en solución de SiO <sub>2</sub> . ....	41
Figura 5.3. Esquema de la dirección de crecimiento de la superaleación .....	42
Figura 5.4. Planos de referencia usados para el corte de la superaleación CMSX-4.....	42
Figura 6.1. Imágenes de SEM del BC- (Ni, Pt)Al sin ciclos de FT. ....	43
Figura 6.2. Estructura cristalina de $\beta$ - (Ni, Pt)Al .....	45
Figura 6.3. Diagrama de fases ternario Ni-Pt-Al. Ubicación de fases del BC-(Ni, Pt)Al sin ciclos de FT.....	46

Figura 6.4. Imágenes de SEM del BC- (Ni, Pt)Al con ciclos de FT. ....	47
Figura 6.5. Diagrama de fases ternario Ni-Pt-Al. Ubicación de fases encontradas en el BC- (Ni, Pt)Al con ciclos de FT.....	49
Figura 6.6. Mapa de formación de TGO en sistemas Ni-Pt-Al .....	50
Figura 6.7. Esquema de la estructura cristalina de la fase $\gamma'$ -(Ni <sub>3</sub> Al) .....	51
Figura 6.8. Ensayos de nanoindentación con punta Berkovich sobre el BC - (Ni, Pt)Al en la superficie y en la zona de interdifusión (IDZ).....	53
Figura 6.9. Resultados de nanoindentación del BC - (Ni, Pt)Al de la muestra con y sin ciclos de FT.....	54
Figura 6.10. Microestructura de los planos cristalográficos de la superaleación CMSX-4, mostrando la fase $\gamma$ y la fase $\gamma'$ , sin ciclos de FT.....	56
Figura 6.11. Microestructuras de la superaleación CMSX-4 del plano (111) con y sin ciclos de FT. ....	57
Figura 6.12. Imágenes de SEM de los planos (001) y (110) de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT.....	58
Figura 6.13. Imágenes del plano (110) de la superaleación CMSX-4 con ciclos de FT.....	59
Figura 6.14. Función de área obtenida para la punta de indentador Berkovich. ....	60
Figura 6.15. Efecto del pop-in en la superaleación CMSX-4.....	62
Figura 6.16. Curvas carga-desplazamiento donde se muestra el pop-in y los indores Berkovich y esferocónico.....	64
Figura 6.17. Planos (001) y (111) indentados de la superaleación CMSX-4.....	65
Figura 6.18. Distribución Weibull de planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT.....	66
Figura 6.19. Módulo de Elasticidad para los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT .....	67
Figura 6.20. Valores reportados de módulo de elasticidad de la superaleación CMSX-4 usando el método de ultrasonido en volumen. ....	68
Figura 6.21. Imágenes polares inversas de los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT. ....	69

---

Figura 6.22. Distribución Weibull de los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 con ciclos de FT.....	70
Figura 6.23. Módulo de elasticidad para los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 con ciclos de FT. ....	71
Figura 6.24. Imágenes polares inversas de los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 con ciclos de FT. ....	72
Figura 6.25. Dureza de los planos (001), (110) y (111) de la SA CSMX-4 con ciclos de FT.	72
Figura A1.1. Representación de los ángulos de Euler .....	87
Figura A1.2. Celda unitaria del Silicio en rotación.....	88
Figura A1.3. Representación de la celda unitaria cúbica. ....	89
Figura A1.4. Arreglos cristalinos cúbicos.....	90
Figura A1.5. Direcciones cristalográficas de un cubo.....	90
Figura A1.6. Planos de un cristal cúbico.....	91
Figura A1.7. Representación de los ejes de una celda unitaria. ....	92
Figura A1.8. Resumen de los pasos involucrados en la formación de una figura polar inversa. ....	93

---

## Índice de Tablas

Tabla 1.1. Composiciones químicas (porcentaje en peso) de algunas superaleaciones. ...	3
Tabla 1.2. Propiedades físicas del Ni <sub>3</sub> (Al, Ti). .....	4
Tabla 2.1. Materiales requeridos para el TC del sistema de barreras térmicas (TBC).....	17
Tabla 6.1. Composiciones químicas cualitativas del BC (Ni, Pt)Al sin FT.....	44
Tabla 6.2. Composiciones químicas cualitativas del BC - (Ni, Pt)Al con ciclos de FT.....	48
Tabla 6.3. Valores en porcentaje atómico de las fases gamma y gamma prima de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT de los planos (001), (110) y (111).....	58
Tabla 6.4. Valores en porcentaje atómico de las fases gamma y gamma prima de la superaleación CMSX-4 con ciclos de FT de los planos (001), (110) y (111) .....	59
Tabla 6.5. Valores de módulo de elasticidad de los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 con y sin ciclos de FT.....	68

---

## Resumen

El análisis del efecto de tratamientos de pre-oxidación y de ciclos de desempeño por fatiga térmica sobre la microestructura, composición química y propiedades mecánicas de recubrimientos barrera térmica es un tema de gran interés para el sector aeronáutico. En este trabajo de tesis se abordó específicamente el estudio de recubrimiento unión (BC) de aluminuro de Níquel modificado con Platino depositados sobre sustratos de superaleación monocristalina CMSX-4, pre-oxidado durante 4 horas en un a atmosfera de ArH, y sometido a ciclos de fatiga térmica (FT) hasta presentar desprendimiento de la capa superior cerámica (1467 ciclos de fatiga térmica). Cada ciclo térmico involucra 50 minutos a 1100 °C y 10 minutos de enfriamiento a temperatura ambiente. En el estudio se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM, EPMA) usando la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) y nanoindentación. El objetivo de esta contribución fue estudiar el efecto de los ciclos de fatiga térmica (FT) sobre las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) y en la composición química del recubrimiento unión (BC), así como el estudio del comportamiento de anisotropía del módulo elástico en los diferentes planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 con y sin ciclos de fatiga térmica (FT) usando la técnica de nanoindentación. Para ello se empleó un indentador esferocónico (~2400 nm) y un indentador Berkovich (~600 nm). La respuesta encontrada en la superaleación monocristalina CMSX-4 sin ciclos de fatiga térmica (FT), resultó ser altamente anisotrópica. Resultados previos usando el indentador como se encuentran en el rango de  $200\pm 20$  GPa,  $250\pm 20$  GPa y  $300\pm 30$  GPa, para los planos (001), (110) y (111), respectivamente. Después de haber sido expuesto el recubrimiento TBC de la muestra a ciclos de fatiga térmica (FT), la anisotropía en la superaleación CMSX-4 desapareció completamente y se observó un notable incremento en el módulo de elasticidad del recubrimiento (Ni, Pt)Al de 120 GPa inicial a 188 GPa después de los ciclos de FT.

---

## Abstract

Understanding the effect of pre-oxidation treatment thermal cycling fatigue on the microstructure, chemical composition and mechanical properties of thermal barrier coatings is of great interest to the aeronautical sector. This thesis discussed the study of a platinum-modified nickel aluminide (Ni, Pt)Al bond coat on the nickel-base superalloy CSMX-4. The superalloy plus bond coat samples were pre-oxidized for 4 hours in an ArH atmosphere before being thermally cycled. The thermal cycling fatigue was performed in air with a maximum temperature of 1100 °C during 50 minutes and cooling to room temperature was achieved within 10 minutes. The samples were analyzed in the as-coated condition and after failure in thermal cycling fatigue (1467 thermal cycles). An analytical scanning electron microscopy (SEM, EPMA) with the technique of electron backscattering diffraction (EBSD) was used to determine the orientation of the samples, and nanoindentation was used to measure mechanical properties. The aim of this contribution was to study the effect before and after thermal cycling test on the mechanical properties (e.g. indentation hardness and elastic modulus) and chemical composition of the bond coat and the superalloy CSMX-4 likewise the Young modulus anisotropy behavior of different planes (001), (110) and (111) of the superalloy CSMX-4 in the as-coated condition and after thermal cycling. It was investigated by means of nanoindentation, using an esferoconical (~2400 nm) and a Berkovich (~600 nm) indenter tips. It was found in the monocrystalline superalloy CSMX-4 present high anisotropy without thermal cycling. Preliminary results of Elastic modulus using a blunt tip are in the range of  $200 \pm 20$  GPa,  $250 \pm 20$  GPa and  $300 \pm 30$  GPa, in (001), (110) and (111) planes, respectively. After thermal cycling failure, barrier coating had been exposed to cycling fatigue test the anisotropy was no longer observed in the superalloy CSMX- 4. It was observed an increment in the elastic modulus of the bond coat (Ni, Pt)Al from 120 GPa to 188 GPa.

---

## Introducción

Los componentes de motores aeronáuticos están hechos de superaleaciones que son generalmente, materiales a base de Cobalto ó Níquel, desarrollados para soportar altas temperaturas, en condiciones en que las tensiones mecánicas son relativamente altas y en las que se requiere una alta estabilidad superficial [1, 2]. Los componentes de las turbinas están sujetos a condiciones de operación extremas como son lo son ambientes oxidantes y corrosivos a temperaturas elevadas ( $>1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [3]. 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) [18]. El uso de recubrimientos de barreras térmicas (TBC's) ha proporcionado mejoras significativas en la durabilidad y eficiencia en los motores de turbinas de gas. Los TBC's se conforman de diferentes capas, incluyendo: 1) Un recubrimiento cerámico que actúa como capa aislante (TC) de  $\text{ZrO}_2$  con 7% en peso de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (7YSZ), 2) Un óxido crecido térmicamente (TGO), capa de protección contra la oxidación y corrosión, 3) Un recubrimiento metálico de unión (BC) rico en Al el cual promueve la formación del TGO y 4) La superaleación monocristalina base Níquel, como substrato [21].

Los materiales para alta temperatura y en particular las superaleaciones de base Níquel son ampliamente utilizados en la industria aeronáutica (tales como CMSX-4 y RENE N5). Las propiedades mecánicas de muchas superaleaciones de base Ni dependen fuertemente de la precipitación de la fase denominada  $\gamma'$ . Esta fase tiene una estructura ordenada del tipo  $\text{L1}_2$  basada en el  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Los precipitados de la fase  $\gamma'$  están inmersos en una matriz de estructura f.c.c. que es fundamentalmente una solución sólida de Níquel. Un alto o un bajo valor de desajuste de red, es una función que depende de la aplicación.



---

El desajuste de la red afecta la morfología del precipitado. La forma que toma la partícula es aquella que minimiza la superficie y la energía de deformación por un volumen de precipitado. Sin embargo, al ser sometida la superaleación a ciclos térmicos, el desajuste de red incrementa la energía de deformación, por lo que existe una dependencia con la orientación cristalina [1]. Diversos autores realizaron experimentos con ensayos de tensión [75], ensayos de tracción [76], ensayos de termofluencia [77, 78, 79], tensiones por curvatura [80], ultrasonido en volumen [37] y microindentación [81], con el objetivo de corroborar la existencia de anisotropía en la superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4. El fenómeno más importante que ocurre en el desempeño de los TBC's, se relaciona típicamente con la falla en las intercaras BC/TGO/TC durante los ciclos térmicos. Un ejemplo de esto, son los esfuerzos residuales en el recubrimiento de unión causados durante el enfriamiento, facilitando su cedencia (fenómeno conocido como arrugamiento), los cuales combinados con el desacople y crecimiento del TGO, causan el desprendimiento del TC y por lo tanto, la falla del TBC [60].

Los recubrimientos empleados en superaleaciones no suelen ser barreras inertes, ya que reaccionan con oxígeno del ambiente para formar capas de óxidos densos y adherentes, que inhiben la difusión de especies dañinas tales como más oxígeno, nitrógeno y azufre hacia el sustrato. Los recubrimientos deberán, en consecuencia, ser ricos en elementos tales como Aluminio, Cromo o Silicio, que son capaces de formar estos óxidos protectores. Esencialmente, los recubrimientos empleados a altas temperaturas pueden considerarse como reservas de estos elementos (Al, Cr, Si), que en la medida en que hay desprendimientos causados por ciclos térmicos o daños mecánicos, pueden regenerar más capa de óxido protector.

Los recubrimientos de unión más empleados para turbinas son los aluminuros y en el caso particular de las aleaciones de Níquel, pueden presentar dos tipos de estructuras, dependiendo de la temperatura de aplicación [61].

---

Los aluminuros pueden ser modificados agregando otros elementos para aumentar su resistencia a la oxidación y/o a la corrosión. En la industria, se emplean aluminuros modificados con Silicio, Cromo y Platino, principalmente. Los aluminuros de Platino se producen mediante electrodeposición de unos 7-8 mm de Platino antes del proceso de aluminizado que a su vez, se lleva a cabo por cementación o por CVD. El recubrimiento resultante puede ser de dos tipos: con dos fases, de  $PtAl_2 + (Ni, Pt)Al$ , cuando el aluminizado se lleva a cabo a  $700^\circ C$  ó con una sola fase de  $(Ni, Pt)Al$  si el aluminizado se hace por encima de  $900^\circ C$ .

En este trabajo se analizará el estado actual del sistema de recubrimiento  $PtAl_2 + (Ni, Pt)Al / CMSX-4$  tal que permita conocer y comparar las propiedades químicas, mecánicas y microestructurales de las diferentes capas: 1) superaleación CMSX-4 y 2) recubrimiento unión  $PtAl_2 + (Ni, Pt)Al$ ; antes y después de haber sometido al sistema a ciclos de fatiga térmica, así como observar el efecto de anisotropía en los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 con el uso de la técnica de nanoindentación.

# Capítulo 1. Superaleaciones

Las superaleaciones (SA) son materiales que soportan altas temperaturas con excelente resistencia a la degradación mecánica y química cercanas a sus puntos de fusión. Las superaleaciones son empleadas en las secciones más calientes de las turbinas, donde se encuentran las cargas más pesadas y en el lugar de mayor importancia, asegurando la integridad de los componentes fabricados a partir de éstas. De hecho, el desarrollo de las superaleaciones ha estado intrínsecamente ligado a la historia de la perfección de las aeronaves para los cuales han sido diseñadas [1].

## 1.1. Superaleaciones base Níquel

Características de materiales que soportan altas temperaturas:

1. Habilidad para soportar temperaturas de operación cercanas a los puntos de fusión de los materiales.
2. Alta resistencia a la degradación mecánica en grandes períodos de tiempo.
3. Tolerancia a ambientes de operación severos.

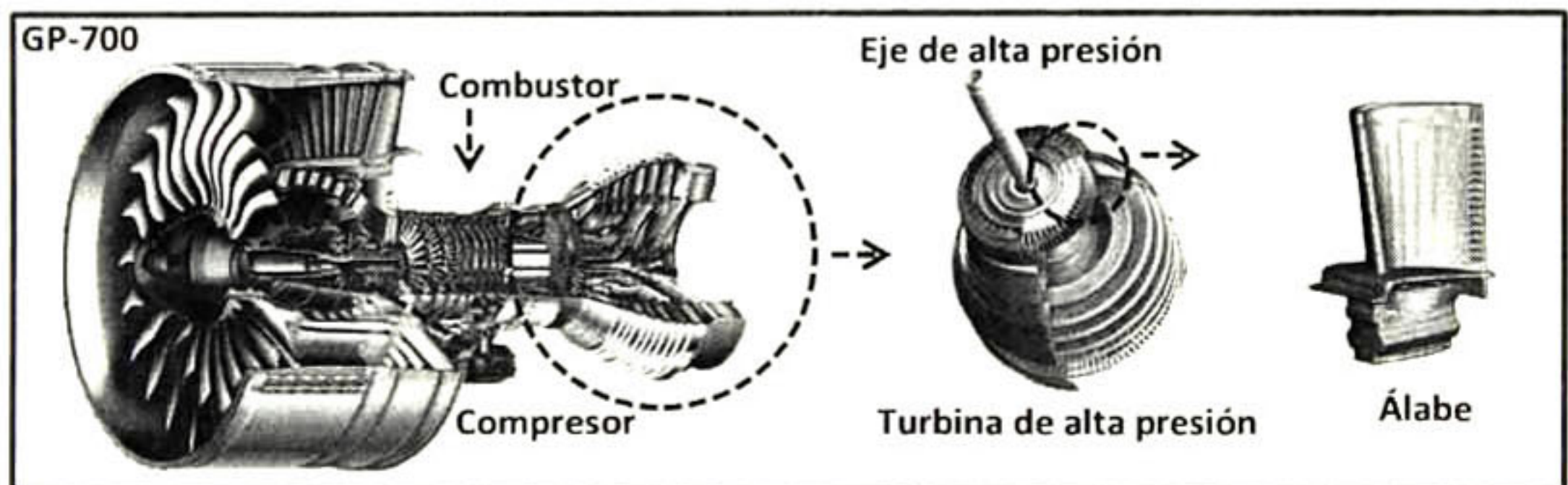


Figura 1.1. Diagrama esquemático de una turbina de gas básica: Turbofan GP-700 (Engine Alliance).

---

Considerando un motor Turbofan, Figura 1.1. El compresor consiste de álabes y discos con el objetivo de incrementar la presión del el aire entrante. El aire comprimido entra al combustor donde es mezclado con gas y es encendido. Los aires calientes se expanden a través de la turbina, con lo cual se extrae el trabajo mecánico requerido para manejar al compresor, esta acción requiere un eje central el cual transmite el torque necesario para que esto pase. Los materiales que son usados exclusivamente en el combustor y la turbina son superaleaciones base Níquel, debido a su alta capacidad de soportar altas temperaturas de trabajo durante largos períodos de tiempo. Hoy en día las superaleaciones monocristalinas han sido muy usadas en los motores de turbina de gas, permitiendo a su vez la eliminación de límites de grano con alto contenido de elementos como Carbono y Boro; existe una mejora en los tratamientos térmicos para reducir la microsegregación y el contenido eutéctico inducido en la fundición. Se incrementa el tiempo de vida ocasionado por fatiga térmica [2]. Numerosos avances en composición química de las superaleaciones han sido desarrollados con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de las mismas, entre los cuales se encuentran las superaleaciones monocristalinas de primera generación tales como PWA1480, RENE N4 y SRR99, con contenidos apreciables de fase  $\gamma'$  con elementos como Al, Ti y Ta, los cuales proporcionan altas durezas.

Aleaciones de segunda generación tales como PWA1484, CMSX-4 y RENE N5 se caracterizan por contener 3% en peso de Re, el cual se puede incrementar hasta un 6% en peso para las superaleaciones de tercera generación tales como la CMSX-10 y RENE N6. La mayoría de las superaleaciones modernas se caracterizan por contener bajas concentraciones de Cr y altas concentraciones de Al y Re. Concentraciones de Ti y Mo se encuentran en niveles moderados. A partir del año 2000 ha emergido la cuarta generación de superaleaciones monocristalinas tales como MC-NG, EPM-102 y TMS-162; las cuales se caracterizan por contener Ru. En la Tabla 1.1. Se enlistan las composiciones químicas (porcentaje en peso) de algunas superaleaciones más comunes.

Aleación	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb	Re	Ru	Hf	C	B	Zr	Ni
PWA1480	10.0	5.0		4.0	5.0	1.5	12.0								Bal
SRR99	8.0	5.0		10.0	5.5	2.2	12.0								Bal
Rene N4	9.0	8.0	2.0	6.0	3.7	4.2	4.0	0.5			-				Bal
CMSX-4	6.5	9.6	0.6	6.4	5.6	1.0	6.5		3.0		0.1				Bal
Rene N5	7.0	8.0	2.0	5.0	6.2	7.0	3.0	0.2							Bal
PWA1484	5.0	10.0	2.0	6.0	5.6		9.0		3.0		0.1				Bal
CMSX-10	2.0	3.0	0.4	5.0	5.7	0.2	8.0		6.0		0.03				Bal
Rene N6	4.2	12.5	1.4	6.0	5.75		7.2		5.4		0.15	0.05	0.004		Bal
MC-NG	4.0		1.0	5.0	6.0	0.5	5.0		4.0	4	0.1				Bal

Tabla 1.1. Composiciones químicas (porcentaje en peso) de algunas superaleaciones [1].

Las aleaciones base Níquel han emergido como las mas convenientes para aplicaciones a alta temperatura. El Níquel muestra una estructura cristalina cúbica centrada en caras (Face Centered Cubic, f.c.c.) que es a la vez resistente y dúctil. Su energía cohesiva se debe a la unión de los electrones “d” Lo que es más, el Níquel es estable en su forma f.c.c. desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión, por lo que no hay transformaciones de fase que causen expansiones y contracciones que pudieran complicar su uso en componentes sometidos a altas temperaturas.

Otros metales de la serie de los elementos de transición que tienen la misma estructura cristalina (el grupo del Platino de la tabla periódica, PGMs), son densos y muy costosos. Los bajos rangos de activación térmica a la fluencia (creep) requieren bajos rangos de difusión. Los rangos de difusión para los metales con estructuras cristalinas f.c.c. como el Níquel son bajos, por lo que presenta estabilidad microestructural a elevadas temperaturas [1].

---

## 1.2. Fases de las superaleaciones base Níquel

La microestructura de una superaleación típica consiste en diferentes fases:

- i) La fase gamma, denotada por  $\gamma$ . Exhibe una estructura cristalina f.c.c. y en la mayoría de los casos forma una fase continua en la matriz donde las demás fases residen. Contiene concentraciones significativas de elementos tales como Co, Cr, Mo, Ru y Re.
- ii) La fase gamma prima, denotada como  $\gamma'$ , se forma como precipitado, en la mayoría de los casos coherente con la matriz  $\gamma$ . Es rica en elementos tales como Al, Ti y Ta.
- iii) Carburos y Boruros. El Carbono presente en concentraciones de 0.2% en peso reacciona con elementos como el Ti, Ta y Hf para formar carburos MC, los cuales residen en los límites de granos de la fase gamma. Son ricos en Cr, Mo y W. El Boro puede combinarse con elementos tales como el Cr y el Mo para formar boruros que residen en los límites de grano [3].

### 1.2.1. Fase gamma prima ( $\gamma'$ )

Los principales elementos que conforman la fase  $\gamma'$  son Ni, Al y Ti. Gama prima ó en el presente contenido  $Ni_3(Al, Ti)$ , es un componentes intermetálico estructural en las superaleaciones. Un componente intermetálico tiene características tanto de metales como de cerámicos, lo que permite una buena unión entre ellos [4]. Las propiedades físicas del  $Ni_3(Al, Ti)$  se muestran en la Tabla 1.2.

Componente	Estructura cristalina	Temp. De fusión (°C)	Densidad (kg m <sup>-3</sup> )
$Ni_3(Al, Ti)$	L12 (FCC)	1140	7500

Tabla 1.2. Propiedades físicas del  $Ni_3(Al, Ti)$ .

---

La estructura cristalina de la fase  $\gamma'$  es  $L1_2$  (Face Centered Cubic, f.c.c.). La celda unitaria consiste de átomos de Níquel en el centro de las caras y átomos de Aluminio en las esquinas del cubo.

Cada átomo de Níquel está rodeado por otros ocho átomos de Níquel y 4 átomos de Aluminio. Cada átomo de Aluminio tiene dos átomos de Níquel como vecinos cercanos [5].

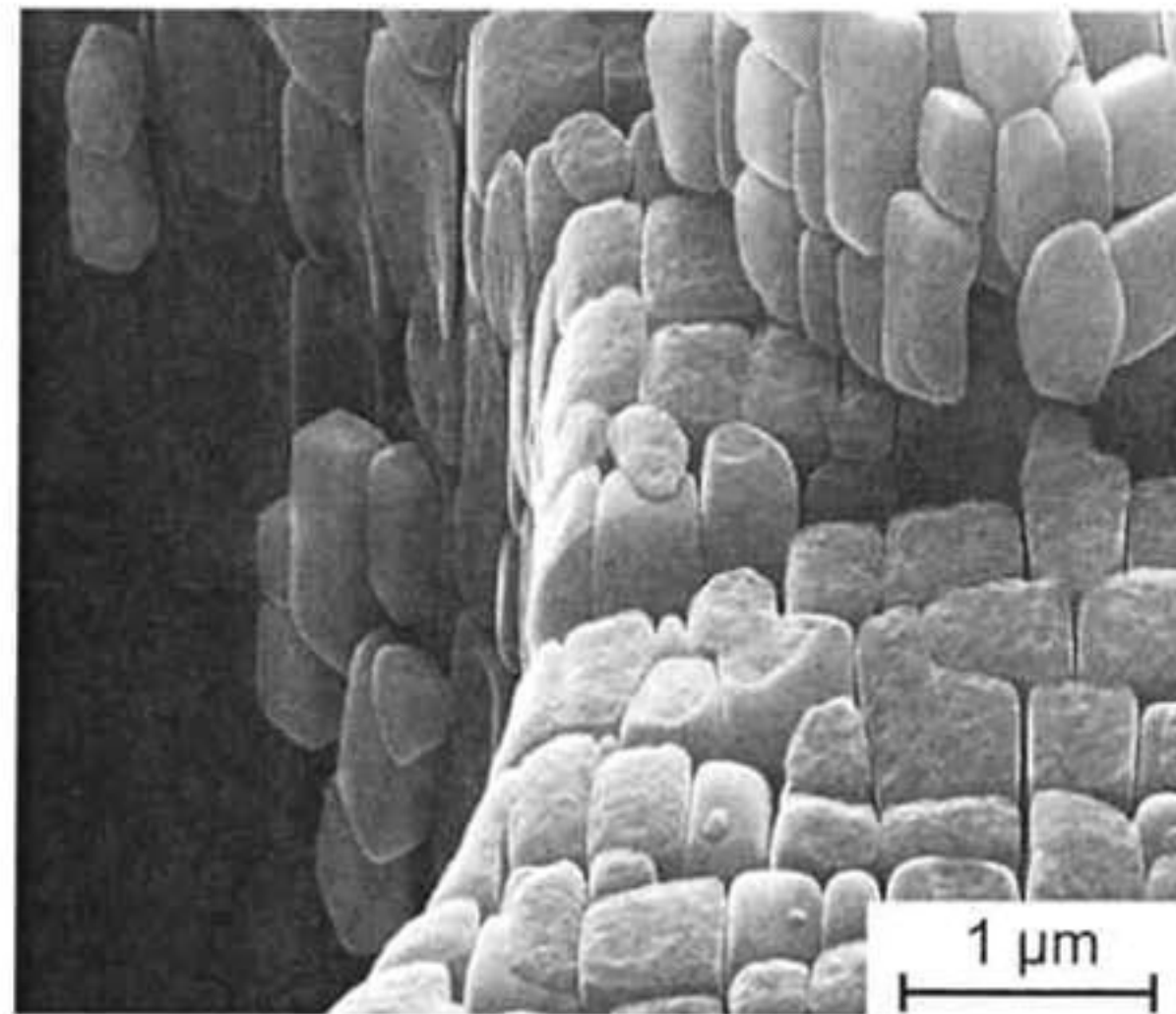


Figura 1.2. Partículas de  $\gamma'$  de una superaleación monocristalina base Níquel.

Los elementos de Ni y el Al poseen la misma estructura cristalina por lo que completan una solubilidad mutua, es de esperarse que el sistema binario Ni-Al exhibe diferentes fases sólidas de la estructura f.c.c., de acuerdo al diagrama de fases de la Figura 1.3. Se sabe que la temperatura de fusión de la fase  $\gamma'$  es  $1375^\circ\text{C}$ , aunque depende de la concentración de impurezas que contiene [8].

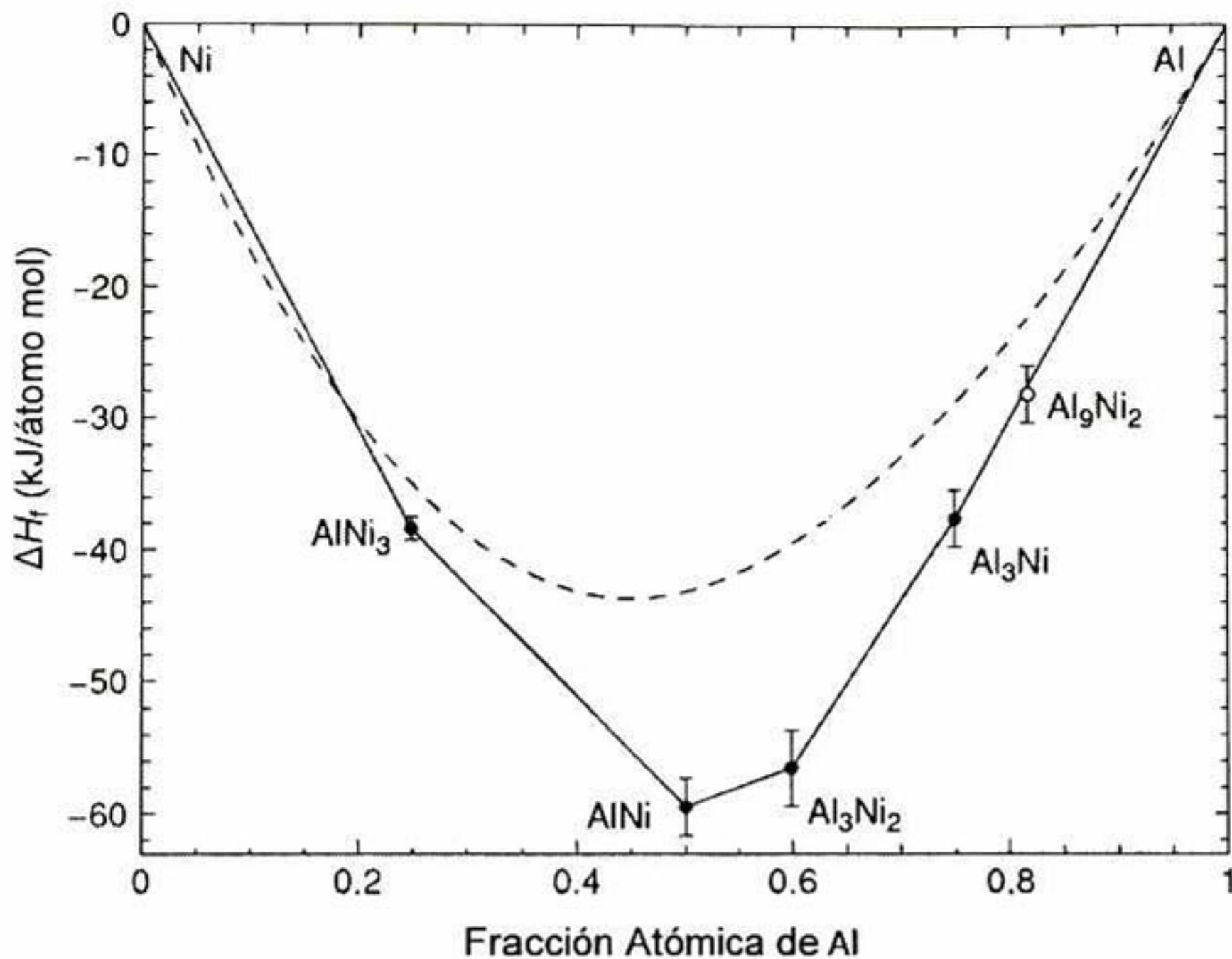


Figura 1.3. Variación de la entalpía de formación,  $\Delta H_f$ , para varios componentes intermetálicos en el sistema binario Ni-Al a 25°C [4]. La línea punteada corresponde a la entalpía de la mezcla de la fase desordenada FCC, con respecto a los constituyentes puros de Ni y Al.

El enlace Ni-Al posee las siguientes características: (i) enlaces covalentes entre los átomos de Ni y Al y (ii) estructuras cristalinas en donde los enlaces Ni-Al son preferidos más que las uniones Al-Al ó Ni-Ni. El enlace Ni-Al presenta un alto arreglo químico, por lo que se dice entonces que sus fases son ordenadas. Las formulas químicas que puede presentar son Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> y Ni<sub>2</sub>Al<sub>9</sub>. Para cada compuesto el valor de entalpía es significativo. El alto valor de entalpía de la fase  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al), se refleja al brindar alta resistencia a las superaleaciones. El parámetro de red,  $a$ , de la fase  $\gamma'$  a temperatura ambiente es 0.3570 nm, equivalente a la distancia Al-Al y es ~1.5% mas grande que el parámetro de red de Ni puro, el cual es 0.3517nm. La distancia de enlace del Ni-Al es  $a/\sqrt{2}$  ó 0.2524nm. La sustitución del Al es favorecida por elementos tales como Ta y Ti, los átomos pequeños como el Co substituyen al Ni [6,7].



---

Las aleaciones binarias de Ni-Al consisten en una microestructura de dos fases  $\gamma/\gamma'$  exhibiendo precipitados de la fase  $\gamma'$  que casi siempre presentan una geometría cúbica [9]. El análisis de estas microestructuras usando microscopio de transmisión de electrones (Transmission Electron Microscopy, TEM) confirma que en la interfaz  $\gamma/\gamma'$  tiene la dirección  $\langle 001 \rangle$  en el plano normal. Tomando en cuenta que el desacople (misfit) entre el parámetro de red de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  no es muy grande, la interfaz  $\gamma/\gamma'$  es coherente y la energía entre las caras se mantiene baja. Los precipitados de  $\gamma'$  siempre se alinean a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ . Las propiedades de las superaleaciones son dependientes de la coherencia que exista entre la interfaz  $\gamma/\gamma'$ . Esto se favorece con valores pequeños desacoples de la red,  $\delta$ , definida de acuerdo a:

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

### 1.3. Defectos de las aleaciones de Níquel

Una aleación de Níquel a pesar de ser un sólido cristalino, posee defectos intrínsecos en su red cristalina. Uno puede distinguir entre: (i) defectos de apilamiento, (ii) defectos de línea tales como dislocaciones y (iii) defectos puntuales como vacancias y anti-sitios. Las propiedades mecánicas tienen una alta dependencia de acuerdo al tipo y concentración de defectos que ocurran en la superaleación.

### 1.4. Diseño de Álabes de Turbinas de Gas

Hoy en día las superaleaciones se producen por fundición a la cera perdida [10]. Una de las ventajas del uso de ésta técnica, es que los límites de granos son eliminados alcanzando mejores propiedades de fluencia (creep).

#### 1.4.1. Solidificación direccional

El proceso de fundición por inmersión o también llamado proceso a la cera perdida [11, 12] involucra a grosso modo los siguientes pasos. Primero se prepara un modelo de cera de la forma de la fundición inyectando cera fundida en un molde metálico (machote). Este modelo previo es rodeado de una gruesa capa de material blando que se solidifica, (regularmente se usa pasta cerámica de  $(ZrSiO_4)$ , alúmina  $(Al_2O_3)$  y sílica  $(SiO_2)$ ), una vez endurecido, se coloca en un horno, que derrite la figura de cera, (la cual sale ésta por unos orificios creados inicialmente), y en su lugar, se inyecta el metal fundido a una temperatura de  $\sim 1550^\circ C$ , que adopta la forma exacta del modelo. Para extraer la pieza final es necesario retirar el molde. La principal ventaja de este procedimiento es la estrecha tolerancia dimensional que podemos conseguir, la cual no puede conseguirse mediante otros procesos. Es un proceso en el que tenemos que controlar numerosas variables, pero obtenemos un acabado superficial excelente. Los límites de granos se remueven completamente [13], esto se logra añadiendo un selector de granos [14] en la base del molde de cera, típicamente en forma de espiral, ver Figura 1.4. Otro método de eliminación de granos es plantar una semilla en la base de la fundición, controlando el proceso, a manera de que la semilla no se funda totalmente. El crecimiento se produce en una orientación consistente debido a la semilla plantada. El crecimiento preferencial de las aleaciones de Ni es en la orientación  $\langle 001 \rangle$ . Por lo tanto las álabes de las turbinas tienen la dirección  $\langle 001 \rangle$  alineadas con el eje de fundición, usualmente  $15^\circ$

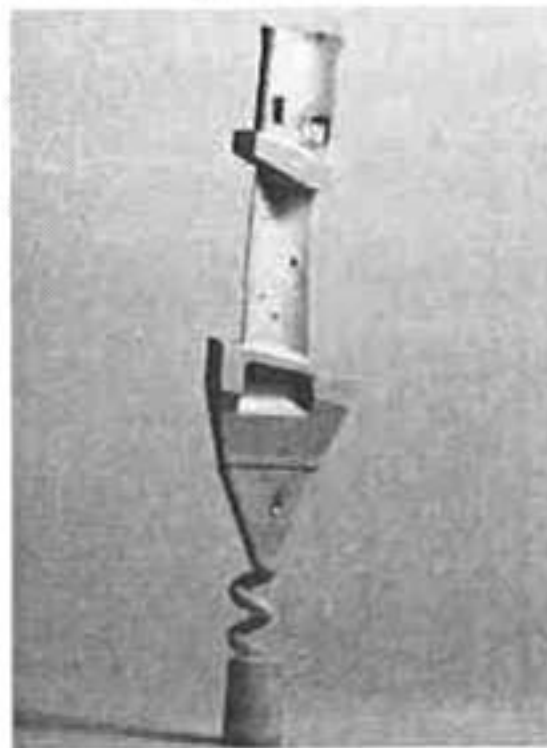


Figura 1.4. Rolls-Royce Trent 800 fundición de turbina de alta presión, después de remover la coraza cerámica.

El hecho de que las propiedades de fluencia (creep) son mejoradas, si estructuras monocristalinas son producidas, implica que los límites de grano son una fuente de deterioro. Esto ha sido demostrado claramente con experimento realizado en la superaleación monocristalina CMSX-4, donde fundiciones con cierto grado de desorientación,  $\theta$ , fueron producidas; permitiendo realizar experimentos de la vida de fluencia de la superaleación. Los resultados se dan en la Figura 1.5. Estos datos indican que para desorientaciones grandes la vida a la fluencia se reduce. Claramente se observa que la dependencia de la fluencia es sensible a  $\theta$  [15].

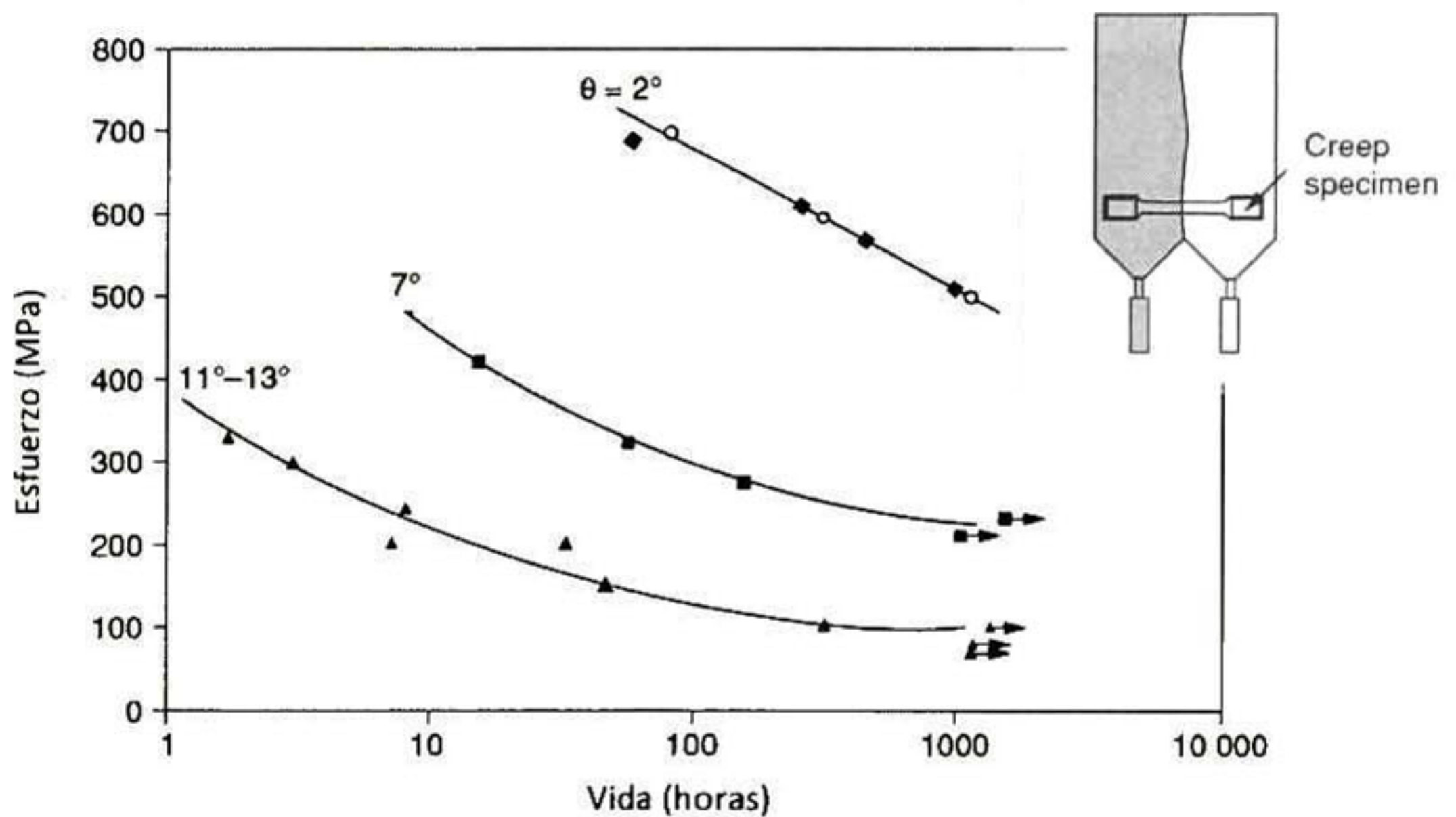


Figura 1.5. Variación de la fluencia (creep) en la superaleación CMSX-4 a 850 °C, medida con muestras de diferentes grados de desorientación,  $\theta$ , inducidos.

---

## 1.4.2. Optimización química en superaleaciones

### 1.4.2.1. Línea de referencia 1

*Proporción de elementos de fase  $\gamma'$  tales como Al, Ti y Ta deben ser altos tal que la fracción de fase  $\gamma'$  formada debe ser  $\sim 70\%$ .*

La deformación debida a la fluencia (creep) a micro-escala se limita a los canales de fase  $\gamma$ , donde yacen los precipitados de fase  $\gamma'$ . Por lo que una fracción reducida de fase  $\gamma$  mejora las propiedades de la superaleación. La microestructura óptima consiste entonces en finas partículas de fase  $\gamma'$  entre finos canales de matriz  $\gamma$  separándolas ver Figura 1.6.

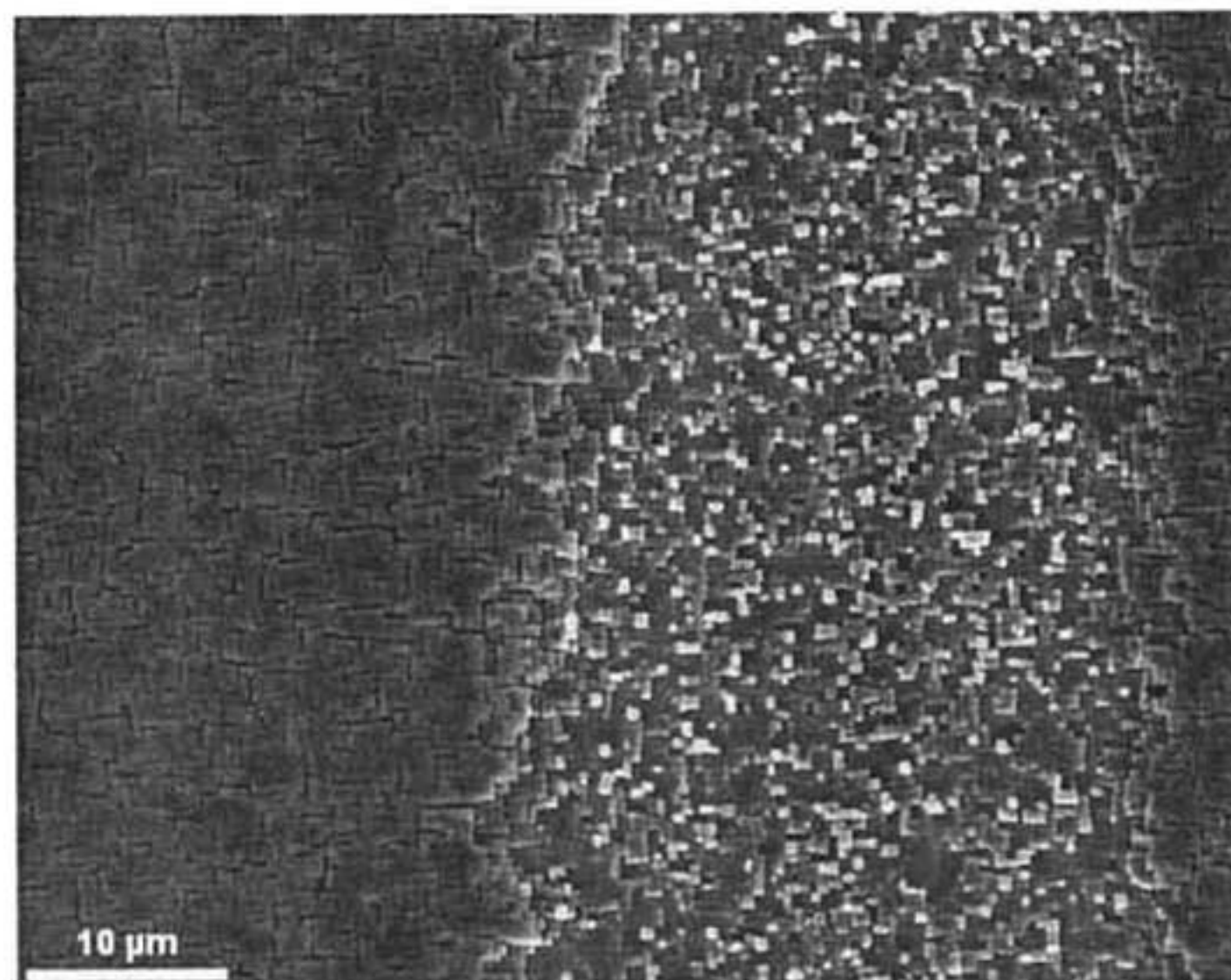


Figura 1.6. Micrografía de barrido de electrones (SEM) de la microestructura de  $\gamma/\gamma'$  de una superaleación monocristalina base Níquel.

El desempeño de la fluencia (creep) no incrementa de manera simultánea como la fracción de  $\gamma'$  incrementa, por lo que una aleación con 70% de  $\gamma'$  actúa mejor que una con 100%  $\gamma'$ . Esto implica un efecto mayor de reforzamiento de la interface  $\gamma/\gamma'$ , que imparte resistencia a la deformación por medio de la fluencia (creep) [16].

### 1.4.2.2. Línea de referencia 2

La composición de la aleación debe elegirse tal que el desacople de red  $\gamma/\gamma'$  sea pequeño; esto disminuye la energía de interfase entre  $\gamma/\gamma'$ , de esta manera fracturas en la fase  $\gamma'$  están prohibidas.

Se ha encontrado que el valor de desacople refleja el efecto de la morfología de los precipitados de fase  $\gamma'$  [17]. Cuando el valor de desacople es pequeño (menor de 0.5%), las partículas de fase  $\gamma'$  son cuboides con esquinas afiladas; característica de una coherencia afilada. Los precipitados se vuelven esféricos con forme el desacople incrementa; entonces la coherencia se pierde, ver la Figura 1.7.

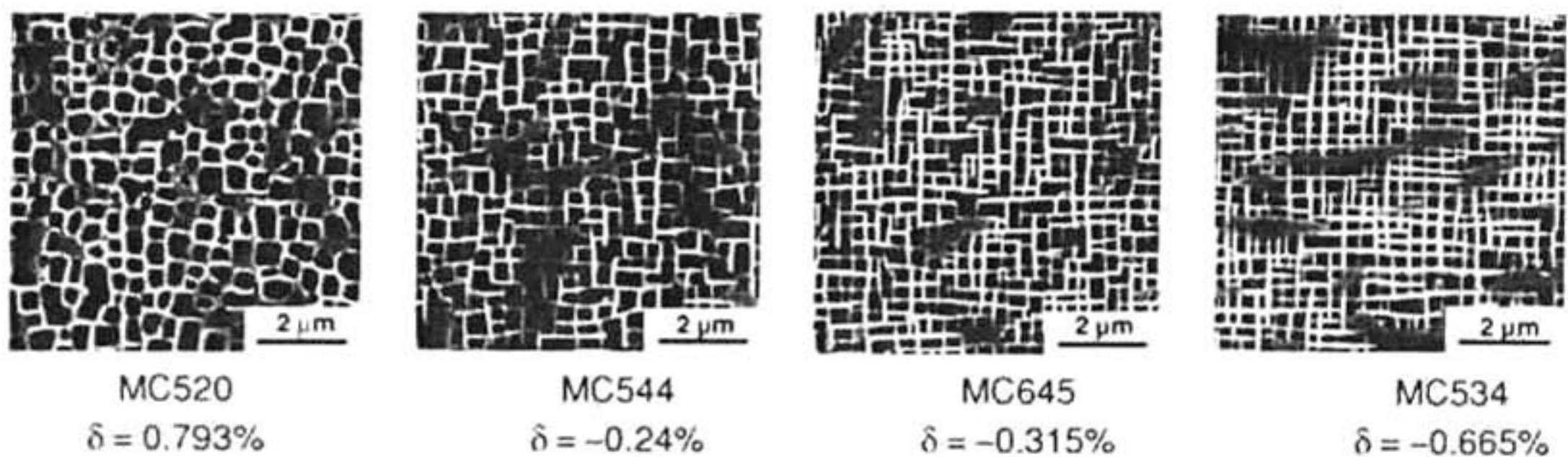


Figura 1.7. La microestructura  $\gamma/\gamma'$  muestra cuatro experimentos de una superaleación base Níquel monocristalina variando la composición química [17]. Note la correlación entre la morfología de fase  $\gamma'$  y los valores estimados de desacople,  $\delta$ .

Superalaciones como: CMSX-4, RENE N5 y RENE N6 tienen valores de desacople en el rango de 0 a 0.4%.

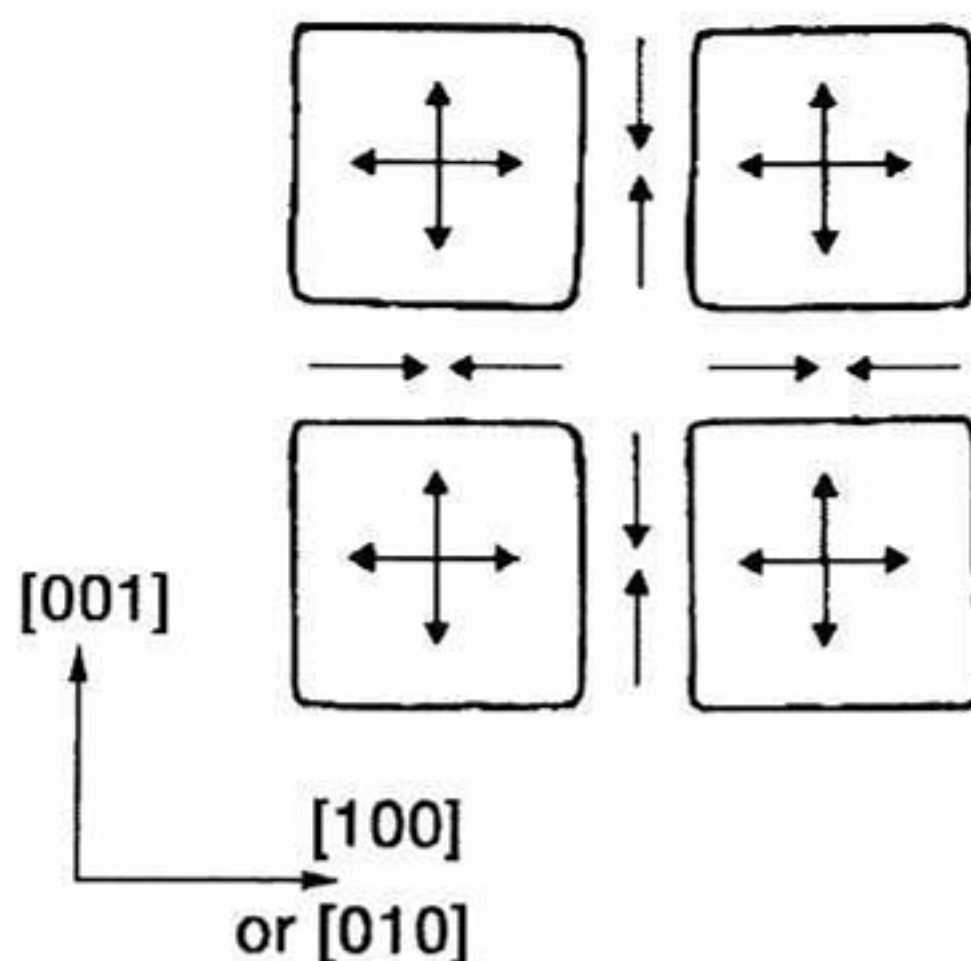


Figura 1.8. La ilustración esquematiza la coherencia de esfuerzos en una superaleación base Níquel cuando el desacople,  $\delta$ , es negativo.

### 1.4.2.3. Línea de referencia 3

*Concentraciones de elementos reforzadores de fluencia (creep), particularmente Re, W, Ta, Mo y Ru deben ser significativas pero no deben estar en exceso ya que promueven la precipitación de fases TCP (Topologically Close-Packed).*

Se ha observado que el reforzamiento a la fluencia (creep) ocurre en el siguiente orden: Co  $\rightarrow$  Cr  $\rightarrow$  Ta  $\rightarrow$  W  $\rightarrow$  Re

Cantidades excesivas de Cr, Mo, W y Re promueven la precipitación de fases de intermetálicos que son ricas en estos elementos. La precipitación de fases TCP implica una pérdida de estabilidad, la cual es perjudicial para el comportamiento de la fluencia.

---

## **1.5. Anisotropía**

En un monocristal, las propiedades físicas y mecánicas siempre difieren con respecto a la orientación. Se puede observar desde nuestros modelos de estructura cristalina que los átomos deben ser capaz de deslizarse unos sobre otros o distorsionarse de forma más sencilla en algunas direcciones que en otras. Cuando las propiedades de los materiales varían con diferentes orientaciones cristalográficas, se dice que el material es anisotrópico. Alternativamente, cuando las propiedades del material son iguales en todas direcciones, se dice que es un material isotrópico.





---

## Capítulo 2. Sistema de Barreras Térmicas (Thermal Barrier Coatings, TBC)

### 2.1. El papel de los recubrimientos

Como cualquier material, las superaleaciones sufren degradación química y mecánica cuando operan a temperaturas muy altas. Evidentemente la temperatura de fusión de una superaleación representa el punto límite de resistencia del material. En el estado del arte, los componentes del combustor y las secciones de la turbina se degradarían muy rápidamente si permanecieran sin protección sobre ellos [18]. Por lo que el papel primario del substrato de la superaleación es soportar el esfuerzo mecánico, además de tener compatibilidad química y mecánica con los recubrimientos que la protegen. Los llamados recubrimientos de difusión continúan siendo las formas más comunes de protección. El Aluminio es a menudo depositado sobre la superficie de las superaleaciones por deposición de vapor químico (Electron Beam Vapor Deposition, EB-PVD), un tratamiento térmico subsecuente promueve la adhesión y su difusión con el substrato de la superaleación, formándose en la superficie la fase  $\beta$ -NiAl [19,24]. Debido a su alta concentración de Aluminio, las superaleaciones recubiertas forman una capa protectora externa de alúmina, mejorando la resistencia a la oxidación.

Se ha demostrado que la electrodeposición de 5 a 10  $\mu\text{m}$  de espesor de Platino antes del proceso de aluminizado mejora la resistencia a la oxidación a altas temperaturas así como la resistencia a la corrosión en caliente [20]. Cuando los tratamientos se realizan de ésta forma, se dice que las superaleaciones están protegidas por recubrimientos de Platino-Aluminio. Los sistemas de barrera térmica (TBC's) son usados ampliamente en los motores de las turbinas [21]. Una capa protectora de cerámico se deposita sobre la superaleación, con baja conductividad térmica, proporcionando aislamiento térmico por lo que disminuye la temperatura del substrato metálico.

Los TBC's modernos son usados ampliamente en los álabes de las turbinas, los inyectores de los álabes y en secciones del combustor, estos recubrimientos cerámicos contienen Circonia y cerca de 7% en peso de Itria, llamada Circonia estabilizada por Itria (YSZ). Desafortunadamente, los TBC's basados en YSZ, son incapaces de prevenir el ingreso de oxígeno debido al rápido transporte de los iones de oxígeno a través del recubrimiento, en consecuencia, la oxidación del sustrato inferior continúa siendo una posibilidad durante operación. Éste hecho, junto con el desacople del coeficiente de expansión térmica del sustrato y del cerámico superficial, causa la formación de esfuerzos durante el ciclo térmico, provocando la falla del TBC durante la operación por desprendimiento. Para eliminar ésta posibilidad, se deposita una capa de unión (Bond Coat, BC) sobre la superaleación antes de la capa cerámica superior (Top Coat, TC) [22, 23]. El término TBC se refiere estrictamente a la combinación de la capa de cerámico (TC) y la capa de unión (BC); la capa de BC necesita ser elegida con el objetivo de asegurar la compatibilidad con el sustrato de la superaleación. Aún con el uso del BC el desprendimiento de la capa cerámica eventualmente ocurrirá después de un prolongado periodo de tiempo.

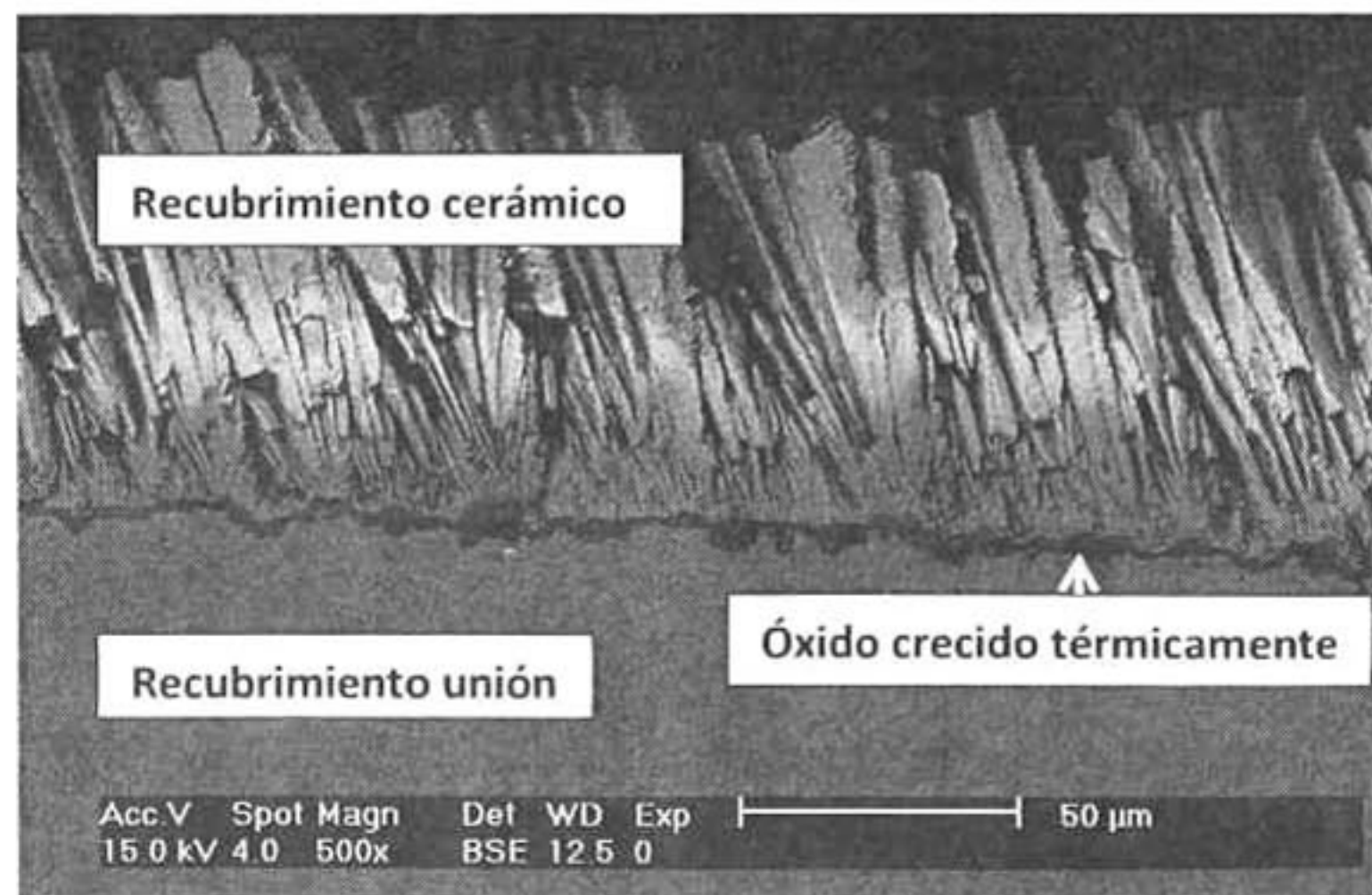


Figura 2.1. Representación del Sistema de Barrera Térmica, TBC. En la parte superior se observa el cerámico protector, seguido de la capa de óxido crecido térmicamente y el recubrimiento de unión.

## 2.2. Materiales requeridos para los TBC's

El diseño de los TBC's con respecto al ambiente en que estos operan imponen ciertas restricciones de los materiales usados para su construcción. En la Tabla 2.1. Se enlistan algunos de los requerimientos de las propiedades del cerámico protector del sistema TBC. Los requerimientos para el BC son muy similares a aquellos recubrimientos metálicos resistentes a la oxidación. En turbinas de gas, la superficie de los TBC's está expuesta a los gases calientes con temperaturas cercanas a los 1650°C, es por eso que el empleo de cerámicos protectores debe tener un alto punto de fusión. Adicionalmente, necesita poseer buena resistencia a la oxidación y un coeficiente de expansión térmica cercano al recubrimiento metálico de unión.

Propiedad	Requerimiento	Razón
Punto de Fusión	Alto	Ambiente de operación a altas temperaturas
Conductividad Térmica	Bajo	Reducción de temperatura inversamente proporcional a conductividad térmica
Coefficiente de Expansión Térmica	Alto	La expansión debe ser cercana a la superaleación o recubrimiento de unión donde es depositado
Fase	Estable	Cambio de fase en ciclo térmico es perjudicial en la estructura
Resistencia a la Oxidación	Alto	Ambiente de operación altamente oxidante
Resistencia a la Corrosión	Moderado/Alto	Ambiente de operación corrosivo
Tolerancia a esfuerzos	Alto	Ambiente de operación impone rangos grandes de esfuerzos

Tabla 2.1. Materiales requeridos para el recubrimiento cerámico del sistema de barreras térmicas (TBC's).

---

### 2.3. Sistema del recubrimiento TBC

Son cuatro elementos, los constituyentes principales de un sistema térmico de protección: (I) el recubrimiento cerámico superior (Top Coat, TC), (II) un recubrimiento de unión, con alto contenido de aluminio (Bond Coat, BC), entre el sustrato metálico y el TC (III) un óxido crecido térmicamente (Thermal Grown Oxide, TGO), predominantemente de alúmina que se forma entre el TC y el BC y (IV) el sustrato de súper-aleación base Ni.

#### 2.3.1. Recubrimiento cerámico

Esta capa provee un recubrimiento térmico y está generalmente compuesto por (YSZ), Circonia ( $ZrO_2$ ) estabilizado por Itria ( $Y_2O_3$ ) [25]. El YSZ posee un conjunto de cualidades que lo hace perfecto para ser el cerámico protector. Tiene el menor coeficiente de conductividad térmica de todos los cerámicos (aproximadamente  $2.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  a  $1000^\circ\text{C}$  para la densidad total del material), debido a su alta concentración de defectos puntuales (vacancias de oxígeno y átomos sustitucionales de soluto), los cuales dispersan los fonones de conducción térmica [26].

El YSZ tiene un coeficiente alto de expansión térmica (aprox.  $11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) lo cual ayuda a aliviar la tensión entre el cerámico y la capa metálica. Con la finalidad de reducir la tensión, pueden ser introducidas en el cerámico características microestructurales como grietas y porosidad, lo que lo hace altamente tolerante a la deformación. El YSZ presenta un módulo de elasticidad de aproximadamente 50 GPa y baja densidad ( $6.4 \times 10^3 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). También tiene una dureza aproximada de 14 GPa, lo cual lo hace resistente a la erosión e impactos de cuerpos extraños, además de que tiene una temperatura de fusión de  $2700^\circ\text{C}$  lo cual lo hace ideal para aplicaciones a altas temperaturas [27].

---

### 2.3.2. Recubrimiento de unión (Bond Coat, BC)

El BC adhiere la capa cerámica a la superaleación, adicionalmente el BC provee protección contra la oxidación y actúa como barrera de difusión contra el movimiento de los átomos del sustrato hacia el medio ambiente.

Los tres tipos de BC más usados son: los aluminuros, aluminuros de Níquel modificados con Platino y los MCrAlY's. Para los recubrimientos unión de Aluminio/ aluminuros, la composición final y estructura del recubrimiento depende de la composición del sustrato. Los aluminuros tienen eficiencia de ductilidad por debajo de los 750°C y exhiben un límite debido a la resistencia a la fatiga térmica. Los aluminuros de platino son muy similares a los recubrimientos anteriores excepto por la capa de platino (5-10  $\mu\text{m}$ ) depositada sobre la superaleación. El Platino se cree que ayuda a la adhesión y contribuye a mejorar la corrosión en caliente. El costo del platinizado se justifica por el incremento de la vida útil. Los MCrAlY's (Donde M=Ni, Co ó ambos), pertenecen a la última generación de recubrimientos de unión. El Cromo provee resistencia a la oxidación y corrosión. El Aluminio controla los mecanismos de oxidación, limitando el crecimiento de óxidos. El Itrio mejora la adherencia del óxido al sustrato. Adiciones de Renio y Tántalo incrementan la resistencia a la oxidación.

Los recubrimientos de aluminio son propensos a la degradación microestructural durante el servicio. En términos generales, dos distintos métodos surgen. El primero de ellos involucra la interdifusión del recubrimiento de aluminuro (que inicialmente es rico en la fase  $\beta\text{-NiAl}$ ), con la superaleación. En particular, la concentración de Aluminio se reduce con el tiempo, tal que la fase  $\gamma'$  se favorece a expensas de  $\beta$ , que por sí sola se vuelve más susceptible a la transformación martensítica de  $\beta'$  [28]. El segundo modo de degradación se debe a la formación de alumina por el proceso de oxidación. Los dos modos de degradación causan desprendimiento de Al del recubrimiento por lo que su vida de trabajo disminuye. Recientemente, se ha puesto mucha atención a la rugosidad de la superficie de los BC de Aluminio durante los ciclos térmicos, primeramente, debido a su influencia a la vida del TBC [29]. El efecto ocurre predominantemente durante el ciclo de oxidación, el cual es menos pronunciado después de la oxidación térmica [30].

---

Este efecto ha sido también llamado “arrugamiento” (rumpling), el cual ocurre por el crecimiento de esfuerzos en el óxido crecido térmicamente (TGO), en combinación con el desacople de expansión térmica entre óxido/ metal [31, 32].

La transformación de esfuerzos asociados con la reacción martensítica de la fase  $\beta$  se ha sugerido que tienen cierta influencia [33]. Sin embargo, experimentos recientes han eliminado algunas de las posibles razones para el efecto de arrugamiento; se ha encontrado que persiste aun cuando el ciclo térmico se ha llevado a cabo en vacío [34, 35]. Estas observaciones implican que ni la reacción martensítica ni el crecimiento de alumina son las responsables del efecto de arrugamiento, aunque probablemente influyen.

### **2.3.3. Capa crecida térmicamente (Thermal Grown Oxide, TGO)**

El TGO es un producto de reacción que se forma por la oxidación selectiva a altas temperaturas del Oxígeno con el Aluminio. El TGO, que se compone de la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy expansivo llega a alcanzar espesores hasta de 5- 7  $\mu$ m en la interfase del TC y el BC, por lo cual se considera la causa principal de falla del recubrimiento cerámico por pérdida de adhesión, dado que deja expuesto el substrato metálico a los gases de combustión.

---

## Capítulo 3. Equipos y Técnicas de Caracterización

### 3.1. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

A continuación se describen algunas de las señales más utilizadas en la microscopía electrónica:

- **Electrones Retrodispersados:** Se producen cuando los electrones incidentes que chocan con los núcleos o con los electrones de los átomos de la muestra, rebotan y escapan de ella (colisiones elásticas). Este tipo de señal es utilizada en el SEM para generar imágenes en función de los elementos en la muestra, los elementos pesados se verán más claros que los elementos ligeros.
- **Electrones Secundarios:** Son los electrones más utilizados en SEM de barrido para producir imágenes de topografía de la superficie de la muestra. Son generados cuando alguno de los electrones incidentes o retrodispersados colisionan con un átomo de la muestra (colisión inelástica). Dicha colisión ioniza al átomo y emite un electrón.

---

### **3.1.1. Difracción de electrones retrodispersados (Electron Backscattering Diffraction, EBSD)**

La técnica de difracción de electrones retrodispersados produce patrones EBSPs (Electron Backscatter Patterns) los cuales consisten en bandas, unidas por dos bordes. Cada borde es geoméricamente atribuido a los electrones que han sido difractados de un plano de átomos particular dentro de la muestra. Los EBSPs son también conocidos como patrones de Kikuchi. La técnica por sí sola tiene una variedad de nombres tales como Difracción de electrones retrodispersados (EBSD), Difracción retrodispersada de Kikuchi (Backscatter Kikuchi Diffraction, BKD) y Difracción de electrones retrodispersados de Kikuchi (Backscatter Electron Kikuchi Diffraction, BEKD).

#### **3.1.1.1. Formación de patrones**

El método exacto de formación de patrones no está bien comprendido, sin embargo el factor de cálculo de la estructura permite que intensidades relativas puedan ser calculadas.

La formación de EBSP se describe de la siguiente forma:

- a) Los electrones golpean la muestra, dispersándose inelásticamente en el patrón de origen (Pattern Source Point, PSP), perdiendo ~1% de su energía produciendo una ampliación de línea.
- b) Los eventos de dispersión generan un trayecto electrónico en todas las direcciones posibles dentro de un pequeño volumen, el cual es el punto de origen.
- c) Los electrones que satisfagan la difracción de Bragg para un plano particular son conducidas de manera diferente al resto de los electrones. Produciendo un cambio de intensidad.
- d) Para cada plano cristalográfico, estos electrones forman dos conos (con ángulos de  $90^\circ$ , ángulo de Bragg) que se cruzan en el plano de la imagen (pantalla de Fosforo) como una hipérbola. Estas son las líneas de Kikuchi las cuales aparecen casi en línea recta.



En la Figura 3.1. Tres planos de la familia  $\{220\}$  son representados proyectándose en la pantalla de Fosforo como pares de conos casi planos (solo una parte de cada cono se muestra). Los conos se cruzan como una hipérbola y definen los bordes de las bandas de Kikuchi [40].

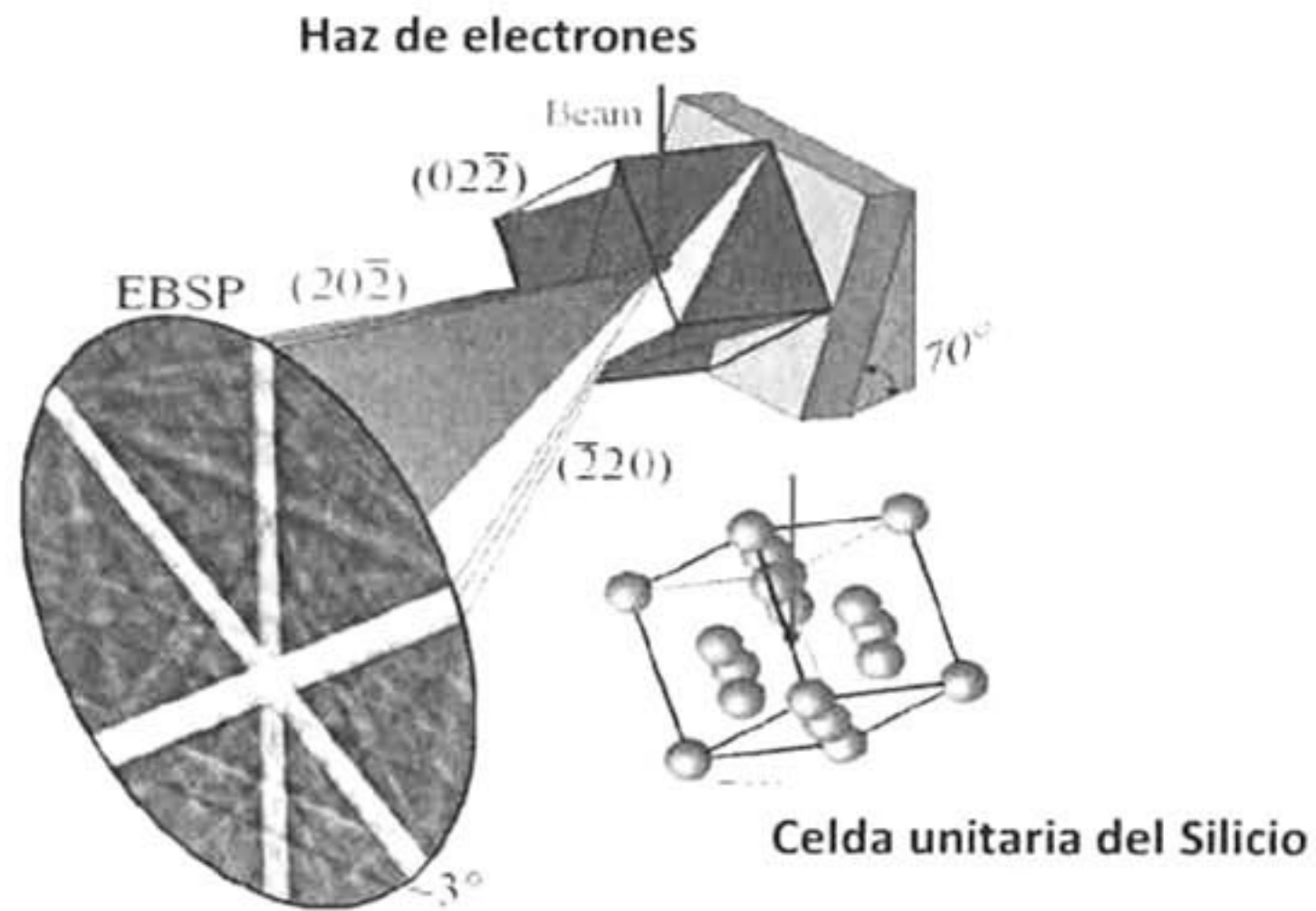


Figura 3.1. Representación de las Bandas de Kikuchi.

### 3.1.1.2. Producción de un EBSD

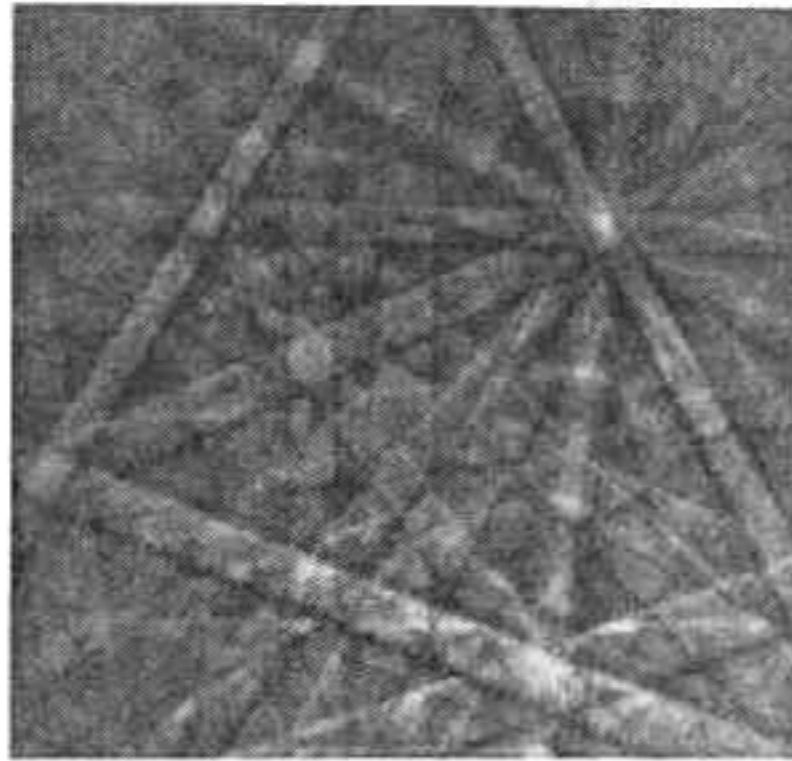


Figura 3.2. Patrón de líneas de Kikuchi.

Debido a que el EBSP se origina de una delgada capa ( $\sim 50\text{nm}$ ), la superficie de la muestra necesita estar bien preparada libre de algún daño. Para producir una señal óptima de EBSP, la muestra debe estar inclinada, usualmente a  $70^\circ$  de la horizontal. Los electrones difractados son observados en un detector especial de EBSP que se une al SEM. Éste consiste en una pantalla de Fosforo y una cámara con poca luz ( $\sim 10^{-4}$  lux). La cámara es conectada a una computadora la cual captura las imágenes [41].

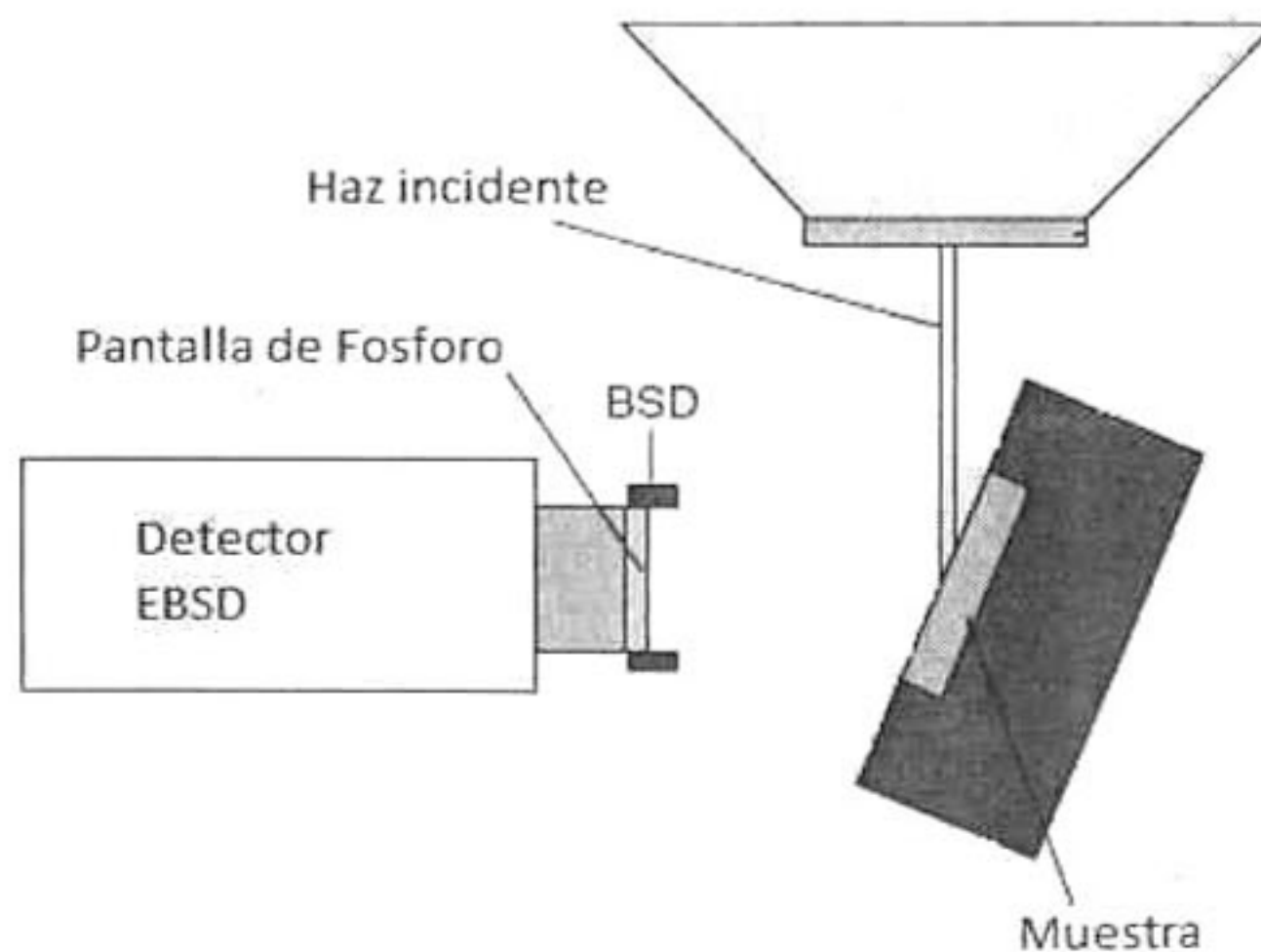


Figura 3.3. Representación de captura de imágenes de patrones de Kikuchi.

---

### 3.2. Nanoindentación

El objetivo en la mayoría de las pruebas de nanoindentación es obtener el módulo elástico y la dureza del material que se está analizando a partir de la medición de las curvas carga-desplazamiento. Una prueba convencional de indentación de dureza involucra la medición del tamaño de la impresión residual plástica en la muestra como función de la carga del indentador. Esto nos da una medida del área de contacto para una dada carga del indentador. En un ensayo de nanoindentación, el tamaño de la impresión residual es muy pequeño (del orden de micras), por lo que es muy difícil obtener una medida directa empleando técnicas ópticas. En nanoindentación, la profundidad de penetración debajo de la superficie de la muestra es medida de acuerdo a la aplicación de carga al indentador. La geometría conocida del indentador nos permite determinar el área de contacto. Es posible obtener a partir de la rigidez (Stiffness) el módulo elástico de la muestra, esto es, el rango de cambio entre la carga y la profundidad de la indentación. El sistema Hysitron UBI 1 es un sistema cuantitativo de nanoindentación y tiene la habilidad de tomar imágenes antes y después de la indentación. No utiliza la retroalimentación del piezo o el cantiléver de un microscopio de fuerza atómica para llevar a cabo sus pruebas.

El Triboscope tiene tres partes principales: el transductor, el controlador del transductor y un sistema de adquisición de datos separados. El programa del microscopio es utilizado para interpretar la señal de voltaje del transductor y los piezos del microscopio los cuales permiten un control del desplazamiento cuando se toman las imágenes. El transductor mantiene la punta del indentador, la cual actúa como una sonda para la toma de imágenes. El sistema tiene una resolución en la profundidad de 0.2nm y puede aplicar cargas de indentación tan grandes como 13.0mN con una resolución de 0.1 nN [42].

### 3.2.1. Tipo de indentadores

El ensayo de dureza por nanoindentación se realiza generalmente con indentadores de punta esférica o piramidal.

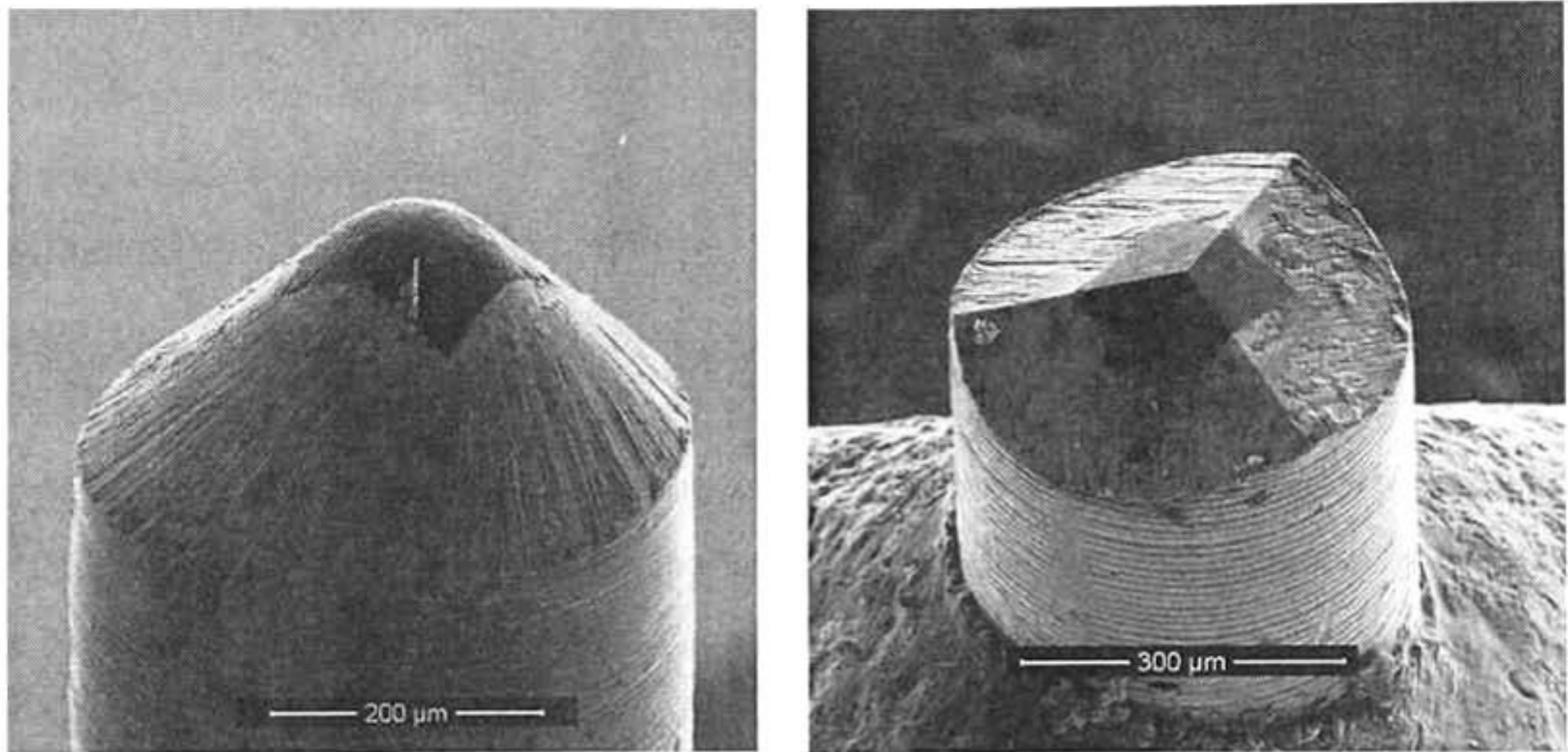


Figura 3.4. Imágenes de SEM de la punta Cónica y Berkovich, respectivamente; indentadores usados en la prueba de nanoindentación.

#### 3.2.1.1. Indentador Esférico

Considerando el contacto de una esfera con radio  $R'$  con un módulo elástico  $E'$  y un radio de Poisson  $\nu'$  con la superficie de una muestra de radio  $R_s$  con constantes de elasticidad  $E$  y radio de Poisson  $\nu$ , sin carga aplicada y con el indentador solo tocando la muestra, la distancia  $h$ , entre un punto de la periferia del indentador y la superficie de la muestra tiene una función de distancia radial,  $r$ , dada por:

$$h = \frac{r^2}{2R} \quad \text{Ec. 3.1.}$$

Donde  $R$  es la curvatura relativa del indentador y de la muestra, dada por:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R'} + \frac{1}{R_s} \quad \text{Ec. 3.2.}$$

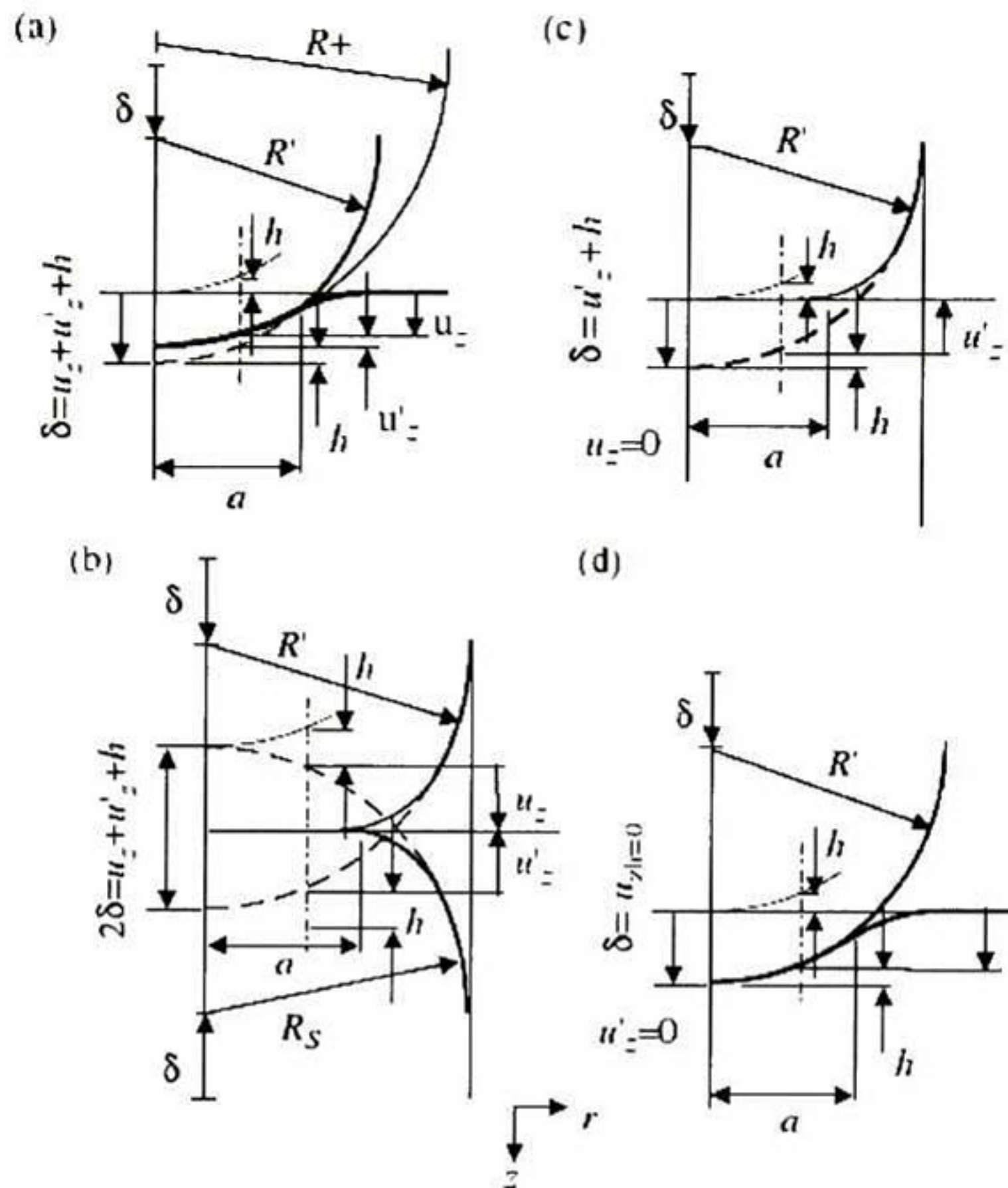


Figura 3.5. Contacto entre dos sólidos elásticos. (a) Indentador esférico no-rígido y muestra plana no-rígida; (b) Dos esferas no-rígidas idénticas; (c) Indentador esférico no-rígido y muestra plana rígida; (d) Indentador esférico rígido y muestra plana no-rígida [4].

En la Figura 3.5. La imagen (a), la carga es aplicada al indentador en contacto con una superficie plana tal que el punto en el que la carga es aplicada se mueve una distancia vertical  $\delta$ . Esta distancia es llamada "desplazamiento en punto de carga" y es medida con respecto a un punto distante en la muestra, se puede considerar la distancia como una aproximación mutua entre la muestra y el indentador.

En general la superficie del indentador y de la muestra experimenta deformación. Esta deformación se muestra en la Figura 3.5. Denotada por  $u'_z$  y  $u_z$  en un punto arbitrario dentro del círculo de contacto para el indentador y la muestra respectivamente.

El desplazamiento de punto de carga es dado por:

$$\delta = u'_z + u_z + h \quad \text{Ec. 3.3.}$$

Para el caso específico de contacto entre un indentador esférico y una superficie plana donde los dos materiales tienen las mismas propiedades elásticas y el radio de curvatura de contacto de la superficie es dos veces el radio del indentador, distancia de acercamiento mutuo  $\delta$  entre dos puntos distantes dentro del indentador y de la muestra es dado por:

$$\delta^3 = \left[ \frac{3}{4E^*} \right]^2 \frac{P^2}{R} \quad \text{Ec. 3.4.}$$

Donde  $E^*$  está dado por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu'^2)}{E'} \quad \text{Ec. 3.5.}$$

Substituyendo las ecuaciones anteriores tenemos:

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad \text{Ec. 3.7.}$$

### 3.2.1.2. Indentador Cónico

Para un indentador cónico tenemos [44]:

$$P = \frac{\pi}{2} a^2 E^* \cot \alpha \quad \text{Ec. 3.9.} \quad \text{Y} \quad u_z = \left( \frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) a \cot \alpha \quad r \leq a \quad \text{Ec. 3.10.}$$

Donde  $\alpha$  es el semi-ángulo cónico, ver Figura 3.5. Sustituyendo la ecuación anterior con  $r=0$  en la primera ecuación, obtenemos:

$$P = \tan \alpha \frac{2E^*}{\pi} u_{z,r=0}^2 \quad \text{Ec. 3.11.}$$

Donde  $u_{z,r=0}^2$  es la profundidad de penetración del vértice del indentador debajo de la superficie de la muestra. Note que debido a que la geometría similar de contacto, la presión de contacto media es constante e independiente de la carga.

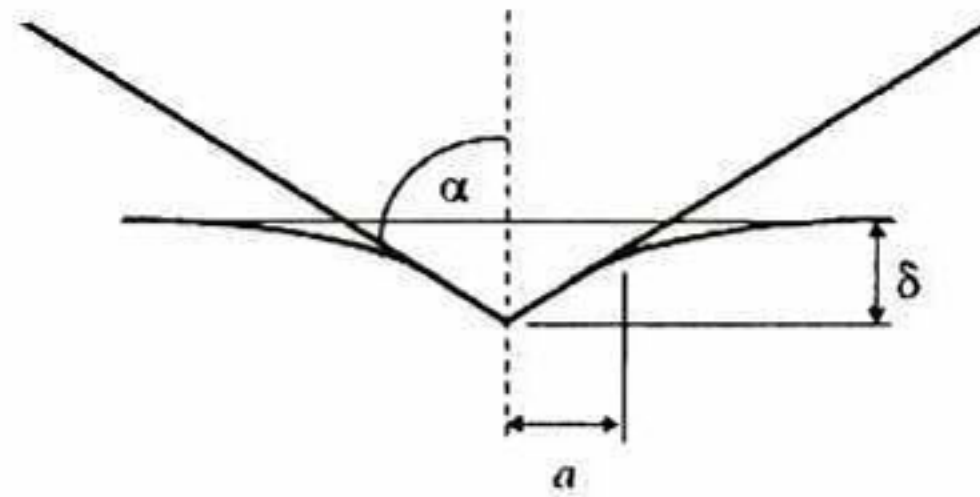


Figura 3.6. Geometría de contacto de un indentador cónico

### 3.2.1.3. Indentador Berkovich

El indentador Berkovich, es generalmente usado en escalas pequeñas en nanoindentación. Los bordes de la pirámide se construyen más fácilmente para encontrarse en un solo punto. El ángulo de la cara de un indentador Berkovich normalmente usado para la prueba de nanoindentación es de  $65.27^\circ$ , que dan la misma área proyectada al radio de profundidad que un indentador Vickers. El radio de la punta para un indentador Berkovich típico se encuentra en el orden de los 50 a 100 nm. Estos valores normalmente incrementan a 200nm con el uso [45].

El contacto de presión media se determina usualmente a partir de la medida de la profundidad plástica de penetración,  $h_p$ , tal que el área proyectada de contacto está dada por:

$$A = 3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 \theta \quad \text{Ec. 3.12.}$$

Donde  $\theta = 65.27^\circ$ ; por lo que la presión de contacto media o dureza es:

$$H = \frac{P}{24.5h_p^2} \quad \text{Ec. 3.13.}$$

---

### 3.2.2. Dureza y Módulo de Elasticidad

Recordando, la dureza  $H$ , es la presión crítica necesaria para superar el límite elástico en compresión de un material e inducirle deformación plástica permanente. La dureza es una medida de la resistencia que presenta un material a la deformación permanente. El módulo de elasticidad  $E$ , es la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación plástica. El módulo de elasticidad es una medida de la resistencia que presenta un material a deformarse plásticamente.

Una particular definición de la cantidad de dureza (presión de contacto media), se encuentra dividiendo la carga por el área de contacto proyectada. La presión de contacto media, cuando se determina bajo las condiciones de zona plástica, se define usualmente como "indentación de dureza". En nanoindentación el desplazamiento de indentador es medido y la estimación del tamaño del área de contacto se estima a partir de la profundidad de penetración con una geometría conocida del indentador.

En el control de la profundidad de indentación, el módulo elástico de la muestra puede determinarse de la pendiente de la descarga de la curva carga-desplazamiento. El módulo medido de ésta forma, es formalmente llamado "módulo de indentación", también llamado "módulo elástico" o "módulo de Young" [46].

### 3.2.3. Efecto de la huella de indentación (Indentation Size Effect, ISE)

La dureza varía con el tamaño de la indentación, este fenómeno es conocido como efecto de tamaño de indentación que a menudo es causado por la variación del comportamiento de deformación, por la condición de la superficie, y por la microestructura de los materiales. En general, la dureza puede definirse como una medida de la resistencia de los materiales a la deformación permanente o daño.

Los ensayos de dureza, en general, se clasifican en tres categorías principales: indentación estática, rayado, y rebote. Entre estos tres ensayos de dureza, el ensayo de indentación estática es el método más usado y mejor establecido.



---

La indentación estática normalmente se realiza forzando un indentador con cierta geometría en una superficie bien pulida de los materiales. La geometría del indentador puede ser esférica (Brinell), cónica (Ludwik), piramidal (Vickers, Knoop, Berkovich), y cúbica. La dureza de indentación de materiales se calcula dividiendo la carga de indentación entre el área de la superficie real o la proyección del área de contacto de la impresión.

### 3.3. Métodos de análisis del módulo de elasticidad y dureza

#### 3.3.1. Método de Oliver y Pharr

Un método ampliamente aceptado para calcular la dureza y el módulo elástico es el propuesto por Oliver y Pharr [47]. Éste método presenta una técnica de análisis que tiene en cuenta la forma no lineal de la curva de descarga que se obtiene en la mayoría de las indentaciones y provee un procedimiento físicamente justificable para determinar la profundidad de indentación plástica alcanzada.

La Figura 3.7. Muestra una sección transversal de una indentación para un material elasto-plástico e indica los parámetros usados en el análisis. Durante la carga, la profundidad de penetración total  $h$  se puede expresar como:

$$h = h_c + h_s \quad \text{Ec. 3.14.}$$

Donde  $h_c$  es la profundidad de contacto real y  $h_s$  es el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto. En el punto final del proceso de carga, la penetración total es  $h_{max}$ , y el radio del círculo de contacto es  $a$ . El área de contacto real a la carga máxima  $A_c$  queda determinada por la geometría del indentador y la profundidad de contacto real,  $h_c$ . La geometría del indentador es descrita por la función de área del diamante que relaciona su área de sección transversal con la distancia de la punta. Durante la descarga, la deformación elástica establecida alrededor del contacto real se recupera y en el punto final del proceso de descarga, la penetración del indentador es  $h_f$ , cuando el indentador es completamente retirado, la profundidad de la impresión residual de la muestra es  $h_f$ .

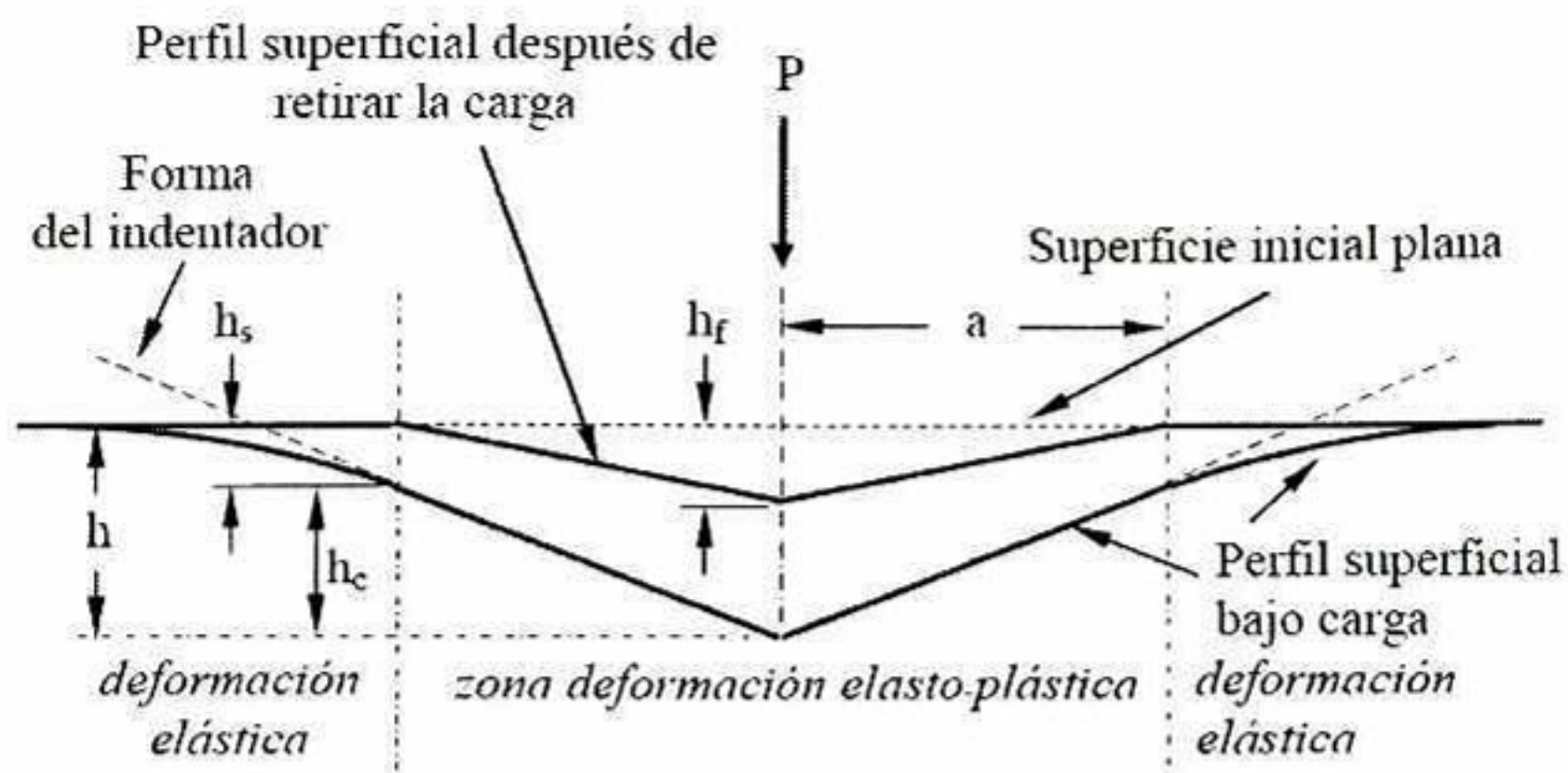


Figura 3.7. Representación esquemática de la sección transversal de una indentación mostrando las variables usadas en el análisis según el método Oliver y Pharr.

Los parámetros experimentales necesarios para determinar la dureza y el módulo de elasticidad son mostrados sobre las curvas de carga-descarga de un material elasto-plástico en la Figura 3.8. A partir de las curvas de carga y descarga medidas por el equipo se obtiene la  $P_{max}$  (la penetración total a carga máxima),  $h_{max}$  y la rigidez de contacto al inicio de la descarga  $S_{max}$  (pendiente de descarga en el  $h_{max}$ ).

Para determinar la profundidad de contacto real  $h_c$ , es necesario conocer, por separado, la penetración total  $h$  medida experimentalmente y el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto  $h_s$ , que se puede expresar como [47]:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad \text{Ec. 3.15.}$$

Donde  $S$  es la pendiente  $S=dP/dh$  al inicio de la descarga y  $\varepsilon$  es una constante que depende de la geometría del indentador, en la que  $\varepsilon=1$  para un indentador plano,  $\varepsilon=0.72$  para un indentador cónico y  $\varepsilon=0.75$  para un indentador paraboloidal.

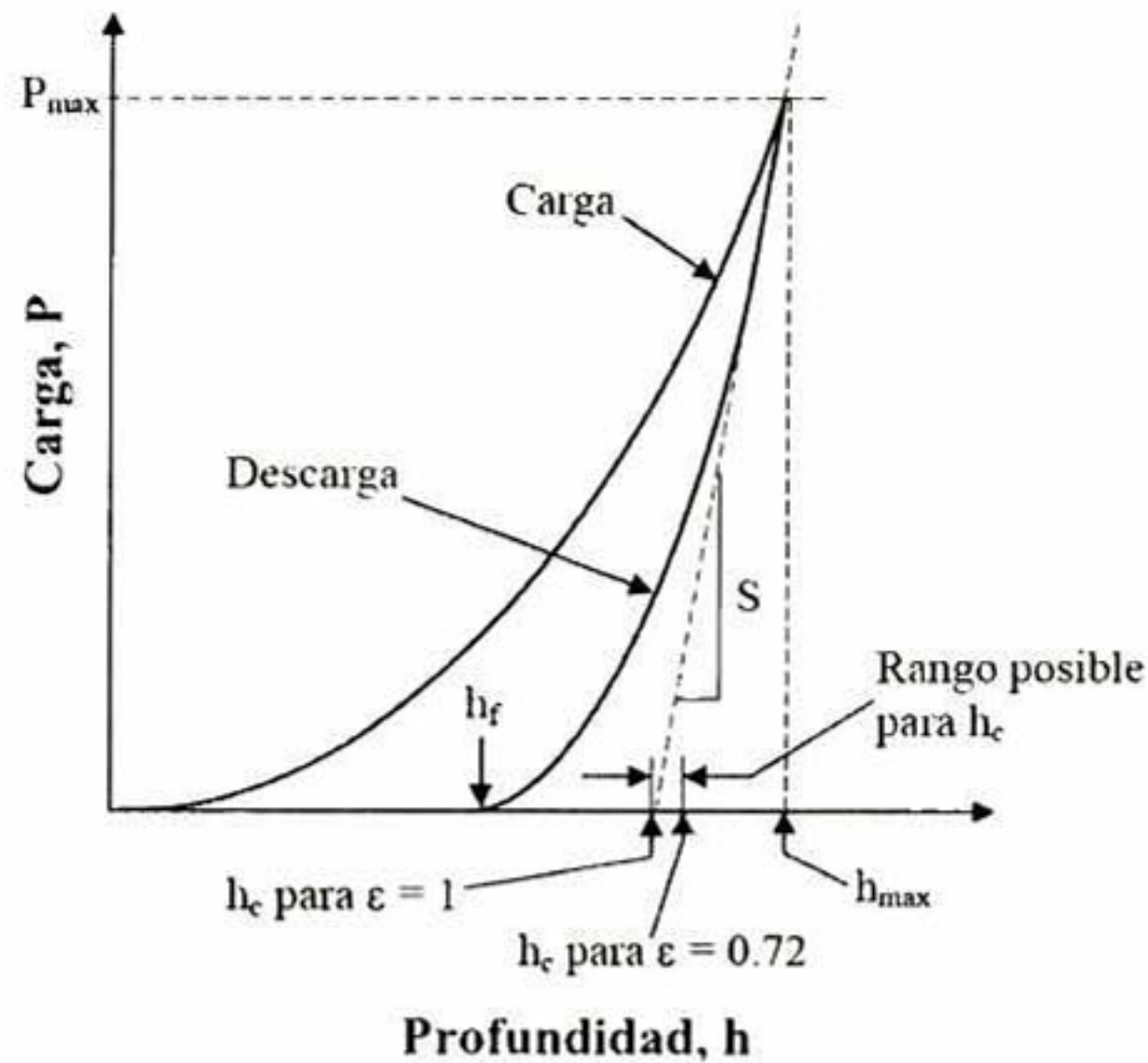


Figura 3.8. Ilustración de los datos de carga vs. profundidad de indentación mostrando cantidades usadas en el análisis de Oliver y Pharr, también como una interpretación gráfica de la profundidad de contacto.

Una vez obtenidas  $h_s$  y  $h_{max}$  su diferencia nos da la profundidad de contacto  $h_c$ , e introduciendo esta cantidad en la función de área (determinada experimentalmente para cada indentador) se obtiene el área de contacto a carga máxima  $A_c$  y con ella ya se pueden calcular el módulo reducido  $E^*$  y la dureza  $H$  con las expresiones:

$$\text{Ec. 3.16.} \quad E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}}, \quad H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad \text{Ec. 3.17.}$$

Donde  $\beta$  tiene en cuenta las variaciones en rigidez causadas en la indentación por el hecho que un indentador piramidal, como el el Berkovich, no tiene una simetría perfecta axial que tiene un indentador cónico, sin embargo el valor de  $\beta$  es muy cercano a 1.

---

Estas expresiones son válidas para varias geometrías de indentadores tales como esféricos y cónicos. El módulo elástico es obtenido del módulo elástico reducido o efectivo (combinado con el módulo elástico del indentador  $E_i$  y el módulo elástico de la muestra  $E$ ):

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Ec. 3.5.}$$

Donde  $\nu_i$  y  $\nu$  son los coeficientes de Poisson del indentador y de la muestra, respectivamente. Las curvas de descarga experimentales presentan curvatura y que siguen una función potencial:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad \text{Ec. 3.18.}$$

La profundidad de recuperación elástica total de la muestra, al final de la descarga, se puede modelar de acuerdo a las distintas formas de indentador [45] y de acuerdo a la deformación del material, ya que puede sufrir fluencia lateral "pile-up"

### 3.3.2. Modelo de Hertz

El modelo de Hertz [48] se expresa de la siguiente forma:

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h^{3/2} \quad \text{Ec. 3.19.}$$

Donde  $h$  es la profundidad de penetración causada por la carga de indentación  $P$ ,  $R$  es el radio del indentador y  $E^*$  es el módulo reducido de Young. Sin embargo, la muestra pocas veces se comporta de manera puramente elástica bajo la influencia de altos esfuerzos localizados debajo del indentador. En el segmento de carga de la muestra, típicamente experimenta niveles importantes de esfuerzos inelásticos además de los esfuerzos elásticos. Lo que es más el segmento inicial de carga elástica no se identifica claramente en la medición de curvas carga-desplazamiento obtenidas de las muestras [49, 50, 51].

---

En el modelo de Hertz [52] tenemos que:

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{Ac}} \quad \text{Ec. 3.20.}$$

Donde  $S$  es la pendiente de la descarga cerca del pico de indentación de carga y  $A$  es el área de contacto proyectada definida como:

$$A = \pi a^2 \quad \text{Ec. 3.21.}$$

El radio de contacto  $a$ , puede ser expresado como:

$$a = \sqrt{2h_c R - h_c^2} \quad \text{Ec. 3.22.}$$

Donde  $h_c$  es la distancia desde el círculo de contacto a la profundidad de penetración máxima. Para producir curvas de indentación esfuerzo-deformación, el esfuerzo y la deformación se definen tal que la relación sea lineal:

$$\text{Ec. 3.23.} \quad \sigma = \frac{4E^*}{3\pi} \quad \varepsilon = \frac{P}{\pi a^2}, \quad \varepsilon = \frac{a}{R} \quad \text{Ec. 3.24.}$$

Una ventaja del empleo del modelo, es que puede calcularse el módulo elástico del segmento de carga o descarga de la curva.

---

---

## **4. Objetivos**

### **4.1 Objetivo General**

Analizar el estado actual del sistema de recubrimiento (Ni, Pt)Al / CMSX-4 tal que permita conocer y comparar las propiedades químicas, mecánicas y microestructurales de las diferentes capas: 1) superaleación CMSX-4 y 2) recubrimiento unión (Ni, Pt)Al; antes y después de haber sometido al sistema a ciclos de fatiga térmica, así como observar el efecto de anisotropía en los planos (001), (110) y (111) de la superaleación CMSX-4 con el uso de la técnica de nanoindentación.

---

## 4.2 Objetivos Particulares

Estudiar el efecto de ciclos de fatiga térmica sobre la microestructura y la composición química en el recubrimiento unión (Ni, Pt)Al así como en los diferentes planos en que fue orientada la superaleación CMSX-4, (111), (110) y (001).

Equiparar la influencia de las propiedades mecánicas que se presentan en el recubrimiento unión (Ni, Pt)Al y la superaleación CMSX-4 con y sin ciclos de fatiga térmica.

- Análisis por medio de EBSD de las diferentes fases encontradas antes y después de los ciclos térmicos a los que fue expuesta el recubrimiento unión (Ni, Pt)Al.

Determinar la anisotropía del módulo de elasticidad en la superaleación CMSX-4 mediante nanoindentación utilizando puntas de diferentes geometrías, asociado con el grado de desorientación de los planos (111), (110) y (001) obtenidos por medio de EBSD.



## 5. Metodología

### 5.1 Preparación del recubrimiento unión - (Ni, Pt)Al

Recubrimientos de aluminuro de Níquel modificados con Platino sobre una superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4 fueron investigados. Las muestras analizadas fueron proporcionadas por el Centro Aeroespacial Alemán (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, DLR) en forma de barras cilíndricas recubiertas con barreras térmicas en sus estados preoxidado y con ciclos de fatiga térmica con una longitud de 30mm y diámetro de 6mm (ver Figura 5.1.).

Los detalles generales de fabricación de las muestras se describen a continuación. El recubrimiento de unión (BC) de aluminuro de Níquel modificados con Platino (Ni, Pt)Al fue electro-depositado (platinizado) y subsecuentemente se realizó la difusión de Aluminio hacia el interior del sustrato por actividad alta de deposición de vapor químico.

Antes de recubrir los sustratos con el BC, estos fueron limpiados usando granallado (grit blasting), para asegurar que no se hayan formado algún tipo de óxidos que pudieran afectar el desempeño de los recubrimientos. El recubrimiento cerámico YSZ fue depositado vía EB-PVD en el DLR, usando condiciones estándar de deposición a 1000 °C (temperatura del sustrato), con un controlado y permanente flujo de Oxígeno en la cámara de deposición [59], permitiendo un crecimiento columnar del recubrimiento cerámico.

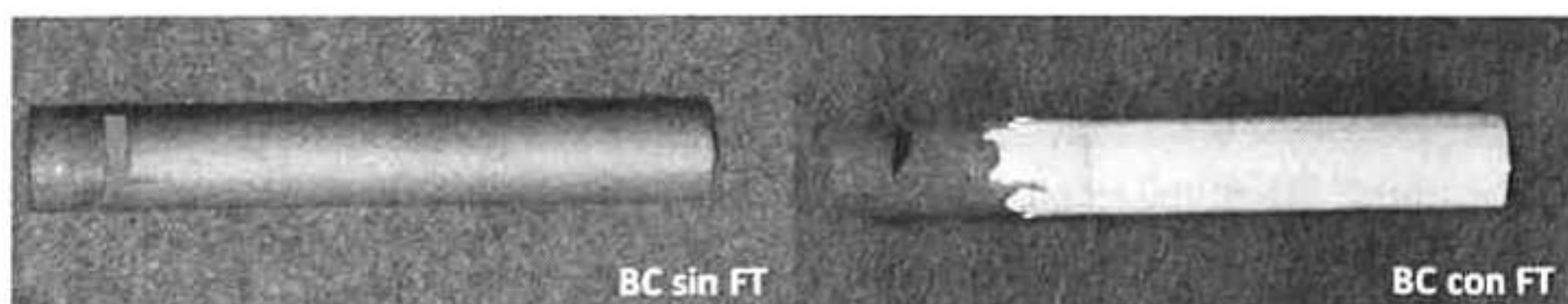


Figura 5.1. Muestras del sistema TBC con y sin ciclos de fatiga térmica (FT).

---

## 5.2 Ciclos de fatiga térmica (FT) del recubrimiento unión (Ni, Pt)Al

Los ciclos de fatiga térmica (TF) se realizaron con un máximo de temperatura de 1100 °C en aire durante 50 minutos. Los períodos de enfriamiento fueron de 10 minutos a temperatura ambiente. La falla se definió tal que un área significativa del recubrimiento cerámico (TC) se desprendiera con un área mayor de 10 mm en una dirección o lo que es igual a un desprendimiento del 3% del TC.

El razonamiento detrás de esto, se debe a la localización de la falla, principalmente en el borde del álabe, la cual es crítica para el funcionamiento del mismo. Dos especímenes fueron caracterizados química y mecánicamente para observar los cambios asociados con los ciclos de fatiga térmica. Uno de los especímenes sin fatiga térmica solo con el recubrimiento unión (Ni, Pt)Al sobre la superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4 y otra muestra con ciclos de fatiga térmica, explicado anteriormente. La muestra se sometió a la prueba hasta el falló.

En ésta tesis continuaremos refiriéndonos al recubrimiento de unión como:  $\beta$  - (Ni, Pt)Al, aun cuando que no es puramente  $\beta$ -(NiAl).

Las muestras fueron proporcionadas por el Instituto Aeroespacial Alemán (DLR).

## 5.3 Preparación metalográfica del recubrimiento unión (Ni, Pt)Al

Para estudiar las propiedades mecánicas locales de las muestras, éstas se cortaron en sección transversal. Para evitar los bordes filosos se embebieron en resina conductora a una presión de 25 kN y temperatura de 180 °C. Después del desbaste en papel de SiC y pulido en spray de diamante, las muestras fueron finamente pulidas por vibración, en el equipo Vibromet2 (Buehler), durante 4 horas usando una solución de SiO<sub>2</sub> de 0.1  $\mu$ m, ver Figura 5.2. Esta preparación de las muestras deja libre de imperfecciones y relieves a la superficie; lo que es importante para una buena obtención de contraste de las imágenes de EBSD.

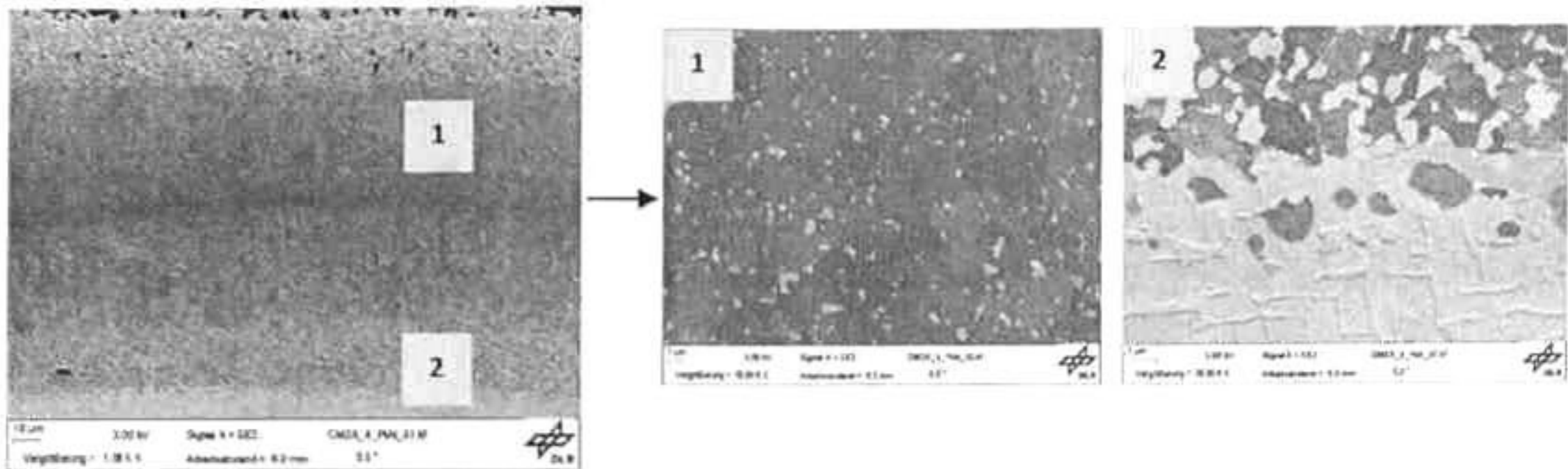


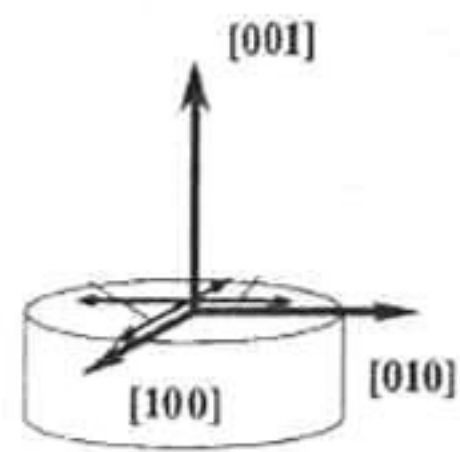
Figura 5.2. Imágenes obtenidas usando pulido por vibración en solución de  $\text{SiO}_2$ .

#### 5.4. Preparación metalográfica de la superaleación CMSX-4

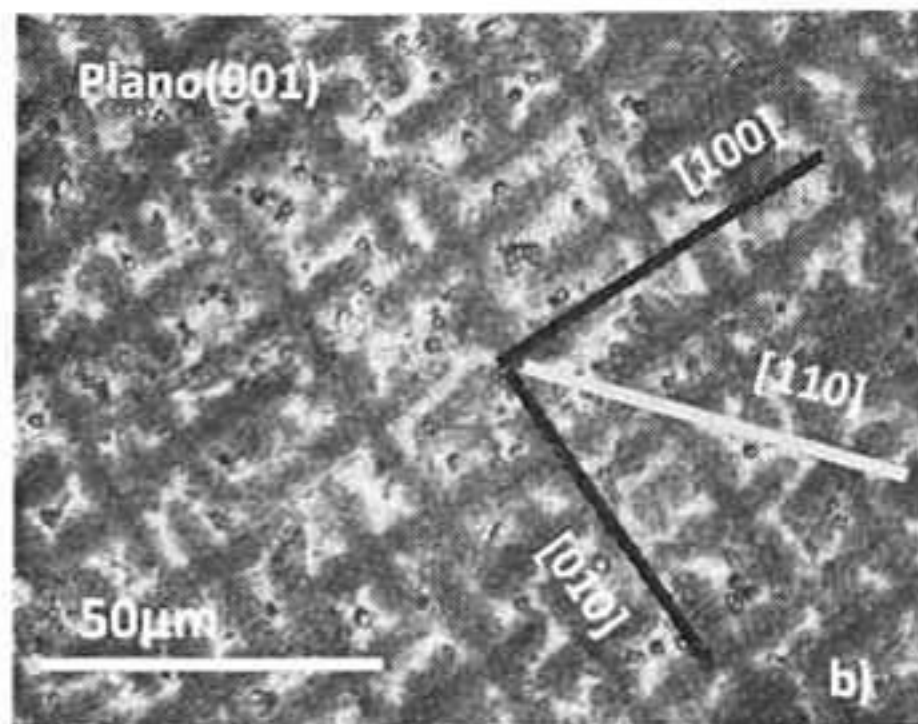
Las muestras de la superaleación monocristalina CMSX-4 fueron preparadas en distintos planos cristalográficos mediante métodos metalográficos, con el objetivo de estudiar la anisotropía que presenta cada plano en particular. Las mediciones se obtuvieron mediante ensayos de nanoindentación.

Para analizar la anisotropía de la superaleación (SA) monocristalina CMSX-4, en los diferentes planos principales, inicialmente se identificó el plano de referencia de crecimiento de la SA, conforme al ordenamiento que presentan las dendritas, ver Figura 5.3.

La preparación metalográfica consistió en el revelado de la microestructura usando diferentes grados de papel de SiC (320 - 4000 ), seguido del pulido con solución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $0.3\mu\text{m}$ , empleando el equipo ROTOPOL (Struers), posteriormente se atacó la muestra químicamente con una solución de 80ml de HCl (Ác. Clorhídrico), 5ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ác. Sulfúrico), 2.5g de  $\text{CuSO}_4$  (Sulfato de Cobre) y 15 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Mediante la ayuda del microscopio óptico se marcó la muestra en las direcciones [100] y [110].



a)



b)

Figura 5.3. Esquema de la dirección de crecimiento de la superaleación, a). Imagen obtenida del microscopio óptico mostrando la dirección dendrítica de la superaleación, b).

Una vez identificadas las direcciones, las muestras fueron cortadas con forme a los planos de referencia: (100), (110) y (111). Los planos de la superaleación monocristalina CMSX-4 fueron preparados metalográficamente para su posterior caracterización por nanoindentación. Las muestras se embebieron en resina conductora con una presión 25kN a una temperatura de 180°C en el equipo LOBOPRESS-1 (Struers). El desbaste se realizó con papel SiC de diferentes grados (320 -4000). El pulido se realizó Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 0.3µm hasta acabado espejo. Para revelar detalles topográficos a escala nanométrica en la superficie, se utilizó como etapa final un pulido en sílice coloidal de 0.02µm (Mastermet II Buehler). Finalmente las muestras fueron limpiadas mediante un lavado ultrasónico con etanol durante media hora, para eliminar impurezas (grasas y/o residuos de alumina).

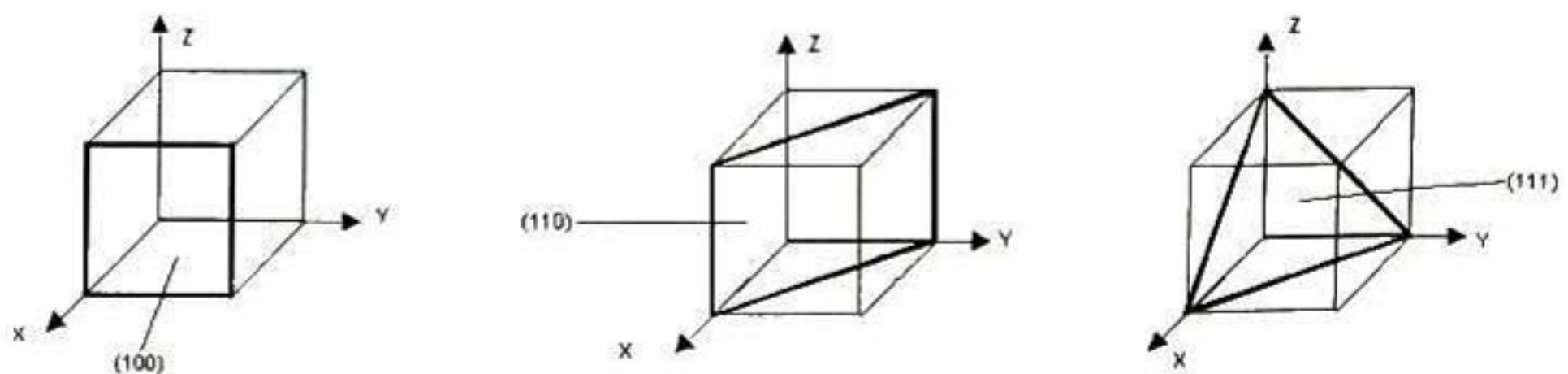


Figura 5.4. Planos de referencia usados para el corte de la superaleación CMSX-4.

## 6. Análisis y discusión de resultados

### 6.1. Recubrimiento Unión (BC) de (Ni, Pt)Al

La tecnología de los TBC's mejorará notablemente renovando el entendimiento de como el ambiente térmico afecta la evolución microestructural del recubrimiento unión mediante exposición térmica. Es importante considerar cambios en las propiedades mecánicas así como analizar la evolución microestructural del BC expuesto a ciclos de fatiga térmica (FT) [60].

#### 6.1.1. Análisis químico y microestructural del recubrimiento unión (BC) de (Ni, Pt)Al

Combinando la nanoindentación con los experimentos de EBSD en SEM, se investigó la influencia de la microestructura y la composición química, en las propiedades mecánicas a escala nanométrica. Por lo que la influencia de estos factores sobre las propiedades mecánicas en la muestra sin fatiga térmica y la muestra con ciclos de fatiga térmica fueron comparadas.

##### 6.1.1.1. Análisis químico y microestructural del BC - (Ni, Pt)Al sin ciclos de FT

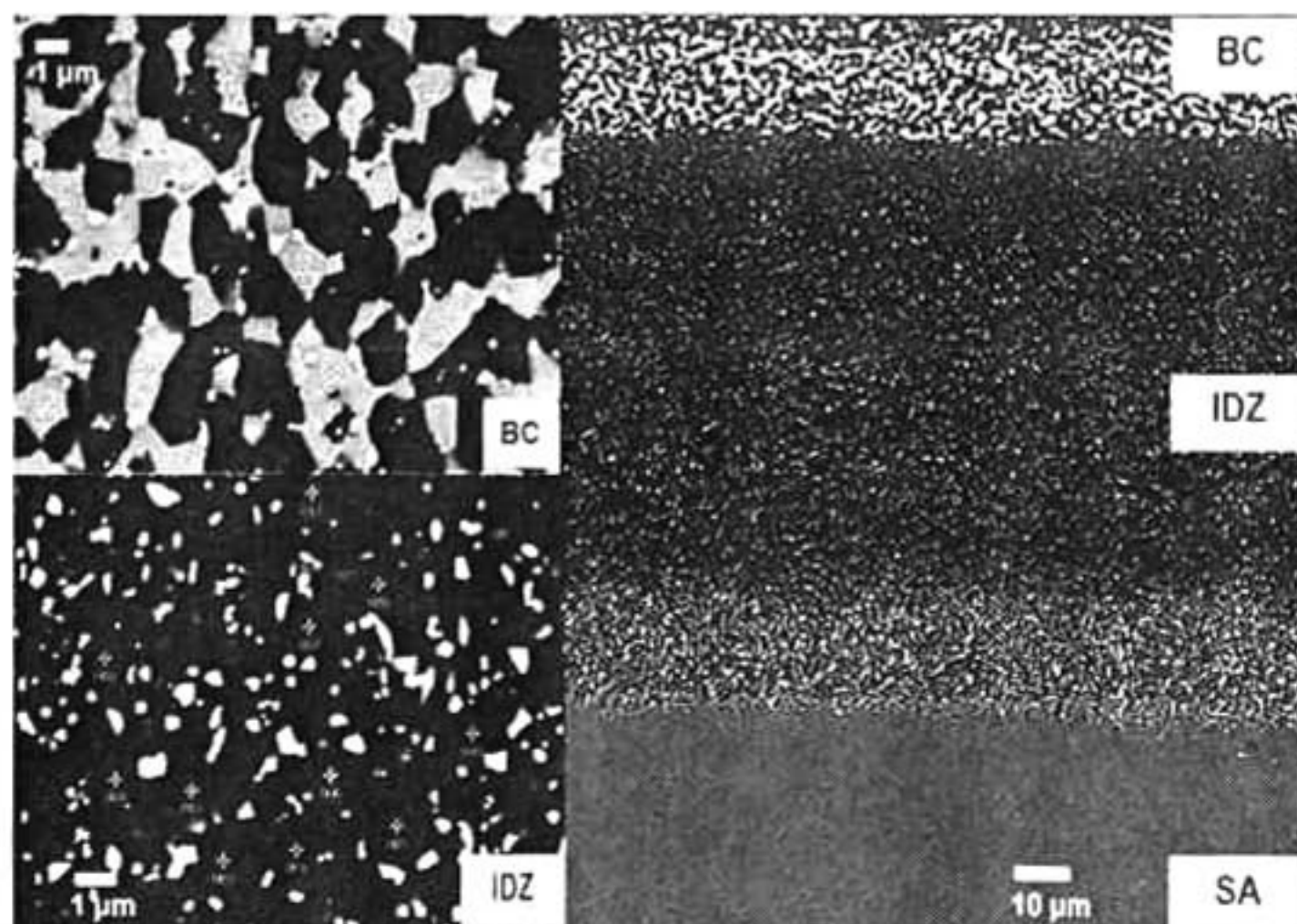


Figura 6.1. Imágenes de SEM del BC - (Ni, Pt)Al sin ciclos de FT.

La microestructura en sección transversal del recubrimiento  $\beta$ -(Ni, Pt)Al sin ciclos de FT, desarrollado en el presente estudio se muestra en la Figura 6.1. El recubrimiento con espesor de 130  $\mu\text{m}$  consiste en 3 zonas diferentes de acuerdo con las diferentes características que presenta su microestructura. Estas características son típicas de una difusión interior del recubrimiento hacia la superaleación. La zona superficial consiste en una estructura de dos fases; una matriz  $\beta$ -(Ni, Pt)Al rica en Pt con precipitados claros pertenecientes a la fase  $\text{PtAl}_2$ , en la micrografía podemos observar pequeños precipitados brillantes de forma redonda alrededor y dentro de los granos claros con contenidos altos de Co y Cr. Esta microestructura es resultado del grado de disolución de la capa de Platino depositada antes del tratamiento de difusión.

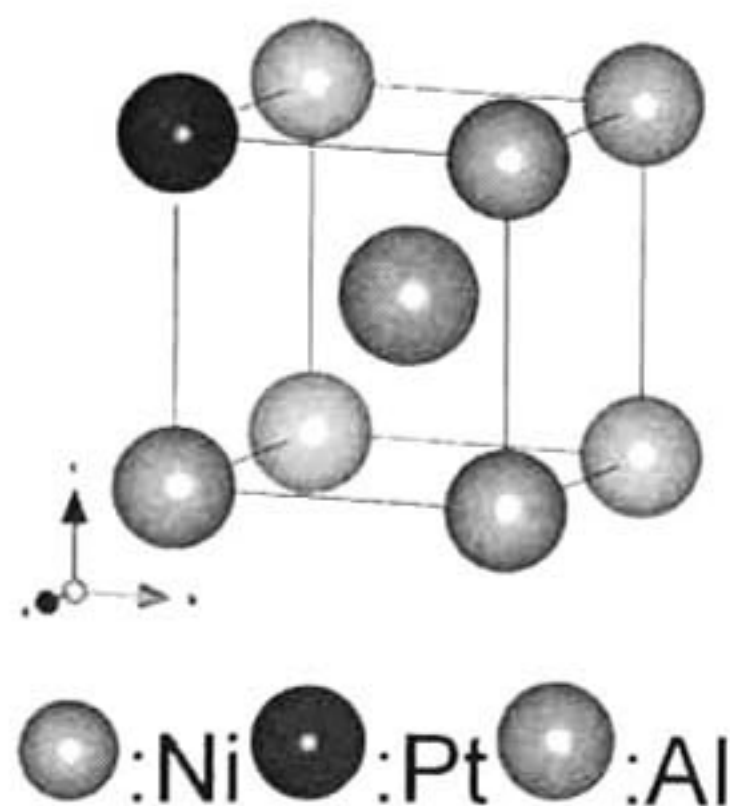
Zona	Elemento	Ni	Al	Pt	Co	Cr	Ti	Mo	W	Ta
BC Superior	Grano bco.	10	66	16	2	6				
	Matriz	28.4	60	5.5	4.2	1.3	0.6			
BC - IDZ	Grano bco.	16.4	42.1		2.8	14.7	1	1.7	16.7	4.6
	Matriz	31.8	59.2	1.8	5.4	1.2				0.6
IDZ - SA	Grano bco.	33.1	28.9		9.2	12.4	2.3	1.1	9.1	3.9
	Matriz	43.1	40.6		6.3	4.5	2.7	0.3	0.7	1.8

Tabla 6.1. Composiciones químicas cualitativas en %atómico del BC- (Ni, Pt)Al sin FT.

La composición de cada fase se determinó usando SEM-EDS y EPMA. Los resultados de composición química muestran que el contenido de Pt es alto en la superficie del recubrimiento en comparación con la zona de interdifusión (IDZ), la cual es rica en Ni y Al. La zona intermedia (BC-IDZ) consiste de una fase  $\beta$ -(Ni, Pt)Al con precipitados ricos en W, Cr, Co. La tercera capa cercana a la superaleación (IDZ-SA) consiste de precipitados metálicos refractarios embebidos en una matriz  $\beta$ -(NiAl) rica en Ni, muy similares a los observados en la zona IDZ.

El radio de composición de Al a Ni varia conforme el avance de la difusión de Ni hacia la superficie; el contenido de Aluminio incrementa en la superficie del BC y el contenido de Níquel aumenta conforme nos acercamos al sustrato. Los niveles más altos de contenido de Platino los encontramos en la superficie del recubrimiento (mayor a un 12 % at.). Los niveles de Pt disminuyen cuando se incrementa la distancia desde la superficie hacia el sustrato, la degradación en composición se observa en la interfase cercana a la SA donde ya no se registra presencia de Pt. La cantidad de Al en la superficie del recubrimiento fue aproximadamente de ~50 % at.

A partir de las composiciones químicas obtenidas por EPMA y con la ayuda del diagrama ternario de fases Ni-Pt-Al propuesto por Gleeson [82]. Se sabe que la fase  $\beta$ -(Ni, Pt)Al posee una estructura tipo superred ordenada, puesto que en la estructura cristalina los átomos de Ni están ubicados dentro de una subred y los átomos de Al se acomodan en otra subred. El ordenamiento mayor se presenta en la composición estequiométrica 50-50, donde el arreglo de átomos es periódico y se conserva la ubicación de los sitios en las subredes. A medida que este arreglo periódico se vuelve aleatorio se dice que la aleación presenta cierto grado de desordenamiento. El desordenamiento puede generarse por cambios en la composición química, por temperatura, inclusión de elementos ternarios, etc. Las estructuras tipo  $\beta_2$  se definen en términos de dos subredes cúbicas simples interpenetradas.



6.2. Estructura cristalina de  $\beta$  – (Ni, Pt)Al

La subred es ocupada por los átomos Ni y Pt y la subred  $\beta$  por los átomos de Al, ver Figura 6.2. Para observar de forma gráfica la fase representada de las composiciones químicas obtenidas empleando la microsonda electrónica de barrido (EPMA), se asumió un modelo de subredes, donde se consideraron únicamente las fases correspondientes al diagrama ternario Ni-Pt-Al. Para poder tener una visión más certera acerca de la transformación química que sufre el recubrimiento antes y después de ciclos de FT se realizaron una sucesión de medidas de las distintas fases del BC/IDZ para poder observar la presencia de los elementos principales Pt-Ni-Al que conforman el diagrama ternario anteriormente mencionado. Los resultados se muestran en la Figura 6.3. Cada uno de los puntos se encuentran ubicados en el diagrama representando la fase correspondiente con contenidos en porcentaje atómico.

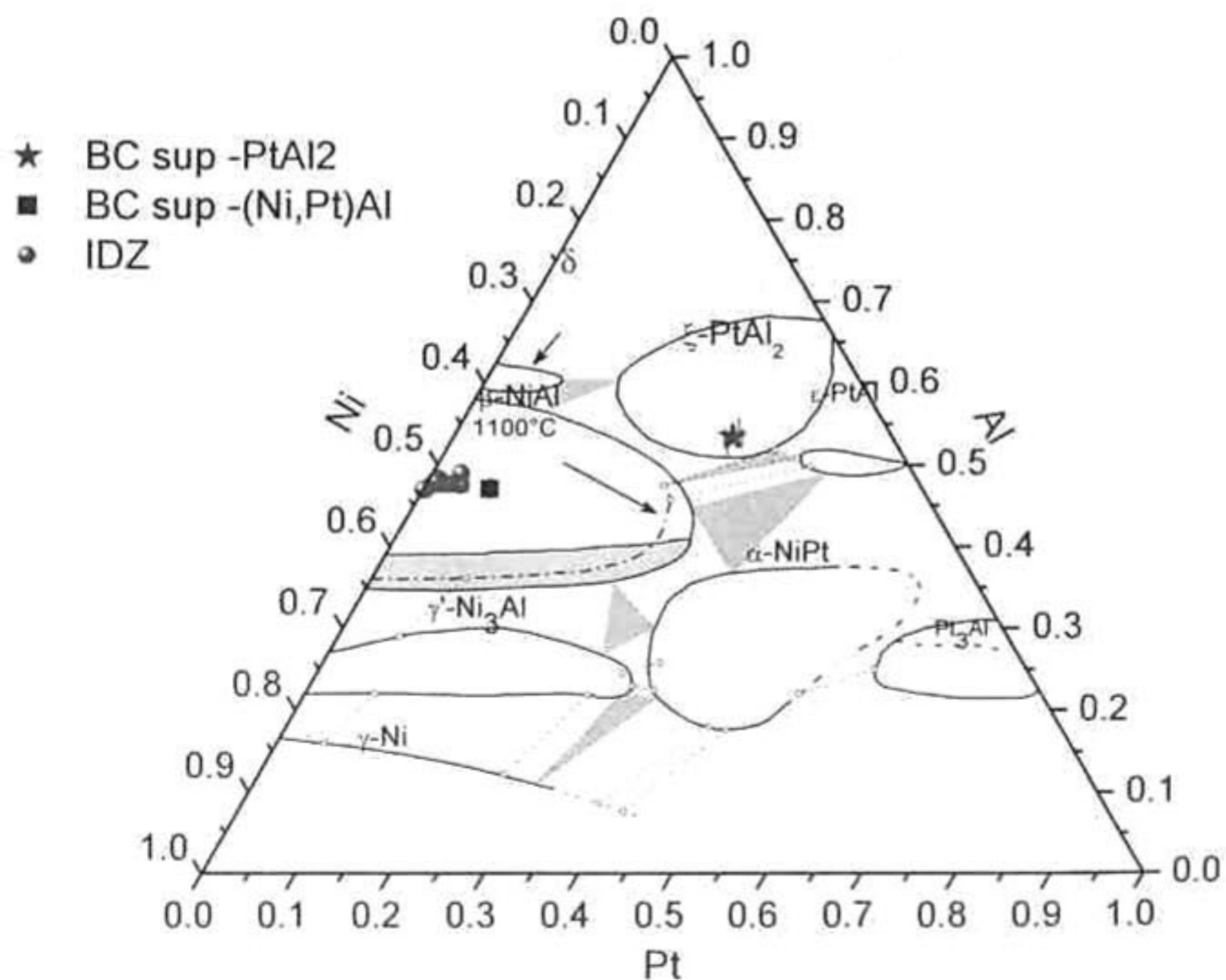


Figura 6.3. Diagrama de fases ternario Ni-Pt-Al. Ubicación de fases encontradas en el BC – (Ni, Pt)Al sin ciclos de FT.



### 6.1.1.2. Análisis químico y microestructural del BC - (Ni, Pt)Al con ciclos de FT

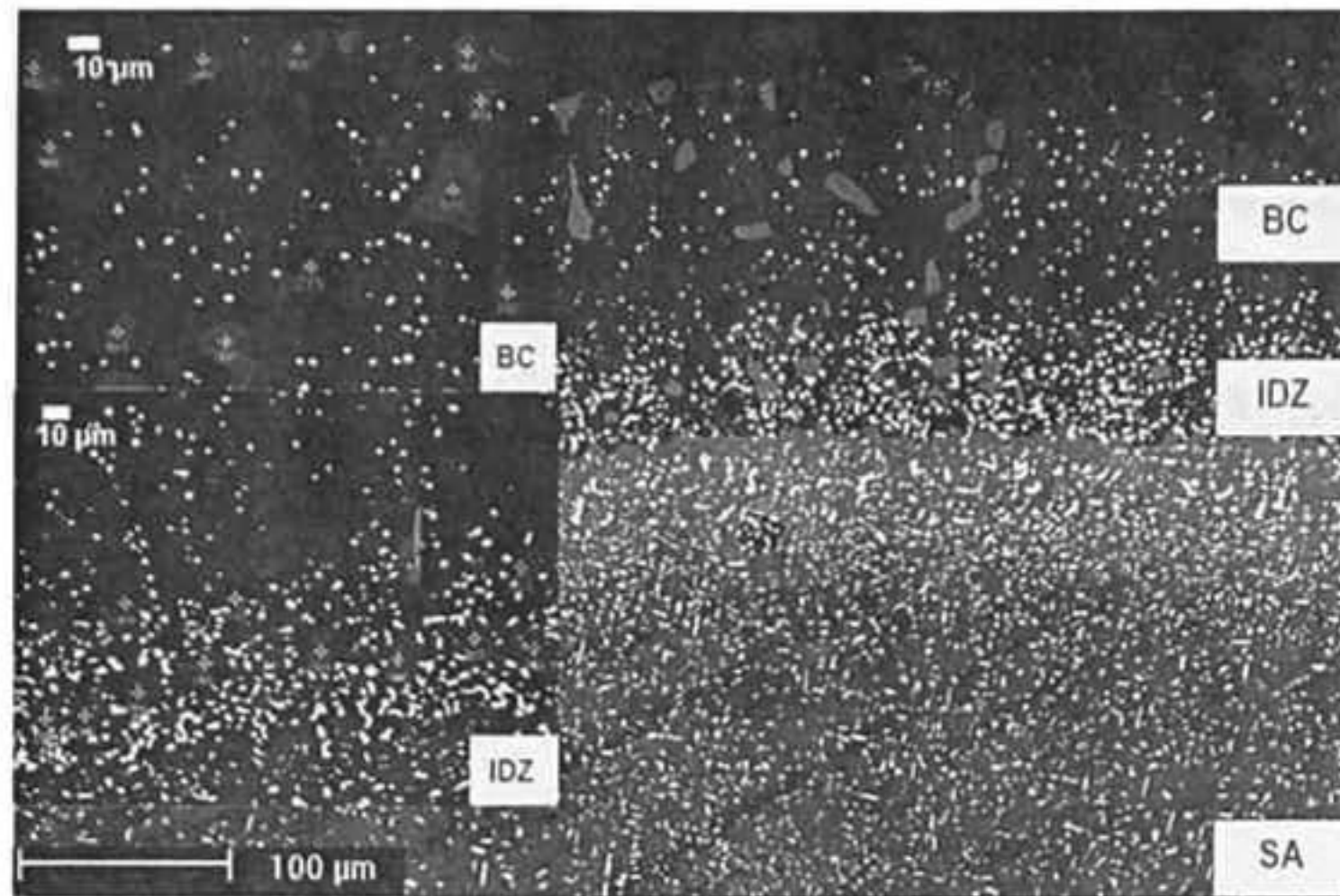


Figura 6.4. Imagen de SEM del BC - (Ni, Pt)Al con ciclos de FT.

Después de haber sido sometido a ciclos de fatiga térmica (1467 ciclos) a 1100 °C, el recubrimiento de unión muestra un incremento en la dimensión con respecto a la original de 70 μm (BC con ciclos de FT ~200 μm), es un claro indicio del incremento de difusión del Ni en el recubrimiento a 1100 °C, Figura 6.4. Tal como se esperaba, el Pt, mejoró significativamente la resistencia a los ciclos de oxidación del recubrimiento optimizando la adhesión entre el recubrimiento cerámico y la superaleación. La microestructura del recubrimiento sometido a ciclos de FT (Figura 6.6.), presenta cambios notables estructurales incluyendo: 1) degradación en la superficie de la estructura  $PtAl_2 + (Ni, Pt)Al$ , resultando en la formación de dos fases  $\gamma'$  ( $Ni_3Al$ ) +  $\gamma'$ - Ni con presencia de precipitados de Cr, Co, W y Re , además de 2) un crecimiento del recubrimiento, no hay deformación de las fases gamma y gamma prima de la superaleación por "rafting" Algunos investigadores [83, 85, 86], han demostrado que un periodo corto de oxidación (50hrs a 1050 °C) la fase de  $PtAl_2$  se disuelve completamente. Este fenómeno ha sido atribuido a la interdifusión del Ni desde la superaleación [87].

El incremento de la concentración de Ni en el BC, permite que la composición de esta capa favorezca termodinámicamente a la retención únicamente de  $\gamma'$ - ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) con el Pt en solución. Se asume que la capa de dos fases inicial del BC tiene carácter permanente debido a su disolución después de periodos largos de exposición a altas temperaturas. Después de la transformación del recubrimiento de dos fases inicial, la difusión activa o hacia el interior del Al probablemente incremente de forma significativa [83, 87], resultando en contenidos bajos de este elemento en la superficie del recubrimiento de unión. Resultados cualitativos de composición química obtenidos por SEM de las fases presentes en el BC con ciclos de FT se presentan en la Tabla 6.2.

<b><i>Recubrimiento unión con ciclos de fatiga térmica</i></b>											
<b>Zona</b>	<b>Elemento</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>	<b>Pt</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	<b>Mo</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Ta</b>
<i>BC Superior</i>	<i>Grano bco</i>	61.9	16.7	1.6	8.8	3.2	1.8				6
	<i>Matriz</i>	51.7	32.7	2.2	7.6	5	0.8				
	<i>Precipitado</i>	19.5	5.1		16.2	19.6		3.6	22.8	13.2	
<i>BC - IDZ</i>	<i>Grano bco</i>	62	16	2	9	3	2				6
	<i>Matriz</i>	44.2	39.5	2.7	6.2	5	0.9				1.5
	<i>Precipitado</i>	17.6	7.8	1.8	16.4	22.9		4.9	19.1	9.5	
<i>IDZ - SA</i>	<i>Precipitado</i>	18.6	4	0.7	16.9	24.5		4.3	19	12	
	<i>SA</i>	53.8	22.8	2.3	7.3	3.2	1.5	0.6			8.5

Tabla 6.2. Composiciones químicas cualitativas en % at. del BC- (Ni, Pt)Al con ciclos de FT.

Se realizaron una serie de mediciones en las diferentes fases que se presentan en el BC con ciclos de FT usando la microsonda electrónica de barrido (EPMA), los resultados se representaron en la Figura 6.5.

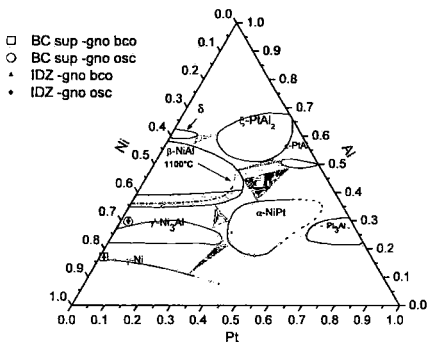


Figura 6.5. Diagrama de fases ternario Ni-Pt-Al. Ubicación de fases encontradas en el BC – (Ni, Pt)Al con ciclos de FT.

Las composiciones encontradas para la matriz (zona oscura) en el BC superior y en la zona de interdifusión presentan composiciones químicas muy similares, de igual forma las composiciones químicas de los granos claros en el BC superior y la IDZ. De acuerdo al análisis químico obtenido por EPMA y graficando estos resultados en el diagrama ternario Pt-Al-Ni, tenemos que las fases correspondientes a la matriz (zona oscura) corresponden a la fase gamma prima ( $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al); la fase  $\beta$ -(Ni, Pt)Al desaparece completamente. Hay presencia de numerosos precipitados distribuidos a lo largo de todo el BC y la IDZ, estos precipitados corresponden a elementos refractarios como Cr, Co, W y Re. Los granos más claros pertenecen a la fase  $\gamma$ -Ni. El BC con ciclos de FT, presenta alta degradación. Basados en los resultados de EPMA el porcentaje de contenido de Al inicial de 60% at. (antes de los ciclos de FT) decae considerablemente en un 40% at. (a 20% at.) en el BC después de los ciclos de FT.

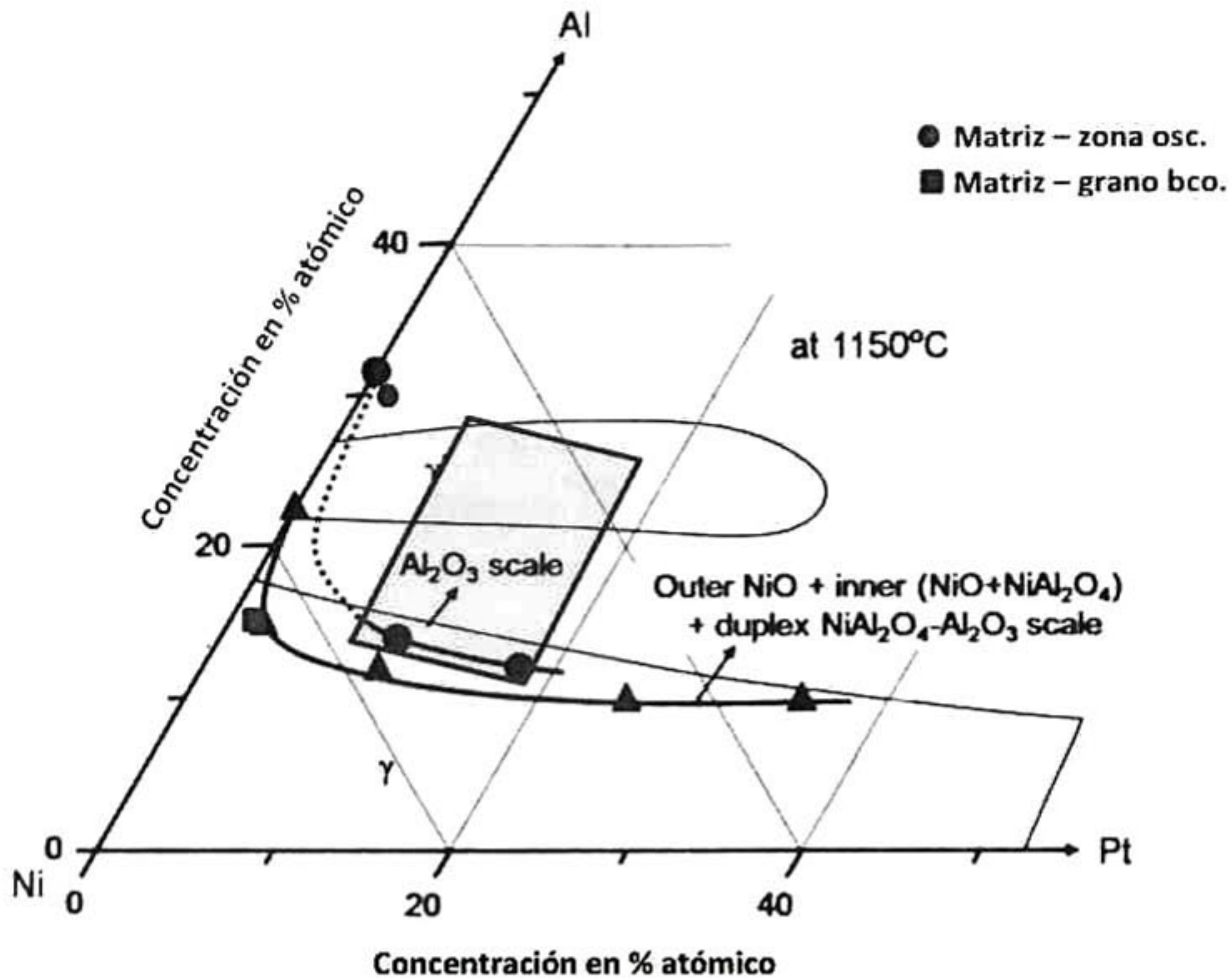


Figura 6.6. Mapa de formación de TGO en sistemas Pt-Al-Ni expuesto a 1150 °C por 100 h.

De acuerdo a lo reportado por Gleeson, la Figura 6.6. muestra experimentalmente el mapa de formación del TGO de una aleación Pt-Al-Ni expuesta en aire a 1150 °C durante 100 h. Se observa que el Pt disminuye significativamente el contenido crítico de Al para la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un incremento del 10% atómico de Pt no promueve la formación de alúmina, el contenido mínimo de Al para la formación de TGO es alrededor del 10% atómico. Puede inferirse a través de la Figura 6.6 que el Pt promueve la formación de alúmina en las aleaciones  $\gamma$ ,  $\gamma + \gamma'$  y  $\gamma''$ . Debido a que el intermetálico de  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  y la solución sólida  $\gamma$ -Ni tiene la misma estructura cristalina (f.c.c.), el mecanismo en como el Pt afecta la oxidación puede ser aplicable en ambas fases. Un factor importante es, que le Pt mantiene una interacción química negativa con el Al, y debido a esto la actividad de difusión del Al disminuye al incrementar el contenido de Pt [88].

Usando como referencia el diagrama propuesto por Gleeson y Hayashi, se graficaron los resultados obtenidos en el BC con ciclos de FT para conocer si aún se esperaría la formación de alúmina. El resultado de los puntos correspondientes a las fases gamma prima (rojo) y la fase gamma (azul) graficados en el al diagrama, se esperaría una formación de alúmina insuficiente para mantener al sistema funcionando, por lo que sería una causa de desprendimiento del cerámico superior después de 1467 ciclos a 1100 °C.

De manera simultánea la eliminación de las partículas de  $PtAl_2$  de la zona de dos fases, tiene como resultado una disminución en el contenido de Pt (16% at) a valores de ~2% at. después de los ciclos de FT. Se ha encontrado que el Pt es responsable de la oxidación selectiva de Al y de la alta adherencia de la capa TGO, lo cual se ve reflejado en el tiempo de vida del TBC (1467 ciclos a 1100 °C). Por lo tanto, debido a la reducción de Al y Pt en la superficie del BC, la oxidación del recubrimiento incrementa considerablemente, ver Tabla 6.2. La difusión de Pt esta asociada a la alta preferencia del Pt en ocupar los sitios del Ni en la subred de  $\gamma'$ , ver la Figura 6.7.

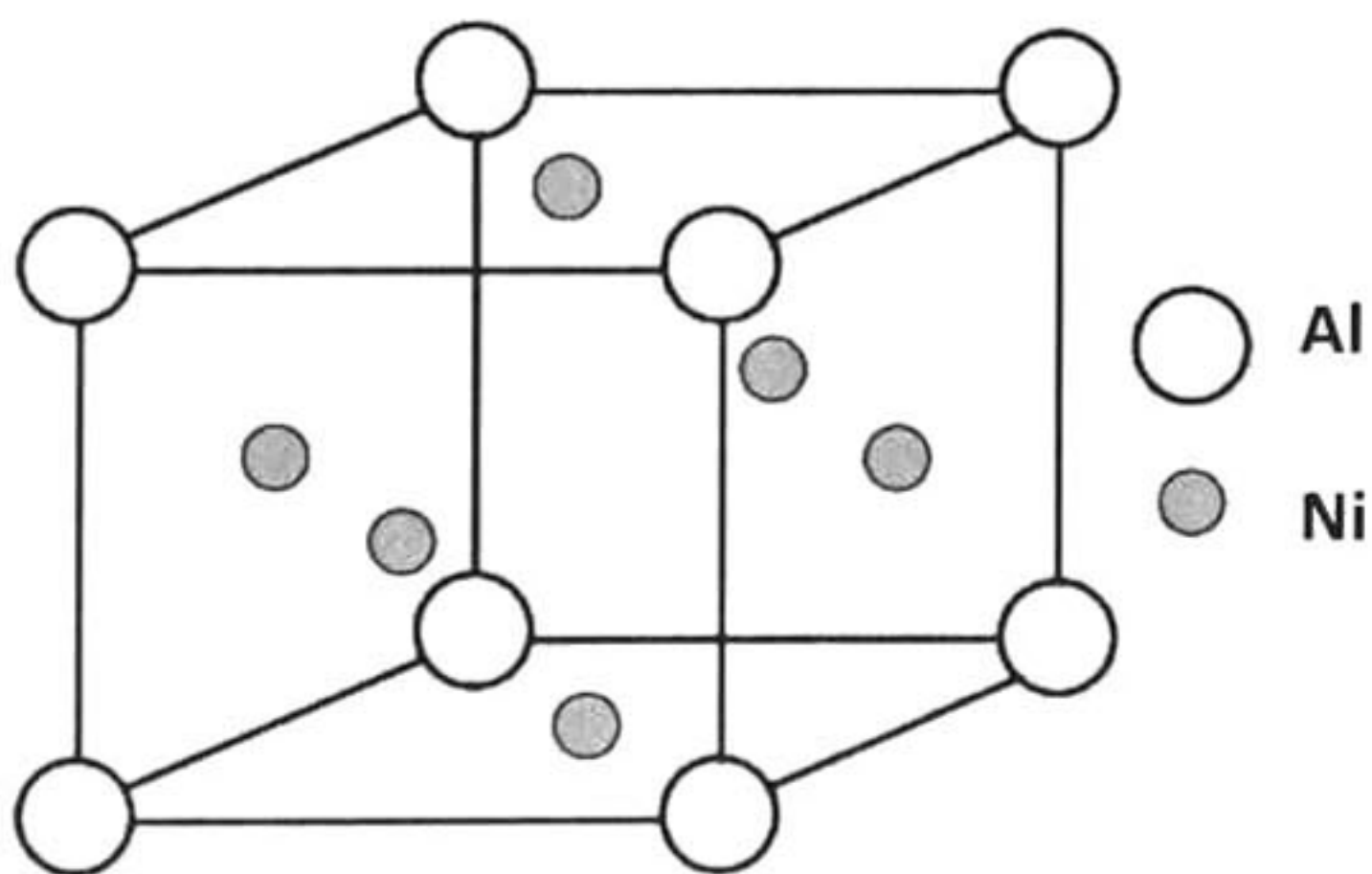


Figura 6.7. Esquema de la estructura cristalina de la fase  $\gamma'$  -  $Ni_3Al$

---

La aparición de las fases como  $\gamma'$ - ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) y  $\gamma$ - Ni y de precipitados ricos en elementos refractarios tales como Co, Cr, W y Re en el BC después de los ciclos de FT son ejemplo de la considerable degradación que sufrió el BC y el consecuente desprendimiento de la capa cerámica. Ha sido reportado [84, 87], que estas características principales son parte de la transición de la fase  $\beta$ - (Ni, Pt)Al a la fase  $\gamma'$ - ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) y la transformación es atribuida debido a la difusión hacia el interior de Al y la difusión exterior del Ni. Los porcentajes de estos elementos analizados por EPMA, corroboran estos resultados. Esta transformación esta acompañada con la formación simultanea de fases  $\sigma$  ó  $\mu$  ricas en Cr-, Co- y W- en la nueva fase formada de  $\gamma'$  [86, 87], ya que la fase  $\gamma'$  disuelve menos el Cr, Co y W que la fase  $\gamma$ . Algunos investigadores sugieren que la formación de estas fases debido a alto agotamiento de Al durante la difusión en las secciones calientes del álabe, concluyendo que esta transformación afecta el comportamiento mecánico del recubrimiento debido a las altas deformaciones producidas. De acuerdo con los resultados de la alta degradación microestructural, observada previamente, se realizaron medidas de indentación en los BC's antes y después de los ciclos de FT, las cuales se discutirán a continuación. Estudios similares llevados a cabo por Baufeld y Schulz [64] observan un comportamiento similar de sus recubrimientos unión (BC), al ser sometidos a ciclos de fatiga térmica en condiciones parecidas a las que se usaron en éste trabajo. La relación en composiciones químicas obtenidas antes y después de ciclos de FT es comparable con lo expuesto anteriormente de igual manera la degradación de las fases que sufren los recubrimientos de al Al-Ní modificados con Pt.

### **6.1.2. Análisis mecánico del BC - (Ni, Pt)Al con y sin FT**

La evaluación de las propiedades mecánicas de la evolución del BC se realizó por medio de nanoindentación instrumentada usando el equipo Hysitron UBI 1 a  $5000\mu\text{N}$  en las muestras con y sin FT. Un indentador Berkovich de 600nm de radio fue empleado para realizar los ensayos de indentación. Debido a la carga usada, la huella de indentación es relativamente pequeña de modo que la indentación es puntual.

Los granos que componen el recubrimiento unión tienen en promedio un área de  $4-9\mu\text{m}^2$  (fase  $\beta$ ), en las muestras con ciclos de FT. La calibración del nanoindentador Hysitron UBI 1 se realizó con una muestra estándar de sílice fundida (módulo de elasticidad reducido,  $E_r = 69.6$  GPa), para la punta Berkovich con rango de carga desde los 250 hasta los 10,000  $\mu\text{N}$ . El número de ensayos de nanoindentación para la calibración fueron 49, a partir de estos resultados se obtuvo el valor del área de contacto del indentador. El número de ensayos de indentación realizados en las distintas zonas del BC (Ni, Pt)Al, fueron alrededor de 70, ver Figura 6.8. Las indentaciones en el BC, se realizaron con una distribución de matriz, conservando una distancia de separación entre una indentación y otra de 8  $\mu\text{m}$  para que las deformaciones y tensiones generadas en una indentación no incidan en la siguiente medida. Las imágenes a) y c) corresponden al recubrimiento unión sin FT y las imágenes b) y d) corresponden a el recubrimiento unión con FT en la parte superior del BC y la zona de IDZ respectivamente.

Para la obtención de valores precisos y repetibles de los ensayos, rutinas de calibración fueron usadas, además de que las condiciones de muestra fueron revisadas (limpieza y posición).

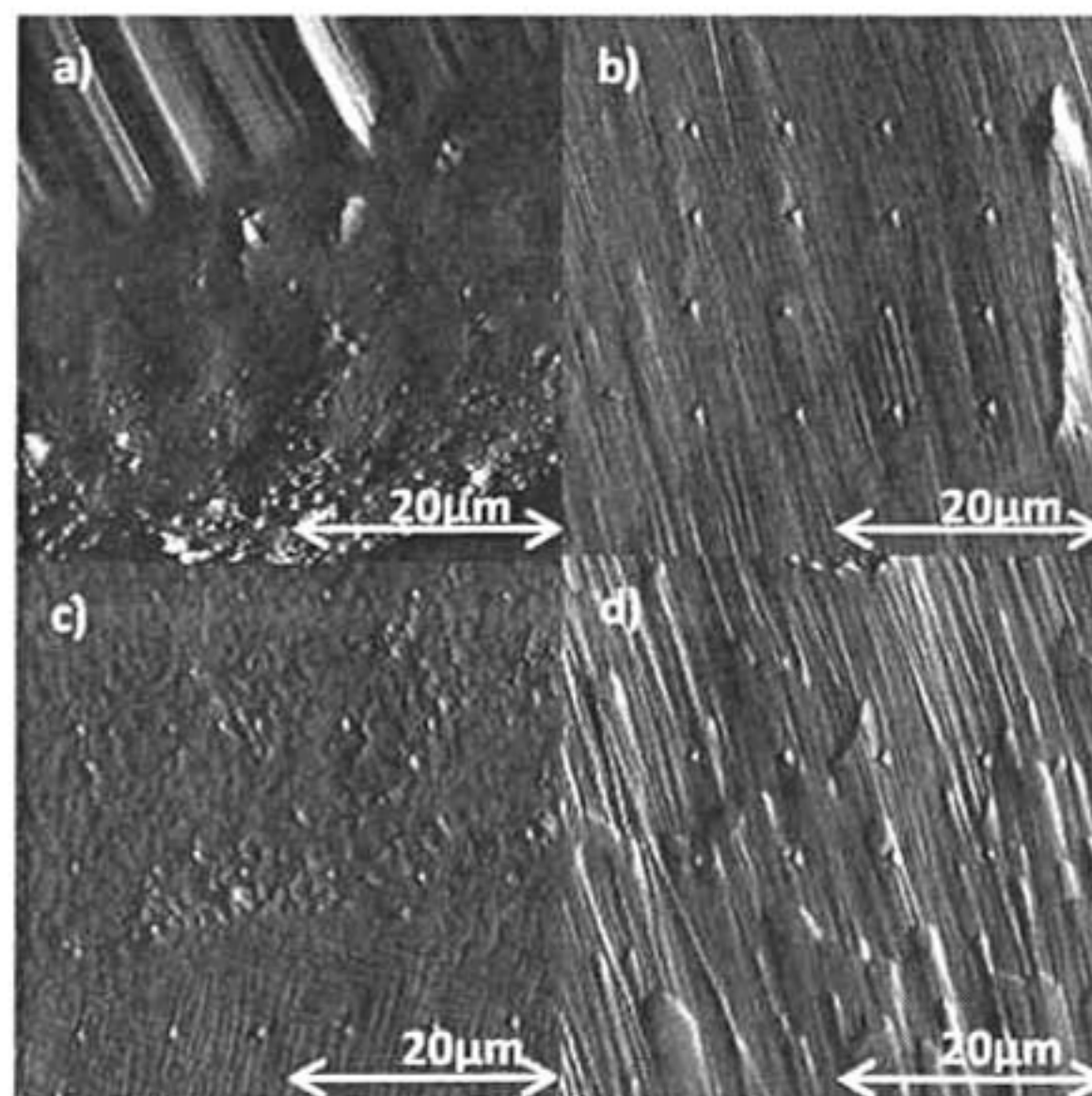


Figura 6.8. Ensayos de nanoindentación con punta Berkovich sobre el BC-(Ni, Pt)Al en la superficie y en la zona de interdifusión.

La evaluación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de unión de aluminuro de Ni modificados con Pt, fue posible usando las curvas carga- desplazamiento de la zonas elástica (curva de carga) y plástica (curva de descarga). La dureza así como el módulo de elasticidad fue monitoreada durante el proceso. La geometría del indentador permaneció constante. Los resultados para el módulo de elasticidad se encuentran entre  $\sim 122$  GPa para la muestra con FT y  $\sim 188$  GPa para la muestra sin ciclos de FT. Los resultados se obtuvieron de la pendiente de la curva de descarga, usando el método propuesto por Oliver & Pharr [47], ver la Figura 6.9. La zona de interdifusión muestra valores similares a los encontrados en la zona del recubrimiento unión. El módulo reducido en la zona IDZ con fatiga térmica fue  $\sim 121$  GPa, para la muestra sin fatiga térmica se tiene el valor de  $\sim 189$  GPa. Resultados encontrados por Pan y colaboradores [65], los cuales llevaron a cabo las pruebas de microtensión en recubrimientos unión modificados con Pt, encontraron un incremento en el módulo de Young después de someter las muestras a ciclos térmicos, sin embargo, los resultados no han sido confirmados a nivel local.

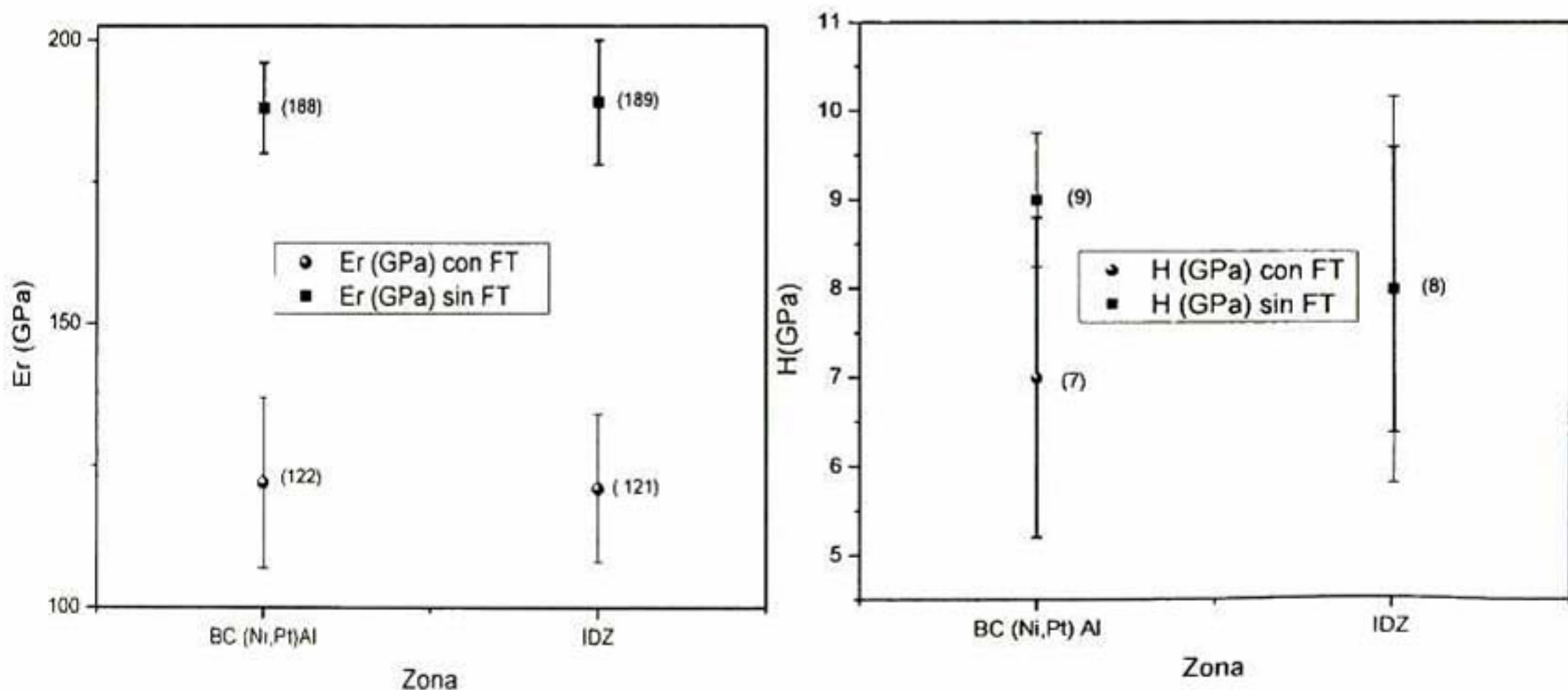


Figura 6.9. Resultados de nanoindentación del BC-(Ni, Pt)Al con y sin ciclos de FT.



---

Una posible razón en la disminución de valores presentados para el módulo de elasticidad reducido del BC, puede deberse a la homogeneidad de la fase  $\gamma'$  - (Ni<sub>3</sub>Al) a lo largo de todo el BC, después de haber sido fatigado el sistema por medio de ciclos térmicos, los cuales podrían conducir a un decremento en el módulo de Young así como a valores bajos de dureza. La dureza que presenta el BC con ciclos de FT tiene un valor medio de ~7 GPa, por el contrario la dureza del BC sin ciclos de FT se estimó en ~9 GPa, el incremento en la dureza del BC sin ciclos de FT puede deberse a la presencia de la fase PtAl<sub>2</sub> encontrada en la superficie del recubrimiento unión. La dureza encontrada en la zona de interdifusión fue de ~8 GPa en ambas muestras, con y sin FT. El valor es muy similar a los encontrados en ambas muestras del BC - (Ni, Pt)Al.

## 6.2. Superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4

Los monocristales son anisotrópicos por naturaleza y se conoce que las superaleaciones base Ni presentan diferentes respuestas a la fluencia (creep) en función de la carga y la orientación cristalográfica [71]. Los álabes de las turbinas son crecidas en la dirección [001], debido a la complejidad de la forma, por lo que existen múltiples esfuerzos de tensión- compresión o esfuerzos térmicos a lo largo de la orientación, los cuales son generados localmente en los álabes de la turbina bajo gradientes de temperatura altos. Por lo que es necesario entender el comportamiento a la fluencia así como los mecanismos de deformación.

Las microestructuras de las distintas orientaciones cristalográficas de la superaleación CMSX-4, se muestran en la Figura 6.10. Consiste de fase  $\gamma$  que es la matriz y la fase reforzadora  $\gamma'$ . La fase  $\gamma'$  presenta una geometría de cuboides irregulares en los planos (001) y (110) de la muestra, por el contrario la geometría del plano (111) se presenta como triángulos irregulares.

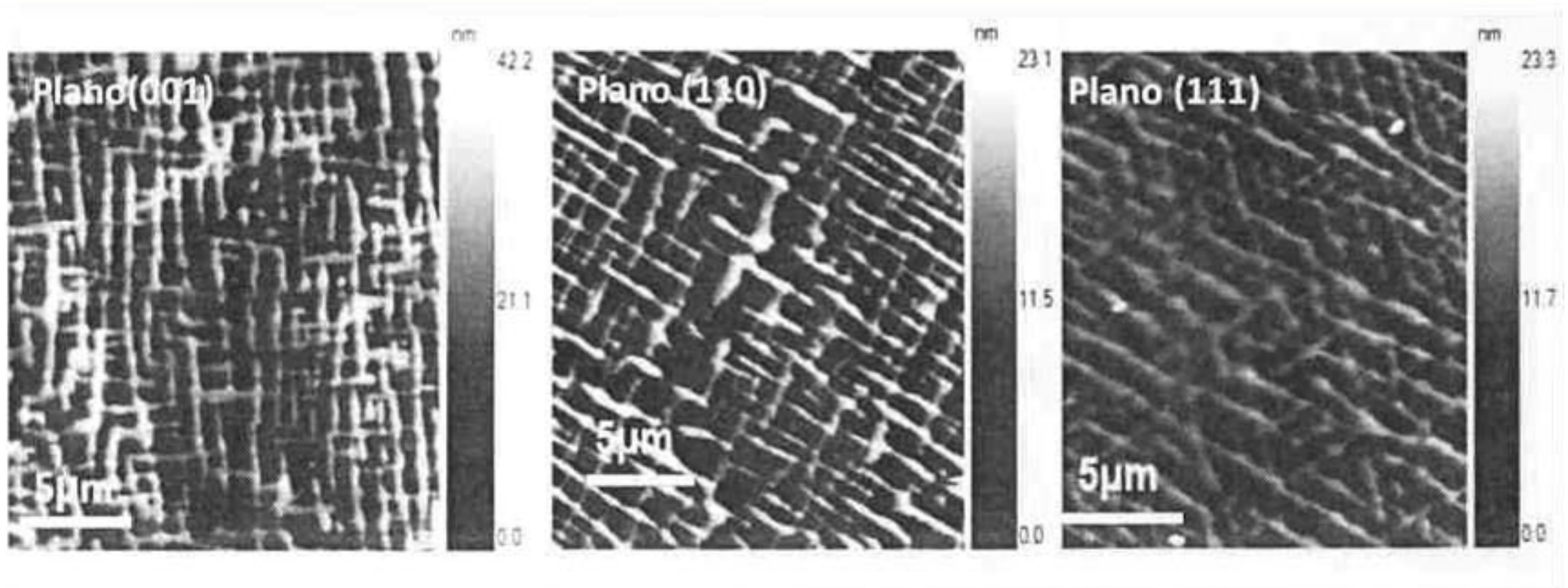


Figura 6.10. Microestructura de los diferentes planos cristalográficos de la superaleación CMSX-4, mostrando la fase  $\gamma$  (líneas brillantes) y la fase  $\gamma'$  (zonas oscuras), sin ciclos de fatiga térmica.

### 6.2.1. Análisis microestructural de la superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4

Después de los ciclos de fatiga térmica (1467 ciclos a 1100 °C), a los que fue expuesta la superaleación CMSX-4, la apariencia de los planos es completamente irregular por lo que no presenta geometría alguna. Podemos observar esta diferencia en la Figura 6.11. Los límites y márgenes de la fase  $\gamma'$  que observamos en el plano (111) desaparecen completamente. El tamaño de la fase  $\gamma$  incrementa considerablemente. La deformación de la fase  $\gamma'$  se observa de igual forma en los planos (110) y (001).

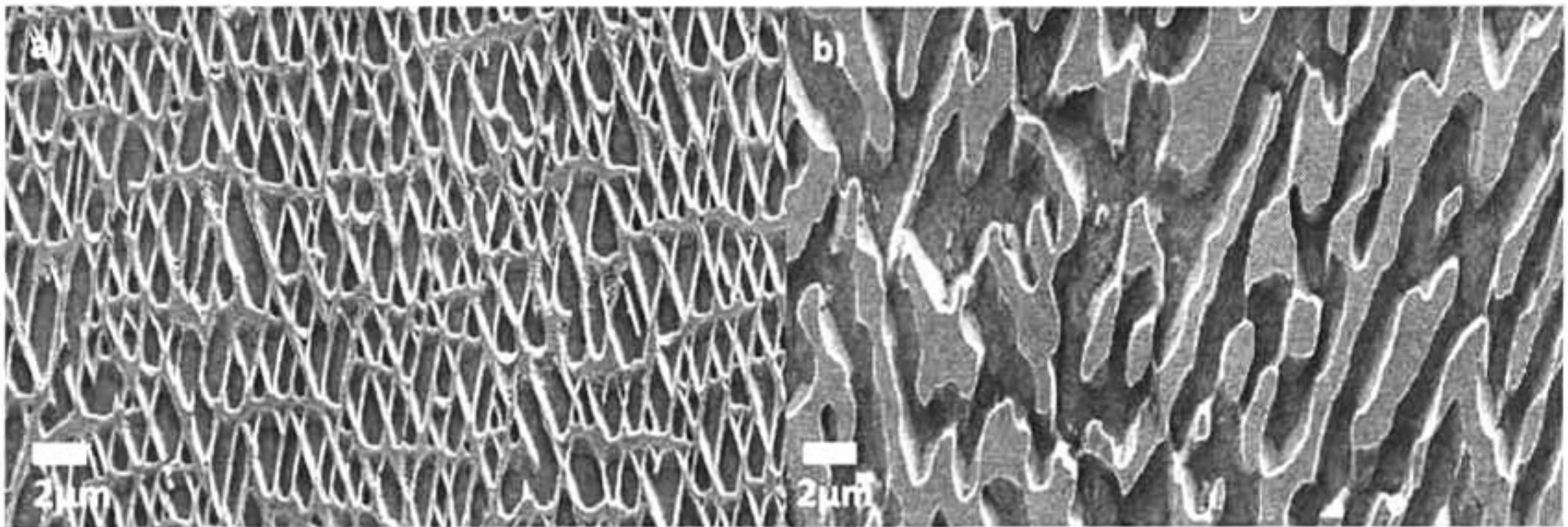


Figura 6.11. Microestructuras de la superaleación CMSX-4 del plano (111), sin ciclos de FT a) y con ciclos de FT b).

De acuerdo con la literatura, la forma de equilibrio de la fase  $\gamma'$  probablemente se determina por el balance entre la energía superficial y la energía de deformación, en función del tamaño de partícula [73]. Para la geometría cúbica observada en el plano (001), existe un alto gradiente de energía de deformación asociada con la interfase la cual recae en la dirección [001], conociendo que la dirección [001] presenta el valor más bajo de módulo de Young [69]. En cambio el mecanismo de engrosamiento se debe a dos mecanismos básicos de acuerdo con la literatura [74], que es la difusión y la reacción interfacial.

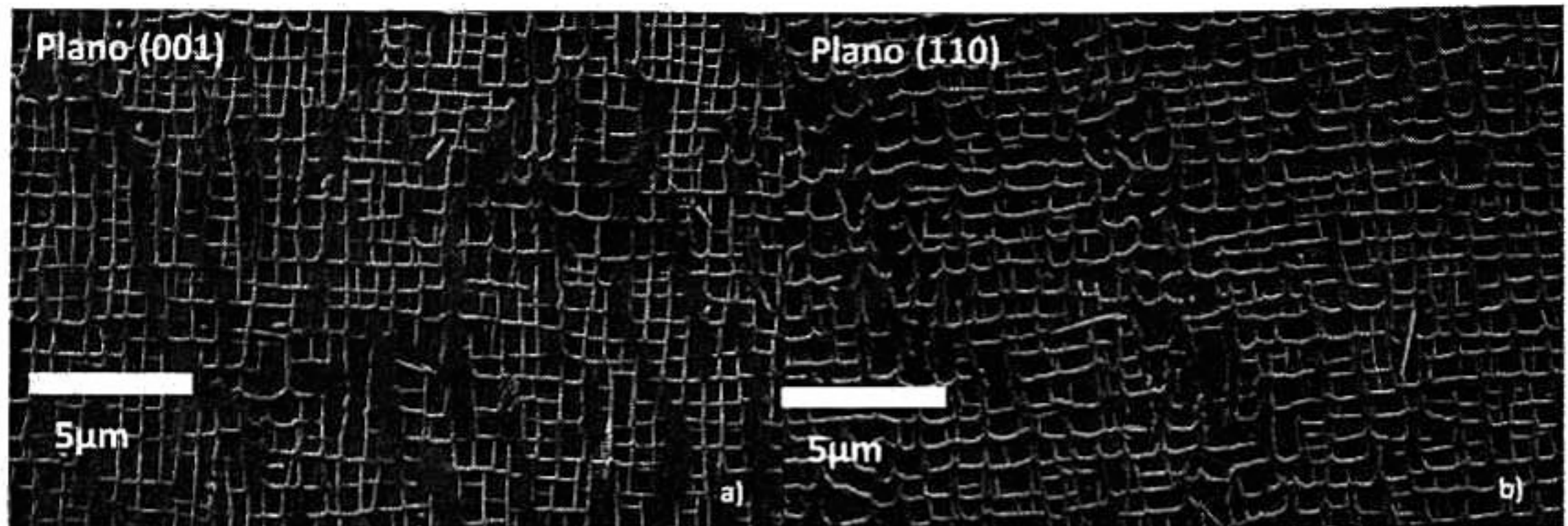


Figura 6.12. Imágenes de SEM de los planos (001) a) y (110) b), de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de fatiga térmica.

### 6.2.2. Análisis químico de la superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4

La composición química encontrada en la superaleación CMSX-4 sin ciclos de fatiga térmica en los diferentes planos (001), (110) y (111) de la fase  $\gamma$  y la fase  $\gamma'$ , se presenta en la Tabla 6.3. La fase  $\gamma'$  no presenta contenido de Re o Mo.

Elementos	Superalación CMSX-4 sin ciclos de fatiga térmica					
	Gamma			Gamma Prima		
	(001)	(110)	(111)	(001)	(110)	(111)
Al	~10% at.	~12% at.	~8% at.	~15% at	~13% at.	~15% at
Ti	~1% at	~1% at.	~0.6% at.	~2% at.	~1% at	~2% at.
Cr	~11% at.	~8% at.	~15% at.	~4% at.	~8% at.	~4% at.
Co	~15% at.	~10% at.	~15% at.	~8% at	~11% at.	~8% at
Ni	~58% at.	~62% at	~55% at	~66% at	~62% at.	~66% at
Mo	~0.5% at		~0.8% at			
Ta		~2% at		~3% at.	~2% at	~3% at.
W	~2.5% at.	~3% at.	~3% at.	~2% at.	~3% at.	~2% at.
Re	~2% at.	~2% at.	~2.6% at.			

Tabla 6.3. Valores en porcentaje atómico de las fases gamma y gamma prima de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de fatiga térmica de los diferentes planos.

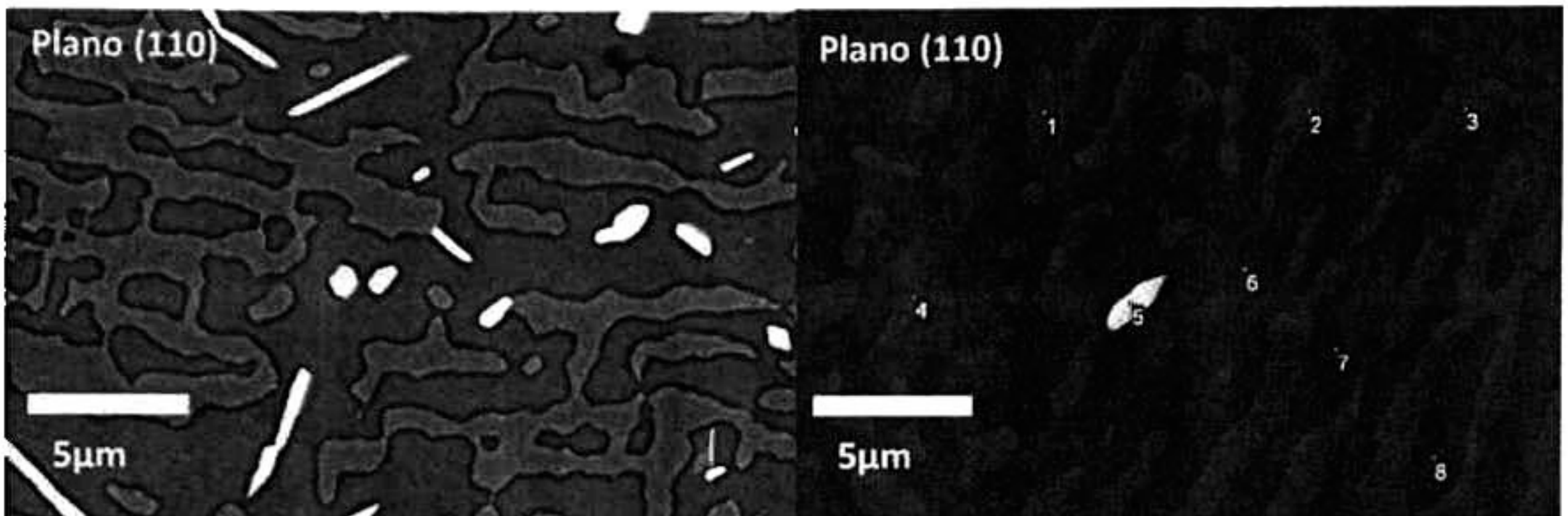


Figura 6.13. Imágenes del plano (110) de la superaleación CMSX-4 con ciclos de fatiga térmica.

La composición química encontrada en la superaleación CMSX-4 con ciclos de fatiga térmica en los diferentes planos (001), (110) y (111) de la fase  $\gamma$  y la fase  $\gamma'$ , se presenta en la Tabla 6.4. En la Figura 6.13. Se observa la aparición de fases brillantes con forma redonda y de aguja con altos contenidos de W, Re, Co y Cr. De acuerdo a los valores encontrados, hubo segregación de Re y W de la fase  $\gamma$ , hacia las fases brillantes después de los 1467 ciclos de FT. En la fase  $\gamma'$  no hubo cambio en la composición química después de los ciclos de FT.

Elementos	Superalación CMSX-4 con ciclos de fatiga térmica								
	Gamma			Gamma Prima			Fase brillante		
	(001)	(110)	(111)	(001)	(110)	(111)	(001)	(110)	(111)
Al	~10% at.	~9% at.	~9% at.	~15% at.	~16% at.	~15% at.	~2% at.	~4% at.	~1% at.
Ti	~1% at.		~1% at.	~2% at.	~2% at.	~2% at.			
Cr	~12% at.	~15% at.	~15% at.	~4% at.	~3% at.	~3% at.	~18% at.	~14% at.	~17% at.
Co	~14% at.	~15% at.	~15% at.	~8% at.	~8% at.	~8% at.	~15% at.	~15% at.	~16% at.
Ni	~62% at.	~60% at.	~59% at.	~66% at.	~66% at.	~67% at.	~27% at.	~36% at.	~26% at.
Mo	~1% at.	~1% at.	~1% at.						~3% at.
Ta				~3% at.	~3% at.	~3% at.			
W				~2% at.	~2% at.	~2% at.	~18% at.	~15% at.	~18% at.
Re							~20% at.	~16% at.	~19% at.

Tabla 6.4. Valores en porcentaje atómico de las fases gamma y gamma prima de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT de los diferentes planos.

### 6.2.3. Análisis mecánico de la superaleación monocristalina base Níquel CMSX-4

Antes de comenzar con los ensayos de indentación en la superaleación CMSX-4, la función de área se obtuvo de las mediciones realizadas en sílice fundida (material estándar). Con el objetivo de tener datos confiables y repetibles. Se usaron una serie de 49 indentaciones para el ajuste; mismas que se utilizaron para obtener el radio de contacto de las de los indentadores Berkovich y esferocónico. Los datos experimentales se muestran en la Figura 6.13. Los cuales se ajustan a la Ec. 6.1.

$$A_c = \pi a^2 = -\pi h_c^2 + 2R_T h_c \quad \text{Ec. 6.1.}$$

En la Figura 6.14. se grafica el área de contacto ( $A_c$ ) contra la profundidad de contacto ( $h_c$ ). La pendiente de los valores graficados nos proporciona el valor del radio del indentador. De cada uno de los datos se obtuvo su regresión lineal con su respectivo valor de radio de punta. Al punto con mayor regresión lineal le corresponde el valor más aproximado de radio de punta del indentador, ver el inciso b) de la Figura 6.14.

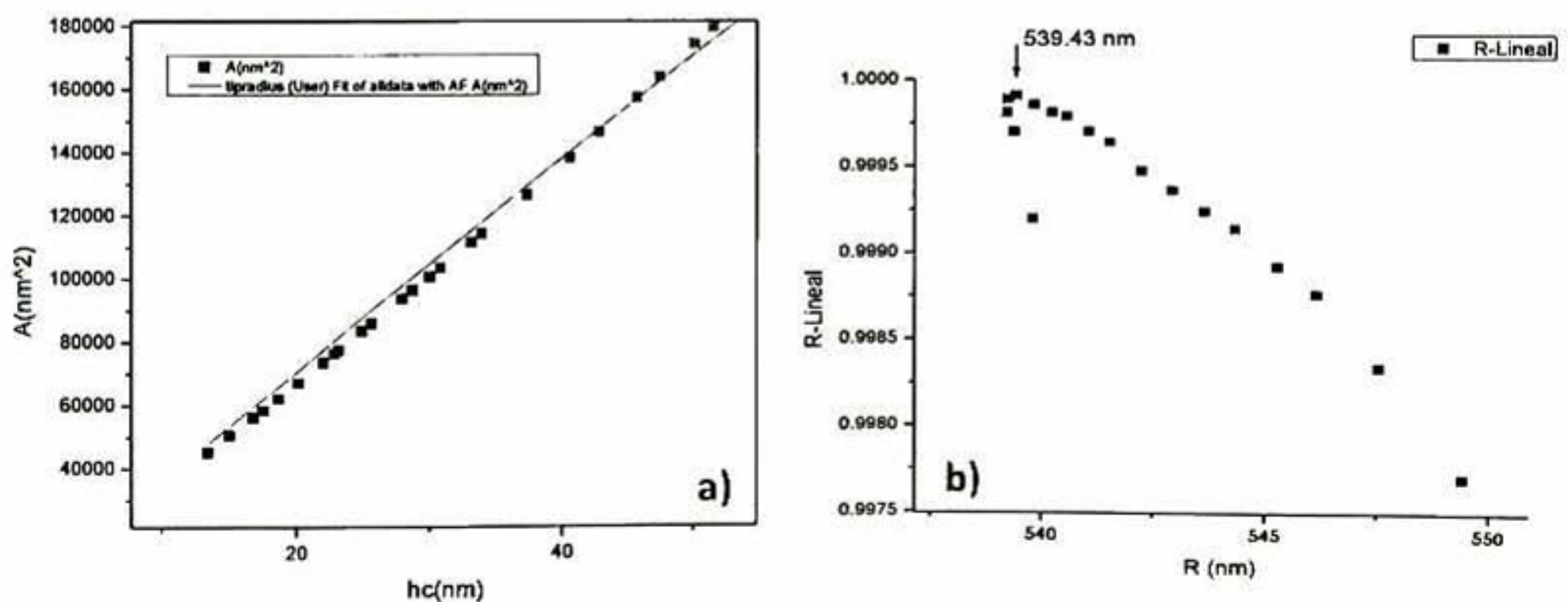


Figura 6.14. Gráfica de la función de área obtenida para la punta de indentador Berkovich.

---

Con el área de contacto definida arriba, las propiedades mecánicas de la superaleación CMSX-4 pueden caracterizarse de manera correcta bajo diferentes condiciones de carga. Las medidas de nanoindentación de la superaleación CMSX-4 se realizaron en el equipo Hysitron UBI 1, aplicando cargas de 500 a 2000  $\mu\text{N}$ , obteniendo profundidades de indentación en el rango de 20 a 78 nm. Una vez finalizadas las pruebas, el sistema almacena automáticamente los datos de carga aplicada y profundidad de penetración. Posteriormente estos datos son analizados teniendo en cuenta la función de área de la punta de diamante del indentador utilizado, a fin de determinar la dureza y el módulo de elasticidad de la muestra.

Después de éste primer análisis, se hace un primer filtro a las curvas de carga-desplazamiento ( $P-h$ ). Este filtro consiste en comparar las curvas obtenidas, con el fin de detectar aquellas que presentan formas irregulares o se encuentran desplazadas del origen. Las curvas que no presentan un comportamiento normal, son eliminadas debido a los valores erráticos que generan. Sobre las gráficas obtenidas, se realizaron los ajustes pertinentes para determinar la dureza y el módulo de elasticidad de la superaleación CMSX-4 en sus diferentes planos (001), (110) y (111).

Los radios de las puntas Berkovich y esferocónica fueron  $\sim 600$  nm y  $\sim 2400$  nm respectivamente. Para cada muestra, al menos 20 indentaciones fueron hechas. Los resultados dados aquí representan un promedio del grupo de ensayos de nanoindentación realizados. Durante la caracterización de las propiedades mecánicas de la superaleación CMSX-4, se observó un salto muy marcado en la curvas de carga-desplazamiento; este salto se repite en los diferentes planos analizados (001), (110) y (111); todos en la sección de carga de la curva. Sabemos que los instrumentos de nanoindentación proveen aproximaciones válidas para explorar la plasticidad inicial del cristal durante el contacto.

Cuando el indentador hace contacto con el material, la muestra inicialmente experimenta deformación elástica hasta que la carga aplicada alcanza el valor crítico y por tanto se presenta la plasticidad de la muestra [66]. En nanoindentación una deformación espontánea se manifiesta por el desplazamiento repentino y brusco, conocido como pop-in (burst). El fenómeno se atribuye al inicio de dislocaciones en la red o al rompimiento de la capa de óxido en la superficie de la muestra. Sin embargo, el mecanismo intrínseco de éste evento en la evolución de la deformación elástica a plástica no está bien entendido. De hecho, dudas aún permanecen si la deformación plástica se inicia antes de los eventos de pop-in. Sin embargo, el efecto observado de pop-in no puede ser atribuido únicamente a la deformación plástica durante la carga de los ensayos de nanoindentación.

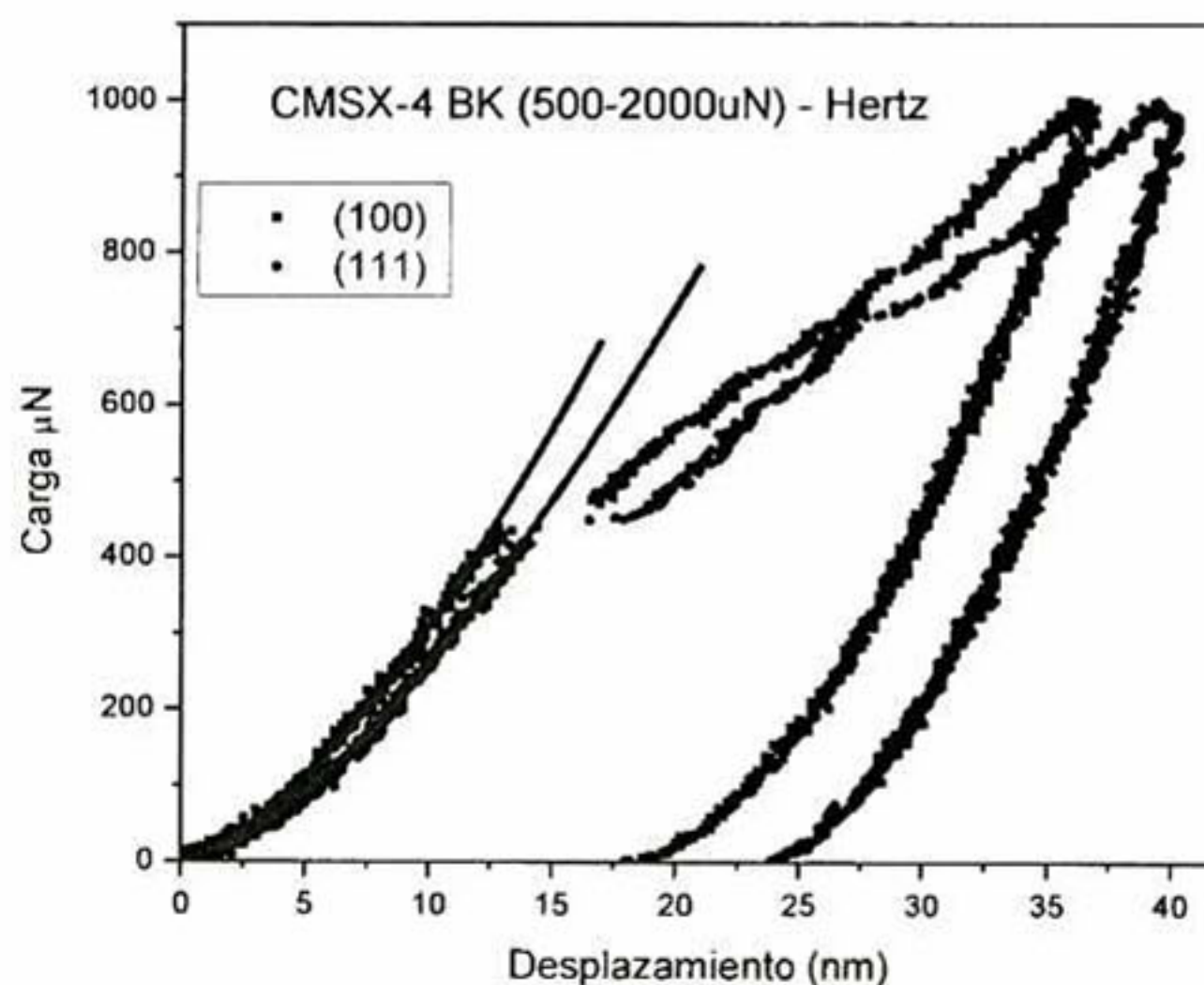


Figura 6.15. Curvas carga- desplazamiento, donde se muestra el pop-in.

Recientemente Li y colaboradores [67] y Van Vliet y colaboradores [68] estudiaron las primeras etapas de plasticidad de monocristales (Al, Cu) a través de experimentos de nanoindentación y simulación de dinámica molecular.



---

Sus resultados muestran que el esfuerzo de corte local máximo generado debajo del indentador, se aproxima a la resistencia de corte del material, por lo que toma lugar una nucleación homogénea de dislocaciones debajo de la superficie de la muestra, produciendo un desplazamiento en las curvas carga-desplazamiento. Los puntos de nucleación de las dislocaciones están altamente influenciados por el grado de anisotropía elástica del cristal.

La Figura 6.15. Muestra una curva típica carga-desplazamiento ( $P-h$ ) de los planos (001) y (110) con los diferentes indentadores usados (Berkovich y Esferocónica). La discontinuidad o mejor llamado pop-in, ocurre a una carga cercana de 500  $\mu\text{N}$ . Esta carga es semejante a la encontrada por los autores K. Durst y M. Göken [69], usando un radio de punta Berkovich de  $\sim 500$  nm. La mayoría de los ensayos de nanoindentación realizados en la superaleación CSMX-4, presenta pop-in. Esta discontinuidad se presenta alrededor de los  $\sim 500 \pm 50$   $\mu\text{N}$ , cercana a la profundidad de penetración de los  $\sim 13$  nm, la longitud del desplazamiento observado tiene valores aproximados a  $\sim 2$  nm.

Con el objetivo de identificar si existe o no aparición del pop-in a cargas más bajas, se realizaron ensayos de indentación a 500  $\mu\text{N}$ , las curvas se observan en la Figura 6.16. d). Aparentemente las curvas de carga y descarga se encuentran solapadas, indicando deformación puramente elástica antes de la aparición del pop-in. Por lo que los valores de carga inicial pueden modelarse de acuerdo a la Ec. 3.19. La carga inicial de la curva antes del pop-in se ajusta al modelo Hertziano, el cual indica que el cristal se comporta elásticamente, en el proceso de carga, por lo que el pop-in es un indicio del comienzo de deformación plástica.

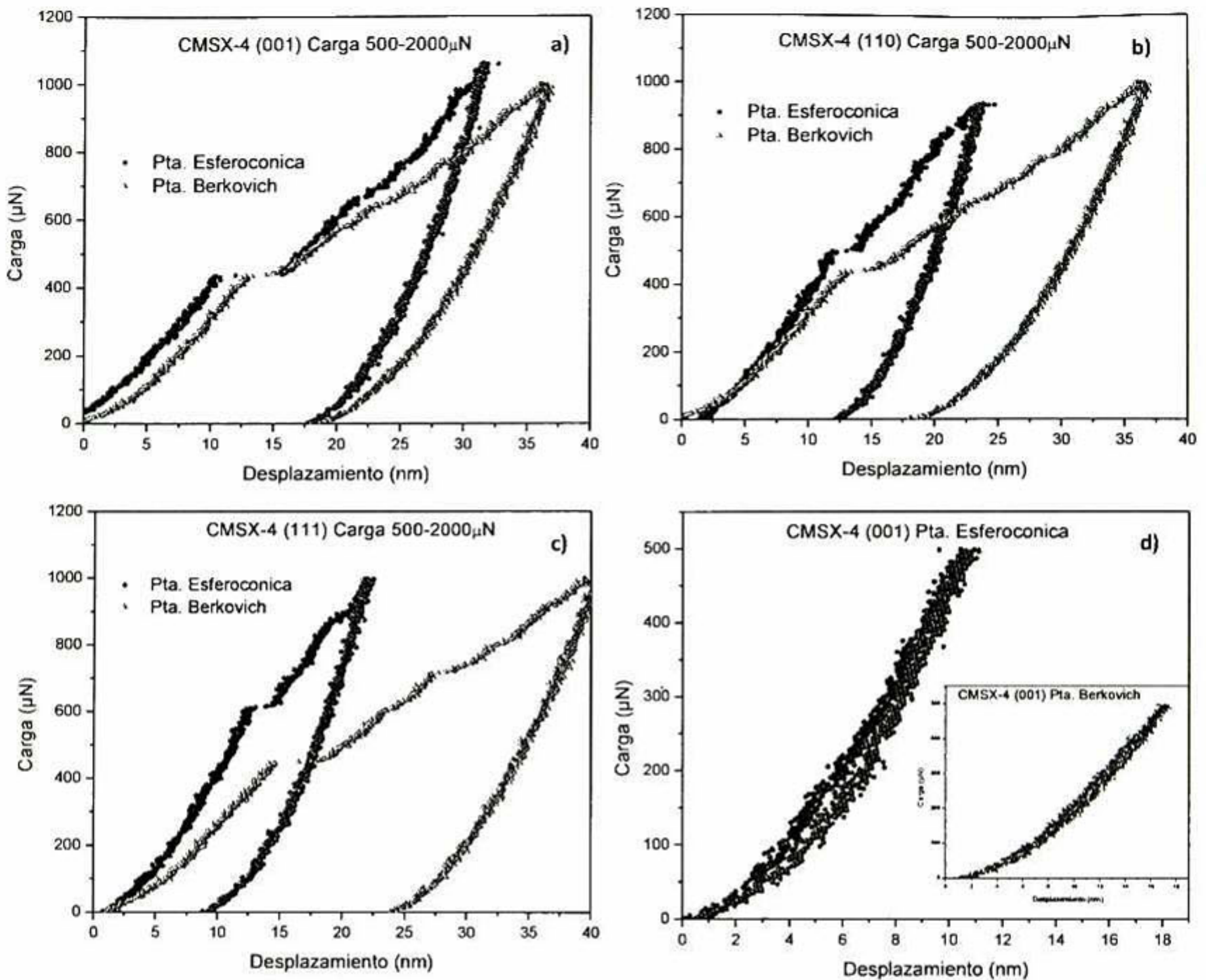


Figura 6.16. Curvas carga-descarga de los indentadores Berkovich y esferocónico a 1000  $\mu\text{N}$ , de los diferentes planos cristalográficos (001), (110) y (111). En la imagen d) se observa la curva de carga y descarga antes de la aparición del pop-in.

Del modelo de contacto Hertziano, el esfuerzo máximo debajo del indentador puede evaluarse. Para la carga elástica de una esfera sobre una superficie plana, la presión máxima debajo de la indentación  $P_m$  puede obtenerse por [70]:

$$P_m = \left( \frac{6E_f^2}{\pi^3 R^2} \right)^{1/3} P^{1/3} \quad \text{Ec. 6.2.}$$

La orientación cristalográfica es un factor importante para controlar el efecto de pop-in de los cristales. Un ejemplo de la dependencia de orientación del fenómeno de pop-in, fue observado en los cristales de oro [71]. Al crear una indentación, múltiples deslizamientos del sistema deben ser activados, para cumplir los requerimientos de esfuerzos elásticos de la geometría de la indentación [71]. Cuando las indentaciones se realizan en diferentes orientaciones de un cristal, un número diferente de deslizamientos del sistema se activa con diferentes esfuerzos de corte, permitiendo diferentes densidades y configuración de las dislocaciones.

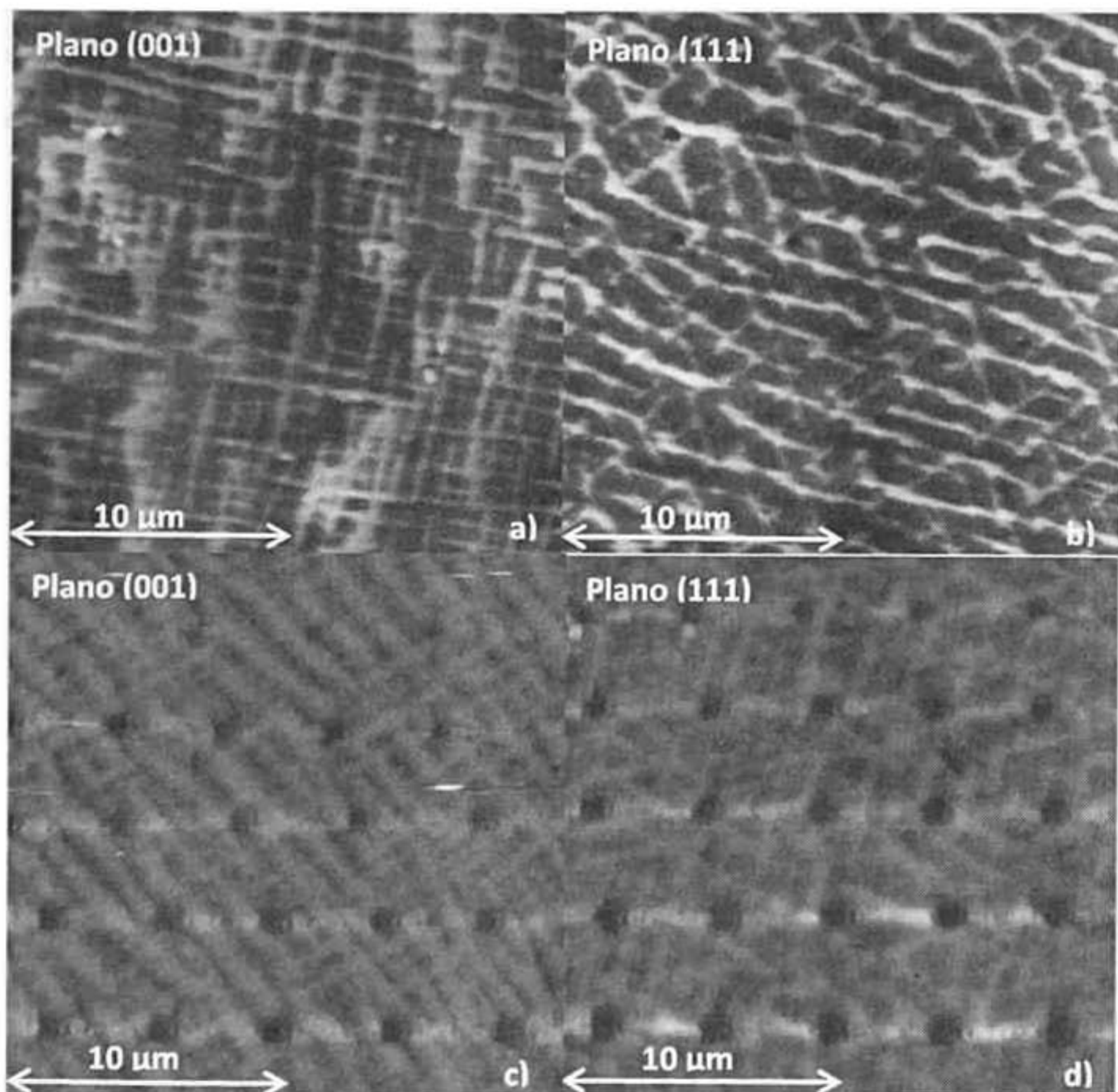


Figura 6.17. Planos (001) y (111) de la superaleación CMSX-4. Indentaciones con la punta Berkovich a), b) y la punta Esferocónica c), d). Imágenes obtenidas del equipo de nanoindentación.

El módulo de elasticidad reducido se determinó a partir de las indentaciones realizadas en la superaleación CMSX-4, usando un indentador Berkovich (~600 nm) y un indentador esferocónico (~2400 nm). El método estándar de Oliver & Pharr [47], se empleó para evaluar los datos correspondientes a la descarga de las curvas  $P-h$ ; los datos de carga de las curvas  $P-h$ , fueron evaluados por el método de Hertz, haciendo uso de la Ec. 3.19. De acuerdo con [69], la matriz y los precipitados presentan propiedades elásticas similares, por lo que la influencia de los alrededores de alguna de las fases (la matriz o los precipitados) es pequeña.

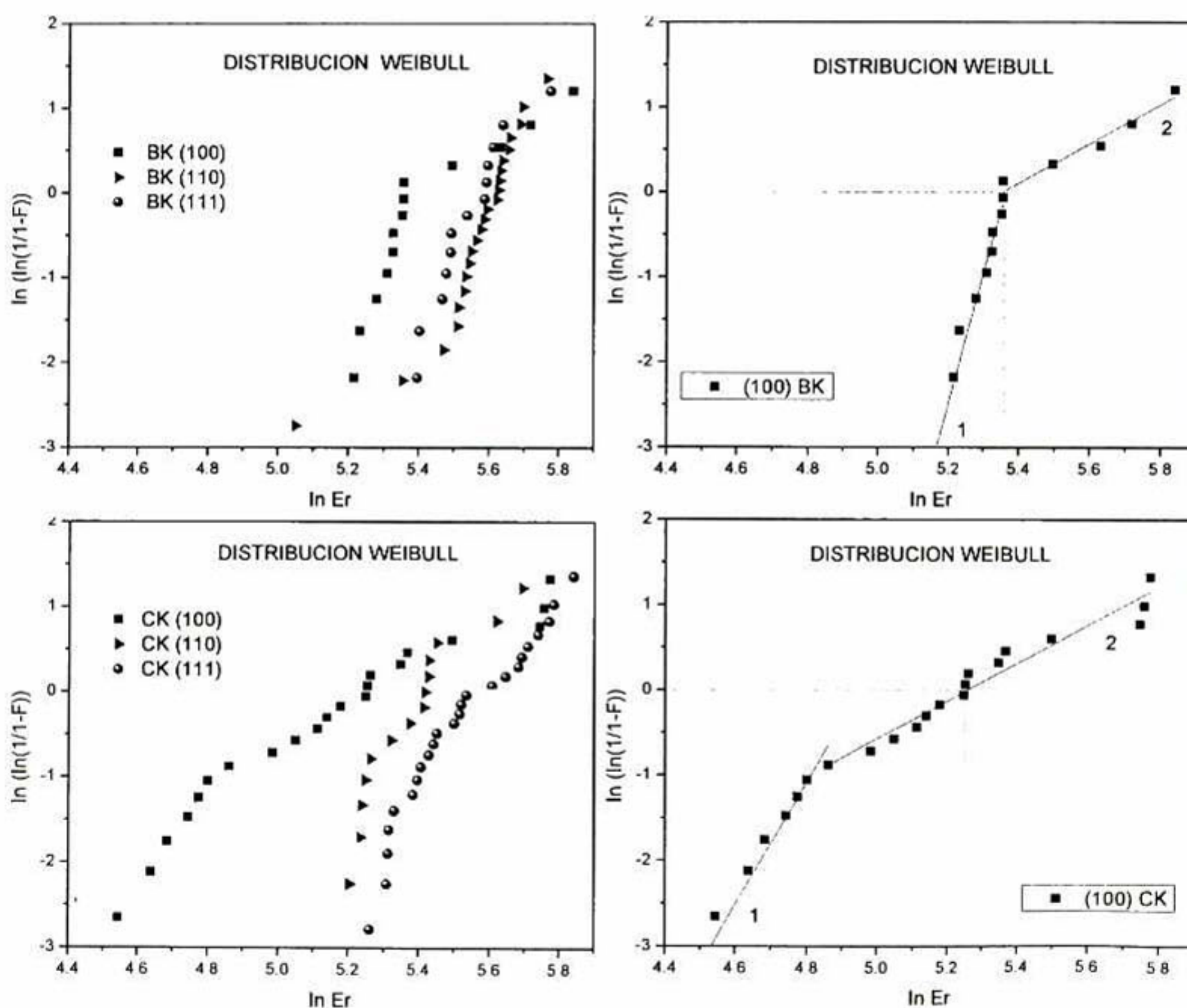


Figura 6.18. Análisis de graficas de distribución Weibull de los diferentes planos cristalográficos de los superaleación CMSX-4, con la punta Berkovich (BK) y la punta esferocónica (CK).

Se realizó el análisis de los datos obtenidos del módulo de elasticidad reducido en los diferentes planos cristalográficos con las dos puntas utilizadas. Para ello se empleó la estadística Weibull (ver la sección A3). La Figura 6.18. Refleja el conjunto de datos obtenidos para el módulo de elasticidad reducido. El módulo reducido correspondiente al plano analizado, es aquel que intersecta en el valor cero del eje Y, que corresponde a la pendiente 2 en todas las curvas estudiadas. El análisis por separado de cada una de las curvas graficadas para los diferentes planos, presentan dos pendientes marcadas. La causa acerca de la diferencia de pendientes no se ha resuelto hasta el momento, más sin embargo, atribuimos esa desigualdad en pendientes a la diferencia que pudiera encontrarse en las dos fases encontradas en la superaleación CMSX-4 sin FT; nos referimos a la fase  $\gamma$  y la fase  $\gamma'$ . Presentando valores altos en propiedades mecánicas, como se ha descrito en la literatura, la fase  $\gamma'$ .

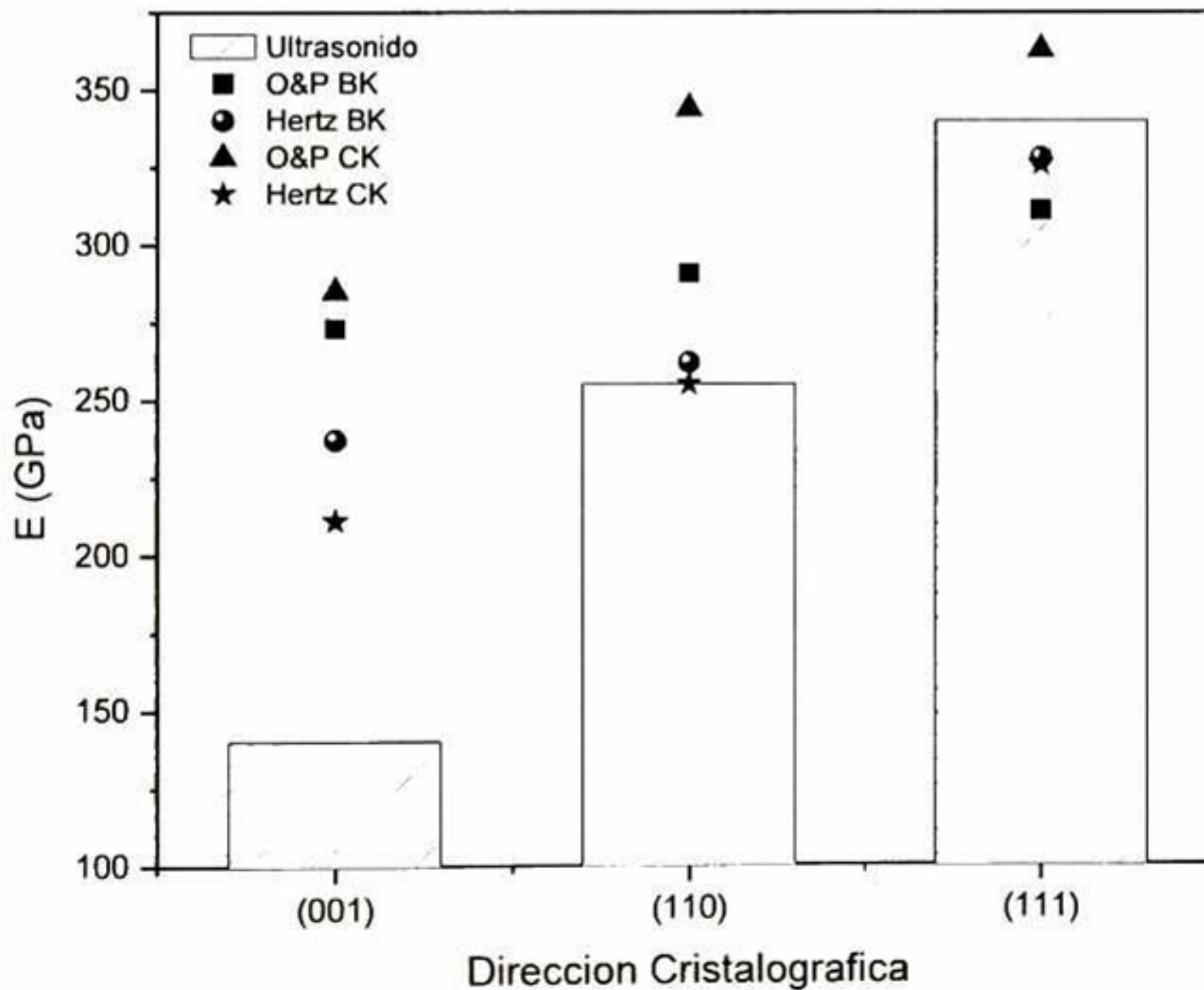


Figura 6.19. Valores de módulo de elasticidad para los diferentes planos de la superaleación CMSX-4 con la punta Berkovich (BK) y la punta esférica (CK).

En la Figura 6.19. se representan los valores del módulo de elasticidad ( $E$ ) para los planos (111), (110) y (001). Para la obtención del módulo de elasticidad, se empleó la Ec. 3.5, tomando  $E$  del diamante de 1140 GPa y  $\nu$  (coeficiente de Poisson) de 0.07 y un  $\nu$  para la superaleación CMSX-4 de 0.03. Las barras graficadas corresponden a los valores encontrados por el método de ultrasonido en volumen (bulk) de la superaleación CMSX-4 [1], ver Tabla 6.5. de resultados.

Los valores obtenidos por el método de Oliver y Pharr en cada uno de los planos se encuentran por encima del valor esperado para la superaleación CMSX-4. Los valores que se acercan a los reportados en la literatura corresponden a aquellos que se analizaron con el método de Hertz con los datos de carga de la curva  $P-h$ . Los valores para el plano (001) están muy por encima del valor esperado, ver la Figura 6.18.

Módulo de elasticidad de la superaleación CMSX-4 sin FT						
Elementos	Pta. Berkovich (GPa)			Pta. Esferocónica (GPa)		
	(001)	(110)	(111)	(001)	(110)	(111)
Hertz	237	262	328	211	255	326
O & P	273	291	311	283	344	363

Tabla 6.5. Valores de módulo de elasticidad para los diferentes planos de la superaleación CMSX-4 con la punta Berkovich y la punta esferocónica.

Para corroborar el grado de desorientación del plano indentado de la superaleación CMSX-4 sin FT, se usó la técnica de EBSD, ver la Figura 6.20. El plano (001) presentó un grado de desorientación de  $13^\circ$ , el plano (1110) no presenta desorientación, el plano (111) presenta una ligera desorientación de  $4^\circ$

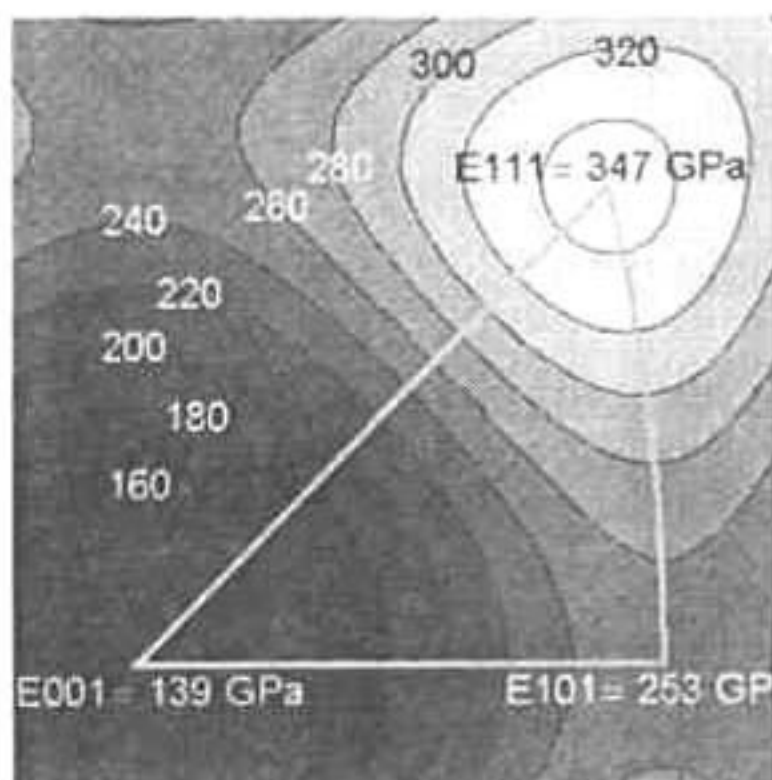


Figura 6.20. Valores reportados para el módulo de elasticidad [1], usando el método de ultrasonido para la superaleación CMSX-4 en volumen.

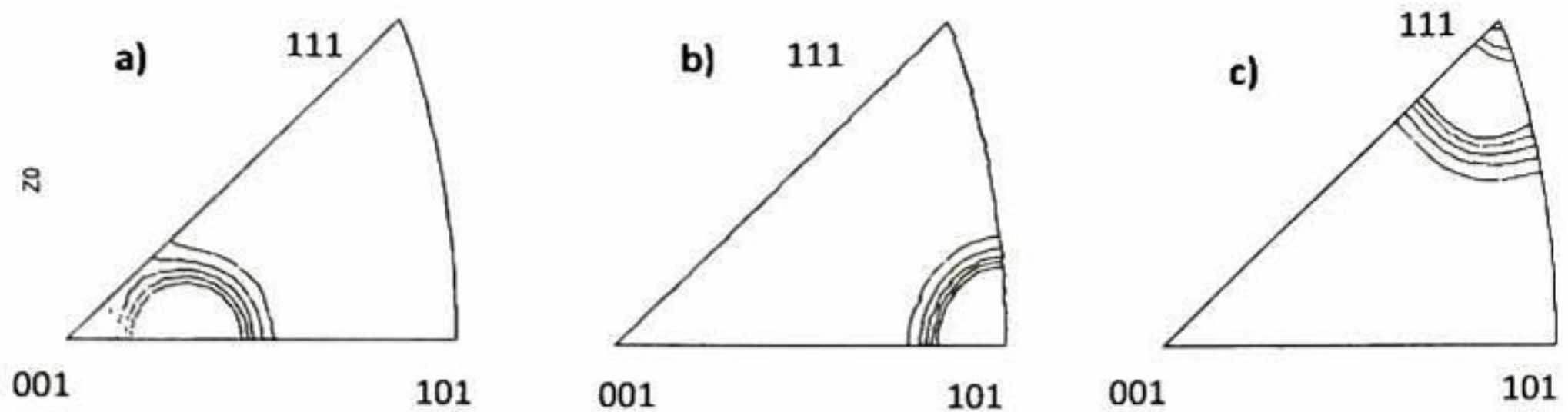


Figura 6.21. Imágenes polares inversas obtenidas por la técnica de EBSD de los diferentes planos (001) a), (110) b) y (111) c), de la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT.

El grado de desorientación observado en la Figura 6.23. a) comparado con la Figura 6.21. Cae cerca de los valores de  $\sim 200$  GPa, por lo que la similitud en valores entre los planos (001) y (110) observados en la Figura 6.20. Se debe a la desorientación del plano. Hasta ahora no se han encontrado en la literatura, la caracterización de módulo de elasticidad en los diferentes planos, usando indentadores esferocónicos que asemejen los valores ya reportados de la superaleación CMSX-4.

Del mismo modo en que se obtuvieron las graficas correspondientes al análisis Weibull para la superaleación CMSX-4 sin ciclos de fatiga térmica, se produjeron aquellas graficas que corresponden a la misma aleación sometida a ciclos de fatiga térmica, Figura 6.21.

En la Figura 6.22. Se puede observar el ajuste de una sola pendiente en cada uno de los planos analizados en comparación con la Figura 6.18. donde las pendientes encontradas corresponden a dos distintos valores.

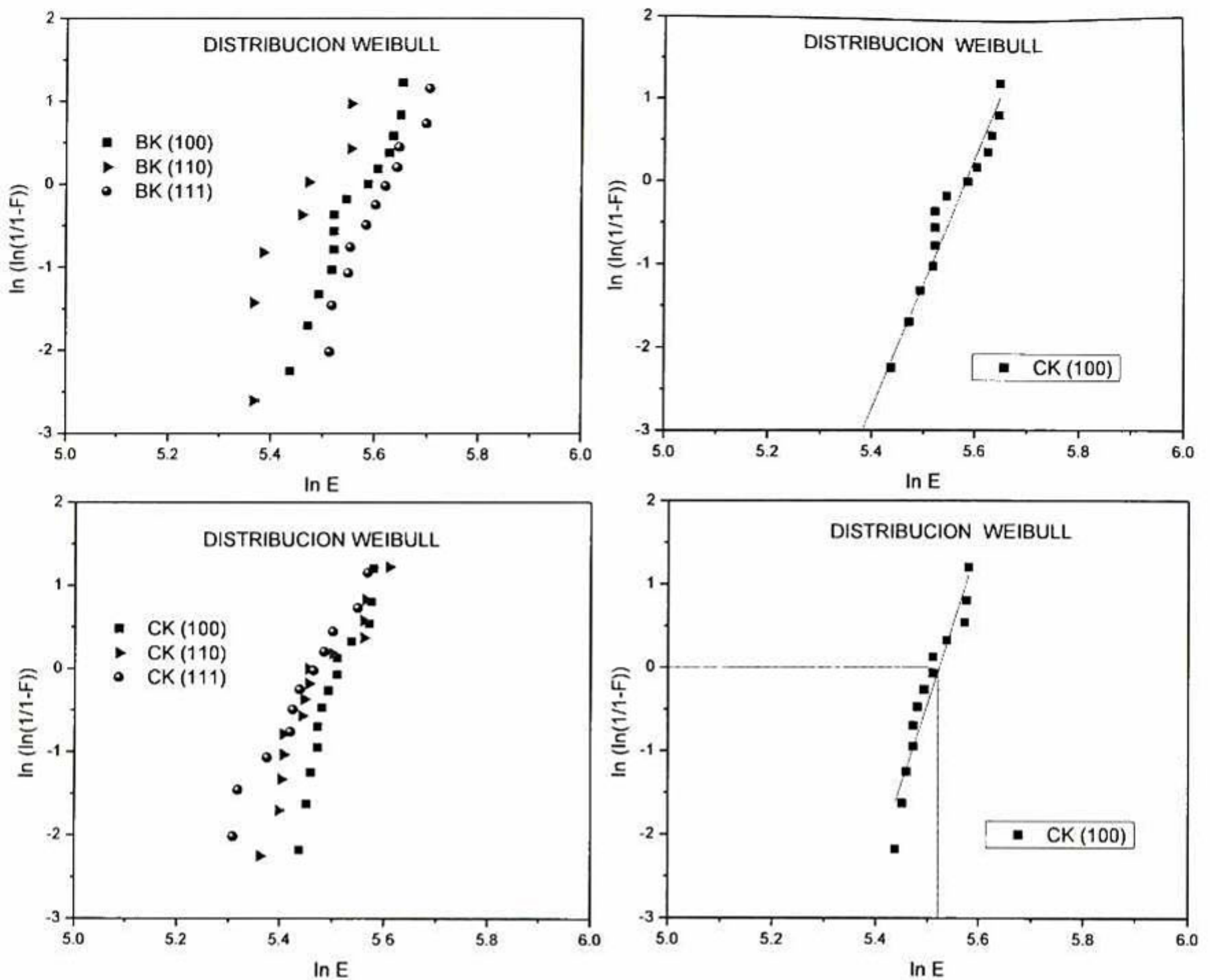


Figura 6.22. Análisis de graficas de distribución Weibull de los diferentes planos cristalográficos de los superaleación CMSX-4 con ciclos de fatiga térmica, con la punta Berkovich (BK) y la punta esferocónica (CK).

Los rangos del logaritmo natural del módulo de elasticidad encontrados en la superaleación con ciclos de fatiga térmica son similares a los encontrados en la superaleación sin ciclos de FT. Una característica importante observada en las graficas de la Figura 6.22. Es con relación a los valores de cada uno de los planos, ya que todos siguen una misma tendencia, tanto en las graficas con indentador Berkovich como en las graficas utilizando el indentador esferocónico, tendencia que se comporta diferente en las muestras reportadas en la Figura 6.18.



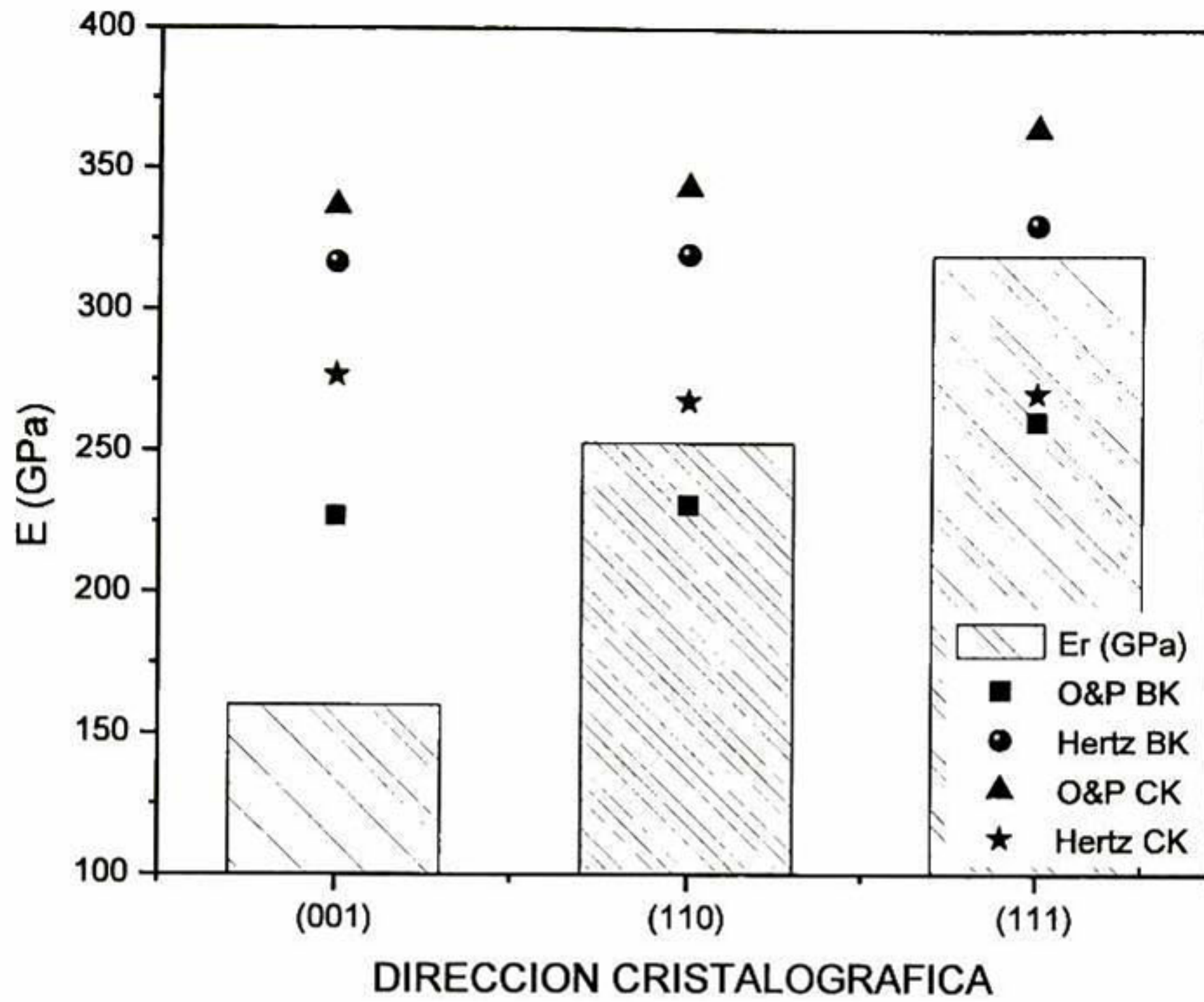


Figura 6.23. Valores de módulo de elasticidad para los planos (001), (110) y (111) con la punta Berkovich y la punta esferocónica para la superaleación CMSX-4 sin ciclos de FT.

La Figura 6.23. Refleja cambio en el módulo de elasticidad de la superaleación CMSX-4 con ciclos de fatiga térmica utilizando las puntas Berkovich y esferocónica con los distintos métodos de análisis. En cada uno de los diferentes planos se observa una tendencia similar en los datos, es decir, no hay cambio significativo en el valor del módulo de Young de acuerdo al plano. Es claro que no existe correlación conforme al método ni al tipo de punta utilizada, por lo que es necesario realizar más experimentos para llegar a una prueba concluyente. Podemos argumentar que el cambio puede ser debido al completo desacople de las fases gamma y gamma prima, ya que se encuentran totalmente desordenadas en todos los planos, los valores en los que oscila el rango de módulo de elasticidad se encuentra desde los 225 GPa a los 350 GPa.

El grado de desorientación en los planos para la superaleación CMSX-4 sometido a ciclos térmicos es nulo ya que fue comprobado usando EBSD, ver Figura 6.23.

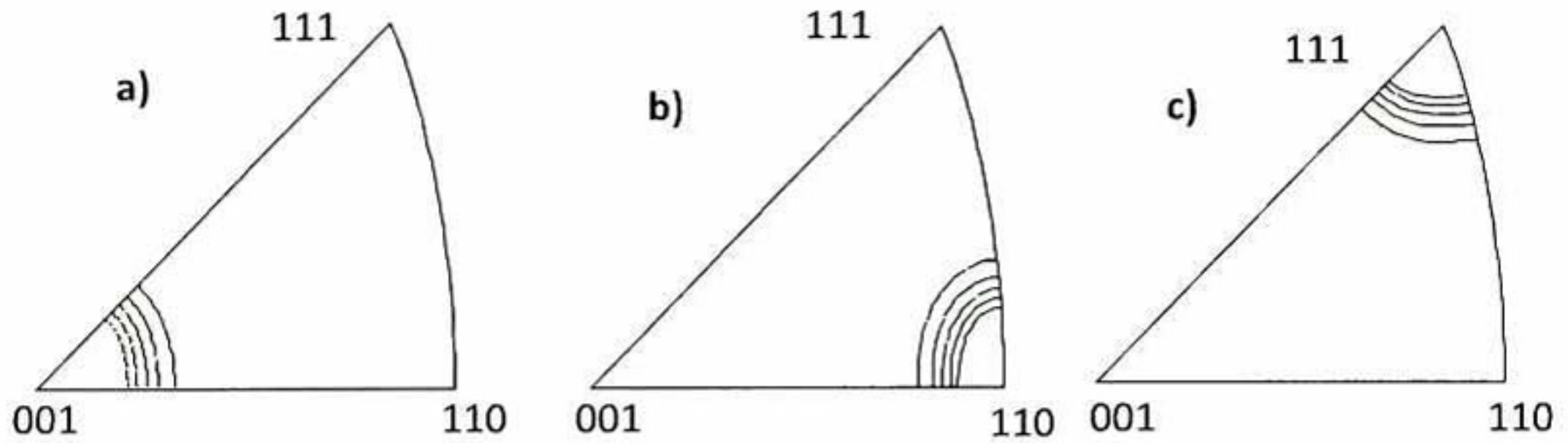


Figura 6.24. Imágenes polares inversas obtenidas por la técnica de EBSD de los diferentes planos (001) a), (110) b) y (111) c), de la superaleación CMSX-4 con ciclos de FT.

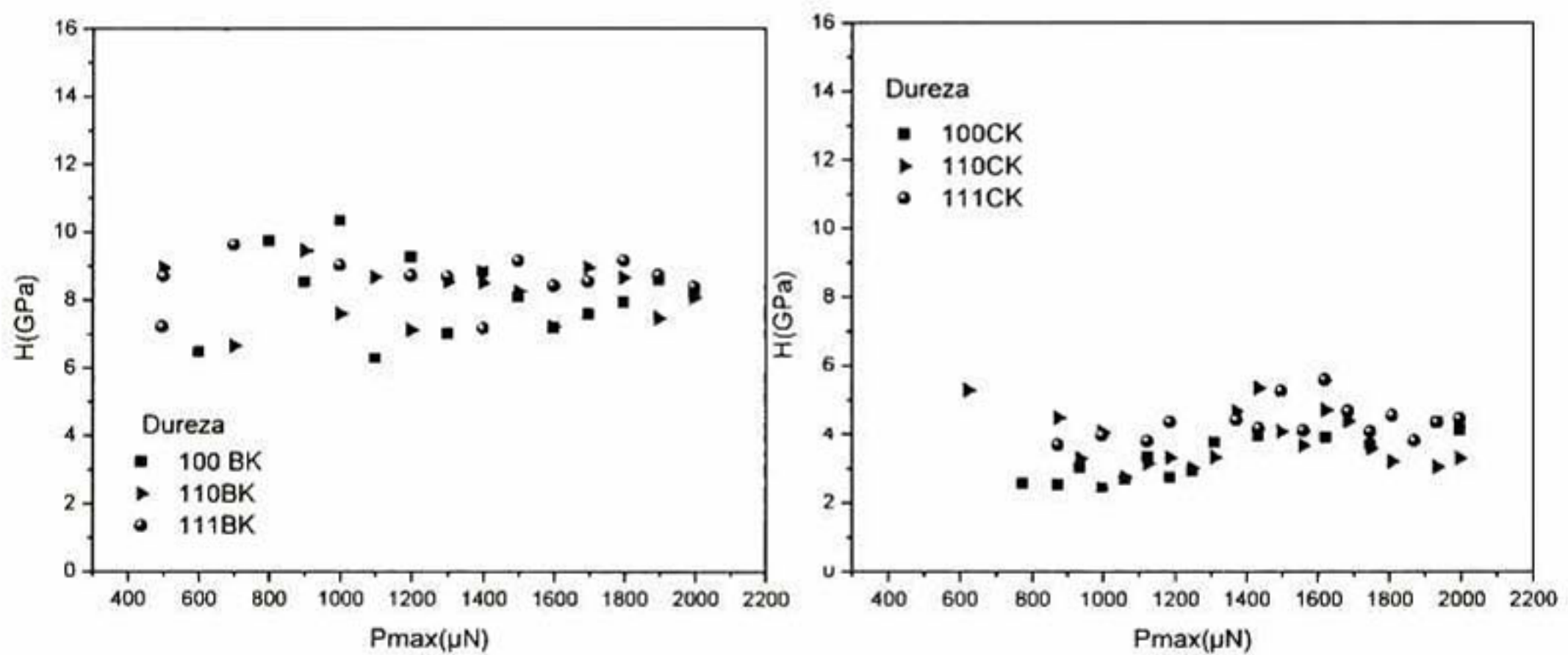


Figura 6.25. Grafico de valores de dureza registrado para los distintos planos de la superaleación CMSX-4, usando indentadores Berkovich (BK) y esferocónico (CK).

Los valores encontrados de dureza para las dos distintos indentadores usados, usando la Ec. 3.17, se presentan en la Figura 6.25. El rango de dureza para los diferentes planos analizados (111), (110) y (001), usando el indentador Berkovich se encuentran de entre  $\sim 7$  a  $\sim 9$  GPa, con el indentador esferocónico los valores de dureza se encuentran entre  $\sim 2$  y  $\sim 4$  GPa.

---

Esta diferencia de debe a las distintas áreas de punta de los indentadores que están en contacto con el material, de acuerdo con la Ec. 3.17. Valores de dureza ya reportados de las diferentes fases se asemejan a los datos presentados aquí. Se ha reportado que para la fase  $\gamma$  la dureza se encuentra entre  $\sim 5$  a  $\sim 7$  GPa y para la fase  $\gamma'$  esta con un rango de  $\sim 8$  a  $\sim 9$  GPa [69].

Debido a las dimensiones que presenta la fase  $\gamma$  de la superaleación CMSX-4 y a nuestros diámetros de punta, es complicado realizar indentaciones puntuales sobre cada una de las fases. Los resultados presentados aquí, corresponden al promedio de las dos fases presentes en nuestro material.



---

## 7. Conclusiones

La evolución microestructural del recubrimiento de unión  $\beta$  - (Ni, Pt)Al + PtAl<sub>2</sub> está influenciada significativamente por el tipo de exposición térmica a las que son sometidas las muestras. Las muestras han sido caracterizadas, presentando ciclos de fatiga térmica con temperaturas de 1100°C durante periodos de tiempo de 50 minutos y tiempos de enfriamiento de 10 minutos, alcanzando una vida de 1467 ciclos hasta presentar desprendimiento del recubrimiento cerámico (TC).

Los resultados experimentales expuestos en el presente trabajo esclarecen algunos aspectos de morfología y microestructura que se observa a lo largo del BC. Existe una severa degradación de los recubrimientos de aluminuros de Ni modificados con Pt después de haber sido sometidos a ciclos de FT. El BC con ciclos de FT presenta una completa dilución de la fase PtAl<sub>2</sub> encontrada inicialmente en el BC sin ciclos de FT. Hay transformación de las fases iniciales de (Ni, Pt)Al+ PtAl<sub>2</sub> a una fase homogénea de  $\gamma'$ - (Ni<sub>3</sub>Al) +  $\gamma'$ - Ni después de 1467 ciclos de FT.

De acuerdo a los resultados se observados, después de 1467 ciclos de fatiga térmica a los que se somete el sistema TBC, el fenómeno de rugosidad no se observa en la interfase entre la zona de interdifusión y la superaleación CMSX-4.

La técnica de nanoindentación es sensible al fenómeno de anisotropía que se presenta en la superaleación CMSX-4 en los diferentes planos (111), (110) y (001). Usando el método de Hertz de análisis de datos con la punta esferocónica, los valores fueron los siguientes: 211 GPa, 255 GPa y 326 GPa, para los planos (001), (110) y (111), respectivamente. Información que hasta el momento no se ha encontrado en la literatura.

---

Los valores correspondientes al módulo de elasticidad en la SA-CMSX-4, con ciclos de FT presentan una similitud de datos con las diferentes puntas utilizadas y los diferentes métodos de análisis en cada uno de los planos analizados (001), (110) y (111). Los resultados obtenidos por el método de Hertz se encuentran en el rango de 275 GPa a 325 GPa, los correspondientes con el método de O&P están en 225 GPa y 350 GPa correspondiente a las puntas Berkovich y esferocónica. Estos valores de acuerdo a la literatura varían dependiendo el tipo de tratamiento térmico que se lleven a cabo en las muestras.

---

## 8. Perspectivas

La evolución de la caracterización mecánica sobre el recubrimiento unión (Ni, Pt)Al representa un punto de partida importante, para el desarrollo y generación de los álabes de turbina. Los resultados encontrados en el recubrimiento de unión aquí investigados, son punto de partida para generar un conocimiento amplio acerca del desarrollo de las propiedades mecánicas durante los ciclos de fatiga térmica y de esta manera poder relacionar cambios microestructurales y químicos, conforme el avance de cada ciclo térmico. El incremento o disminución de estos valores, proporcionará una visión amplia acerca de la degradación de las turbinas en campo.

Hoy en día los materiales que integran los sistemas de barreras térmicas son más resistentes a la corrosión, desgaste y oxidación. El desarrollo de sistemas policristalinos de recubrimiento unión como lo son los MCrAlY's (M= Mo y/o Cr) dan prueba de ello. Por lo que el conocimiento generado a partir del comportamiento mecánico de los recubrimientos de unión de (Ni, Pt)Al sería punto de partida para el desarrollo del entendimiento de nuevos materiales.

El adelanto de las superaleaciones monocristalinas, y el consiguiente desarrollo de una mejor comprensión de sus propiedades mecánicas deben ser perseguidas con vigor. Para ello es necesario el entendimiento del fenómeno de anisotropía observado en los diferentes planos de la superaleación CMSX-4, el cual se refleja empleando la técnica de nanoindentación. Por lo que el uso de ésta técnica en los diferentes tipos de aleaciones monocristalinas base Níquel sería de gran interés, con el objetivo de conocer módulos de elasticidad de dichos materiales que aún no han sido explorados, permitiendo el acoplamiento de las propiedades mecánicas locales con las propiedades macroscópicas de la muestra. Esta información proporcionará las herramientas necesarias para el desarrollo de estrategias de generación de nuevas aleaciones que permitan un mayor rendimiento y mejor empleo de los recursos.

---



---

## 9. Bibliografía

- [1] R.C. Siebörger, D.H. Knake and U. Glatzel, *Temperature dependence of the Elastic Moduli of Nickel-base Superalloy CMSX-4 and its Isolates phases*, Materials Science and Engineering, 298: 26- 33, 20001.
- [2] M.P. Boyce, *Gas Turbine Engineering Handbook*, 3a. ed. Inglaterra, 2006, 360 p. Gulf Professional Publish.
- [3] M. Durand-Charre, *The Microstructure of Superalloys*, Amsterdam, 1997, Gordon & Breach Science Publishers.
- [4] J.W. Christian, *Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Oxford, 1965, Pergamon Press.
- [5] M.S. Karunaratne, P. Carter and R.C. Reed, *On the diffusion of Aluminum and Titanium in the Ni-Rich Ni-Al-Ti system between 900 and 1200°C*, Acta Materialia, 49: 861–875, 2001.
- [6] K.J. Bloebaum, D. Van Heerden, A.J. Gavens and T.P. Weihs, *Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable  $Al_9Ni_2$  phase and analysis of its formation*, Acta Materialia, 51: 3871–3884, 2003.
- [7] S. Ochiai, Y. Oya and T. Suzuki, *Alloying behavior of  $Ni_3Al$* , Acta Metallurgica, 32: 289–298, 1984.
- [8] R.W. Cahn, P.A. Siemers and J.E. Geiger, *The order-disorder transformation in  $Ni_3Al$  and  $Ni_3Al - Fe$  alloys: 1. Determination of the transition temperatures and their relation to ductility*, Acta Metallurgica, 35: 2737–2751, 1987.
- [9] S.V. Prikhodko and A.J. Ardell, *Coarsening of gamma prime in Ni-Al alloys aged under uniaxial compression: III. Characterization of the morphology*, Acta Materialia, 51: 5021–5036, 2003.
- [10] G.A. Whittaker, *Precision casting of aero gas turbine components*, Materials Science and Technology, 2: 436–441, 1986.
- [11] M. McLean, *Directionally Solidified Materials for High Temperature Service*, Londres, Inglaterra, 1983, The Metals Society.

- 
- [12] P.R. Beeley and R.F. Smart, *Investment Casting*, Londres, Inglaterra, 1995, The Institute of Materials.
- [13] F.L. Versnyder and R.W. Guard, *Directional grain structures for high temperature strength*, Transactions of the American Society for Metals, 52: 485–493, 1960.
- [14] M.J. Goulette, P.D. Spilling and R.P. Arthey, *Cost-effective single crystals*, in R. H. Bricknell, Warrendale, 1984, 167–176p. PA: The Metallurgical Society of AIME.
- [15] B.H. Kear and B.J. Pearcey, *Tensile and creep properties of single crystals of the nickel-base superalloy Mar-M200*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239: 1209–1218, 1967.
- [16] T. Murakumo, T. Kobayashi, Y. Koizumi and H. Harada, *Creep behavior of Ni-base single-crystal superalloys with various  $\gamma'$  volume fractions*, Acta Materialia, 52: 3737–3744, 2004.
- [17] P. Caron, T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman, *High  $\gamma'$  solvus new generation nickel-based superalloys for single crystal turbine blade applications*, Warrendale, 2000, 737–746 p. Metals and Materials Society (TMS).
- [18] Y. Tamarin, *Protective Coatings for Turbine Blades*, 2002, ASM International.
- [19] G.W. Goward and D.H. Boone, *Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys*, Oxidation of Metals, 3: 475–495, 1971.
- [20] H.W. Tawancy, N.M. Abbas and T.N. Rhys-Jones, *The role of platinum in aluminide coatings*, Surface Coatings Technology, 49: 1–7, 1991.
- [21] N.P. Padture, M. Gell and E.H. Jordan, *Thermal barrier coatings for gas-turbine applications*, Science, 296: 280–284, 2002.
- [22] B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Y. Zhang, K. Prussner and K.B. Alexander, *Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion*, Materials Science and Engineering, A245: 201–211, 1998.
- [23] J.S. Wang and A.G. Evans, *Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of a thermally grown alumina on a nickel-based bond coat*, Acta Materialia, 47: 699–710, 1999.

- 
- [24] J.R. Nicholls, *Advances in coating design for high performance gas turbines*, *MRS Bulletin*, 28: 659–670, 2003.
- [25] R.L. Jones, K.H. Stern, *Metallurgical and Ceramic Coatings*, London, 1996, 194 p. Chapman and Hall.
- [26] P.G. Klemens, K.E. Wills, R. B. Dinwiddie and R.S. Graves, *Thermal Conductivity*, Lancaster, 1993, vol. 23, 209 p. Technomics.
- [27] W. Beele, *The evolution of thermal barrier coatings — status and upcoming solutions for today's key issues*, *Surface and Coatings Technology*, 120–121 p. 1999.
- [28] M.W. Chen, K.J.T. Livi, P. K. Wright and K. J. Hemker, *Microstructural characterization of a platinum-modified diffusion bond coat for thermal barrier coatings*, *Metallurgical and Materials Transactions*, 34A: 2289–2299, 2003.
- [29] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, *Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation*, *Acta Materialia*, 40: 3283–3293, 2000.
- [30] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, *Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation*, *Surface and Coatings Technology*, 163–164: 81–86, 2003.
- [31] M.Y. He, A.G. Evans and J.W. Hutchinson, *The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates*, *Acta Materialia*, 48: 2593–2601, 2000.
- [32] M.Y. He, J.W. Hutchinson and A.G. Evans, *Large deformation simulations of cyclic displacement instabilities in thermal barrier systems*, *Acta Materialia*, 50: 1063–1073, 2002.
- [33] M.W. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel and K. J. Hemker, *Characterisation and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings*, *Acta Materialia*, 51: 4279–4294, 2003.
- [34] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, *On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings, part I: An experimental assessment*, *Acta Materialia*, 52: 5115–5127, 2004.
- [35] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, *On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings, part II: Characterization of surface undulations and bond coat swelling*, *Acta Materialia*, 52: 5129–5141, 2004.

- 
- [36] A. Ges, H. Palacio, J. Sikora, *Cinética de crecimiento de fases metaestables ( $\gamma'$ ) en superaleaciones base Níquel*, Asociación Argentina de Materiales, 3: 1, 2006.
- [37] D. Siebörger, 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, 298: 26–33, 2001.
- [38] J.E. Gordon, *The New Science of Strong Materials*, Londres, 2006, Princeton University.
- [39] S. Kikuchi, *Diffraction of Kathode Rays by Mica*, Imp. Acad. Tokyo, 4: 271-477, 1928.
- [40] G.P. Thomson, *Diffraction of Electrons by a Single Crystal*, Proc. Roy. Soc. 133: 1-25, 1931.
- [41] D.G. Coates, *Kikuchi-like Reflection Patterns Obtained with the SEM*, Philosophical Magazine, 16: 1179, 1967.
- [42] A.C. Fischer-Cripps, *Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data*, Surface Coatings Technology, 200(14–15): 4153–4165, 2006.
- [43] A.C. Fischer-Cripps, *The Hertzian contact surface*, Journal Material Science, 34: 129–137, 1999.
- [44] I.N. Sneddon, *Business's problem for a rigid cone*, Proc. Cambridge Philos. Soc. 44: 492–507, 1948.
- [45] N.A. Stillwell and D. Tabor, *Elastic recovery of conical indentations*, Phys. Proc. Soc. 78 2: 169–179, 1961.
- [46] A.C. Fischer Cripps, *Nanoindentation*, 2<sup>a</sup>. Ed. New York, 2011, 280 p. Mechanical Engineering Series, Springer.
- [47] W.C. Oliver and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal Material Reserch, 74: 1564–1583, 1992.
- [48] H. Hertz, *Miscellaneous Papers*. MacMillan and Co. New York, 1896.
- [49] A.C. Fischer-Cripps, *Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data*, Surface Coatings Technology, 200: 14–15, 2006.

- 
- [50] M. Radovic, E. Lara-Curzio and L. Riester, *Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids*. Material Science Engineering, A368 (1–2): 56–70, 2004.
- [51] A.C. Fischer-Cripps, *A review of analysis methods for sub-micron indentation testing*, Vacuum, 58: 569–585, 2000.
- [52] H. Hertz, *On the contact of elastic solids*, J. Reine Angew. Math. 92: 156–171, 1881.
- [53] J.D. Sullivan y P. H. Lauzon, *Experimental probability estimators for Weibull plots*, Journal Material Science, 5: 1245-1247, 1986.
- [54] B. Bergman, *On the estimation of the Weibull modulus*, Journal of Materials Science Letters, 3: 689–692, 1984
- [55] B. Bergman, *Estimation of Weibull parameters using a weight function*, Journal of Materials Science Letters, 5(6): 611–614, 1986.
- [56] A. Khalili, & K. Kromp, *Statistical properties of Weibull estimators*, Journal of Materials Science, 26(24): 6741–6752, 1991.
- [57] R. Langlois, *Estimation of Weibull parameters*, Journal of Materials Science Letters, 10(18): 1049–1051, 1991.
- [58] K. Trustrum & A.D. Jayatilaka, *On estimating the Weibull modulus for a brittle material*, Journal of Materials Science, 14, 1080–1084, 1979.
- [59] U. Schulz, K. Fritscher & M. Peters, *EB-PVD  $Y_2O_3$  and  $CeO_2Y_2O_3$ -stabilized zirconia thermal barrier coatings — crystal habit and phase composition*, Surface Coating Technology, 82: 259-269, 1996.
- [60] H.J. Kim and M.E. Walter, *Characterization of the Degraded Microstructures of a Platinum Aluminide Coating*, Materials Science and Engineering: A360: 7–17, 2003.
- [61] B. Baufeld & U. Schulz, *Life Time Dependency on the Pre-coating Treatment of a Thermal Barrier Coating Under Thermal Cycling*, Surface and Coatings Technology, 201: 2667–2675, 2006.
- [62] Y.H. Zhang, D.M. Knowles & P.J. Withers, *Microstructural development in Pt-aluminide coating on CMSX-4 superalloy during TMF*, Surface and Coatings, 107: 76-83, 1998.

- 
- [63] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, *Surface rumpling of (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation*, *Acta Materialia*, 48: 3283-3293, 2000.
- [64] P.K. Wright, A.G. Evans, *Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4 (3): 255-265, 1999.
- [65] D. Pan, M.W. Chen, P.K. Wright, K.J. Hemker, *Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling*, *Acta Materialia*, 51: 2205- 2217, 2003.
- [66] W. Wang, C.B. Jiang and K. Lu, *Deformation Behavior of Ni3Al Single Crystals During Nanoindentation*, *Acta Materialia*, 51: 6169–6180, 2003 .
- [67] J. Li, K.J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh, *Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals*, *Nature*, 418: 307- 310, 2002.
- [68] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh, *Quantifying the early stages of plasticity through nanoscale experiments and simulations*, *Physical Review* , 67 (B): 104105, 2003.
- [69] K. Durst & M. Göken, *Micromechanical Characterisation of the Influence of Rhenium on the Mechanical Properties in Nickel-base Superalloys*, *Materials Science*, 389: 312–316, 2004.
- [70] Y.L. Chiu, A.H. Ngan, *Indentation strain burst phenomenon induced by grain boundaries in niobium*, *Acta Materialia*, 50:1599, 2002.
- [71] J.D. Kieley, J.E. Houston, *Nanomechanical properties of Au (111), (001), and (110) surfaces*, *Physics Review*, 57(B): 12588- 12594, 1998.
- [72] G.R. Leverant, B.H. Kear, *The Mechanism of Creep in Gamma Prime Precipitation Hardened Nickel Base Alloys at Intermediate Temperatures*, *Metall. Trans.* 1: 491- 498, 1970.
- [73] Yu Xian Jia, Tao Jin & Jin Lai Liu, *The Influence of Thermal Exposure on the Microstructure Evolution of a Nickel-Base Single Crystal Superalloy*, *Advanced Materials Research*, 418-420: 265–269, 2011.
- [74] Zhihui Wang, Tao Jin, Jinlai Liu, et al., *Material Science Engineering*, 479 (A): 148, 2008.

- 
- [75] M. Verón, Y. Bréchet, F. Louchet, *Strain induced directional coarsening of Ni based superalloys*, *Scripta Materialia*, 34, 12: 1883-1886, 1996.
- [76] M. Verón, P. Bastie, *Strain induced directional coarsening of Ni based superalloys: investigation on kinetics using the small angle neutron scattering (SANS) technique*, *Acta materialia*, 45, 8: 3277-3282, 1997.
- [77] Y.Y. Qiu, *The effect of the lattice strains on the directional coarsening of  $g'$  precipitates in Ni-based alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 232: 254-263, 1996.
- [78] H.S. Ko, K.W. Paik, L.J. Park, Y.G. Kim, J.H. Tundermann, *Influence of rhenium on the microstructures and mechanical properties of a mechanically alloyed oxide dispersionstrengthened nickel-base superalloy*, *Journal of Materials Science*, 33: 3361-3370, 1998.
- [79] H. Mughrabi, M. Ott, U. Tetzlaff, *New microstructural concepts to optimize the high temperature strength of  $g'$ -hardened monocrystalline nickel-based superalloys*, *Materials Science and Engineering*, A234-236: 434-437, 1997.
- [80] M. Verón, Y. Bréchet, F. Louchet, *Directional coarsening of Ni based superalloys: computer simulation at the mesoscopic level*, *Acta materialia*, 44, 9:3633-3641, 1996.
- [81] H. Takagi, M. Fujiwara, K. Takechi, *Measuring Young's modulus of Ni-based superalloy single crystals at elevated temperatures through microindentation*, *Material Science Engineering*, 389, 2004.
- [82] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi, *Effects of platinum on the interdiffusion and oxidation behavior of Ni-Al-based alloys*, *Materials Science Forum*, 461-464: 213-222, 2004.
- [83] J. Angenete, K. Stiller, E. Bakchinova, *Microstructural and microchemical development of simple and Pt-modified aluminide diffusion coatings during long term oxidation at 1050°C*, *Surface Coatings Technology*, 176: 272 – 283, 2004.
- [84] H.J. Kim, M.E. Walter, *Characterization of the degraded microstructure of a platinum aluminide coating*, *Mater. Sci. Eng. A*, 360: 7 – 17, 2003.

- 
- [85] A. Littner, F. Pedraza, A.D. Kennedy, P. Moretto, L. Peichl, T. Weber and M. Schuetze, *Performance and thermal stability of Pt-modified Al-diffusion coatings for superalloys under cyclic and isothermal conditions*, *Mat. High Temp.*, 22: 411 – 420, 2005.
- [86] Vladimir K. Tolpygo, *Development of internal cavities in platinum-aluminide coatings during cyclic oxidation*, *Surf. Coat. Technol.*, 202: 617 – 622, 2007.
- [87] D.K. Das, Vakil Singh and S.V. Joshi, *Effect of prealuminizing diffusion treatment on microstructural evolution of high-activity Pt-aluminide coatings*, *Metall. Mater. Trans. A*, 31: 2037 – 2047, 2000.
- [88] B. Gleeson, N. Mus, S. Hayashi, *Compositional factors affecting the establishment and maintenance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on Ni-Al-Pt systems*, *J. Mater. Sci*, 44: 1704-1710, 2009.



## Apéndice 1 Cristalografía

### A1.1. Ángulos de Euler

Los ángulos de Euler son comúnmente usados para describir una orientación de la muestra en relación con un cristal. Esto involucra la rotación de un sistema de coordenadas en varios ejes hasta encontrar una coincidencia.

Diferentes ajustes de la elección de ángulos se han propuesto en la literatura, pero el más usado es el convenio de Bunge.

Los tres ángulos de Euler  $\varphi_1$ ,  $\phi$ ,  $\varphi_2$  ( $\phi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\phi_2$ ) representan las siguientes rotaciones, que se muestran esquemáticamente en la figura A2.1.

- 1) La rotación  $\varphi_1$  se realiza sobre el eje z,
- 2) La rotación  $\phi$  se realiza sobre el eje x,
- 3) La rotación  $\varphi_2$  se realiza sobre el eje z

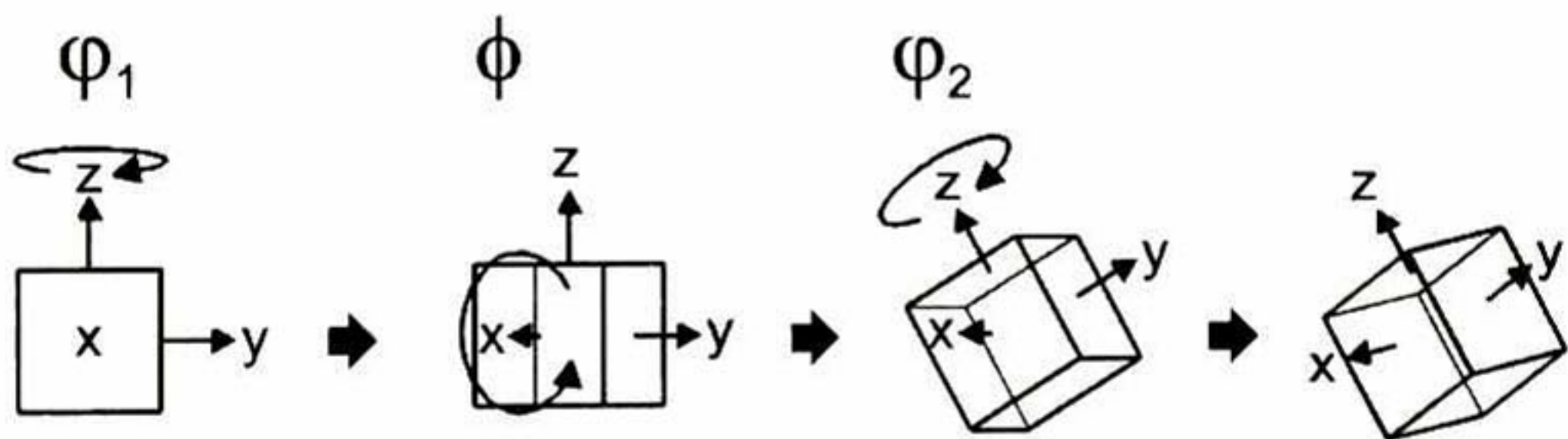
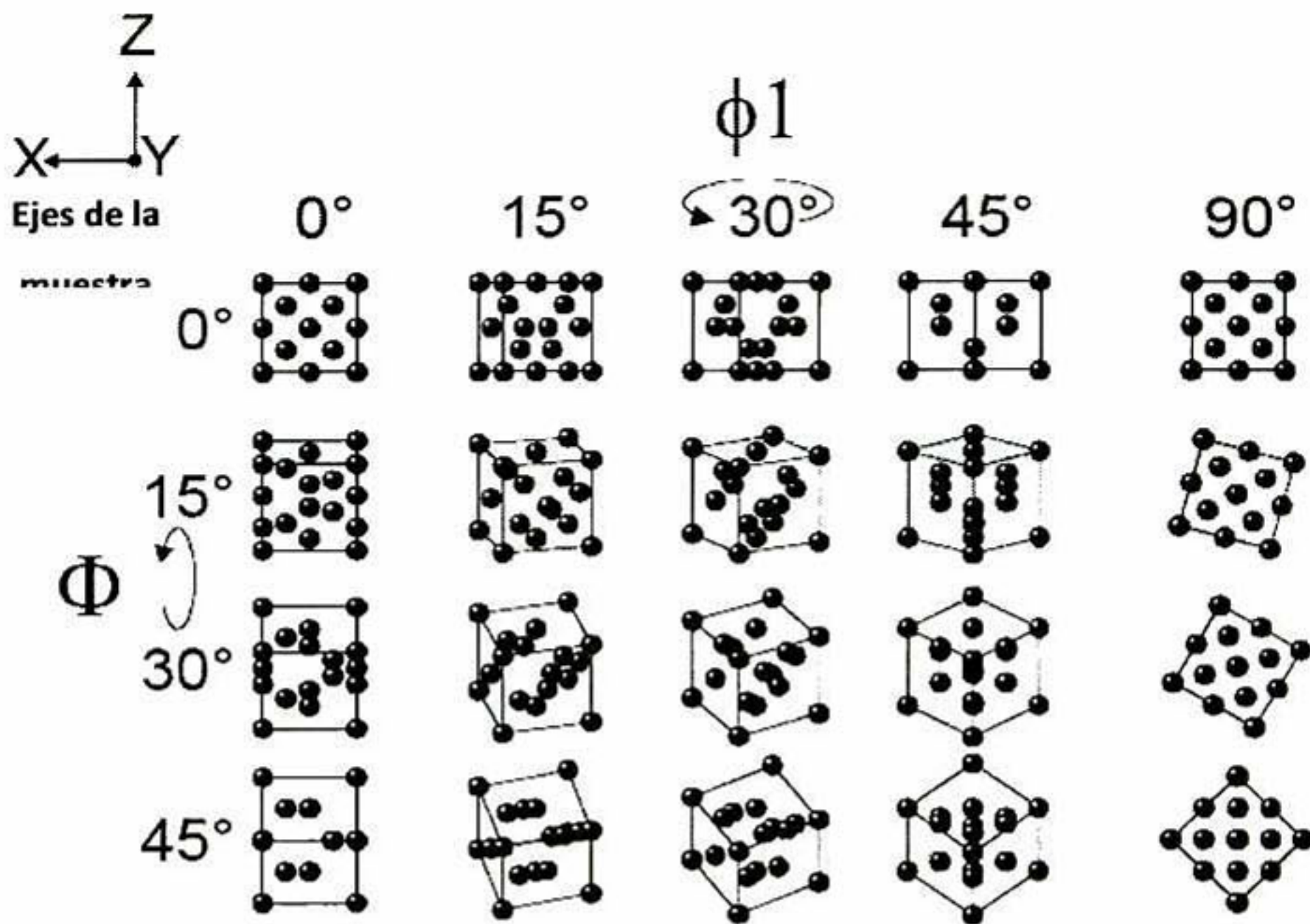


Figura A1.1. Representación de los ángulos de Euler

Es difícil mostrar las tres rotaciones sobre el papel, pero estableciendo  $\varphi_2$  ( $\phi_2$ ) en cero, se puede demostrar el efecto de  $\varphi_1$  ( $\phi_1$ ) y  $\Phi$  ( $\phi$ ).



La Figura A1.2. Celda unitaria del Silicio en rotación.

La primera observación aparente es que las dos orientaciones descritas por  $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$  y  $(90^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$  son indistinguibles.

El espacio de Euler es discontinuo lo que puede provocar pequeños cambios en la orientación produciendo cambios en los ángulos de Euler. Por convención los ángulos de Euler  $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$  en cristales cúbicos son  $360^\circ, 90^\circ$  y  $90^\circ$  respectivamente.

## A1.2. Cristalografía

Al arreglo regular de los átomos en un cristal se le llama red; puede describirse matemáticamente repitiendo una pequeña pieza de cristal llamada base. La forma en que la base se repite se define por un volumen regular llamada celda unitaria.

Para cualquier cristal dado existen varias posibles celdas unitarias, pero la más simple de ellas se escoge, tal que contenga un número mínimo de átomos pero que conserve la simetría de la red cristalina.

### A1.2.1. Cristales cúbicos

Un sistema cristalino cúbico es el más sencillo de los sistemas de comprender, además de que la mayoría de los metales son cúbicos.

#### A1.2.1.1. Celda unitaria cúbica

Una celda unitaria cúbica se muestra a la izquierda de la Figura A2.1. La posición de un átomo dentro de la celda unitaria se representa por las partes fraccionadas los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$ .

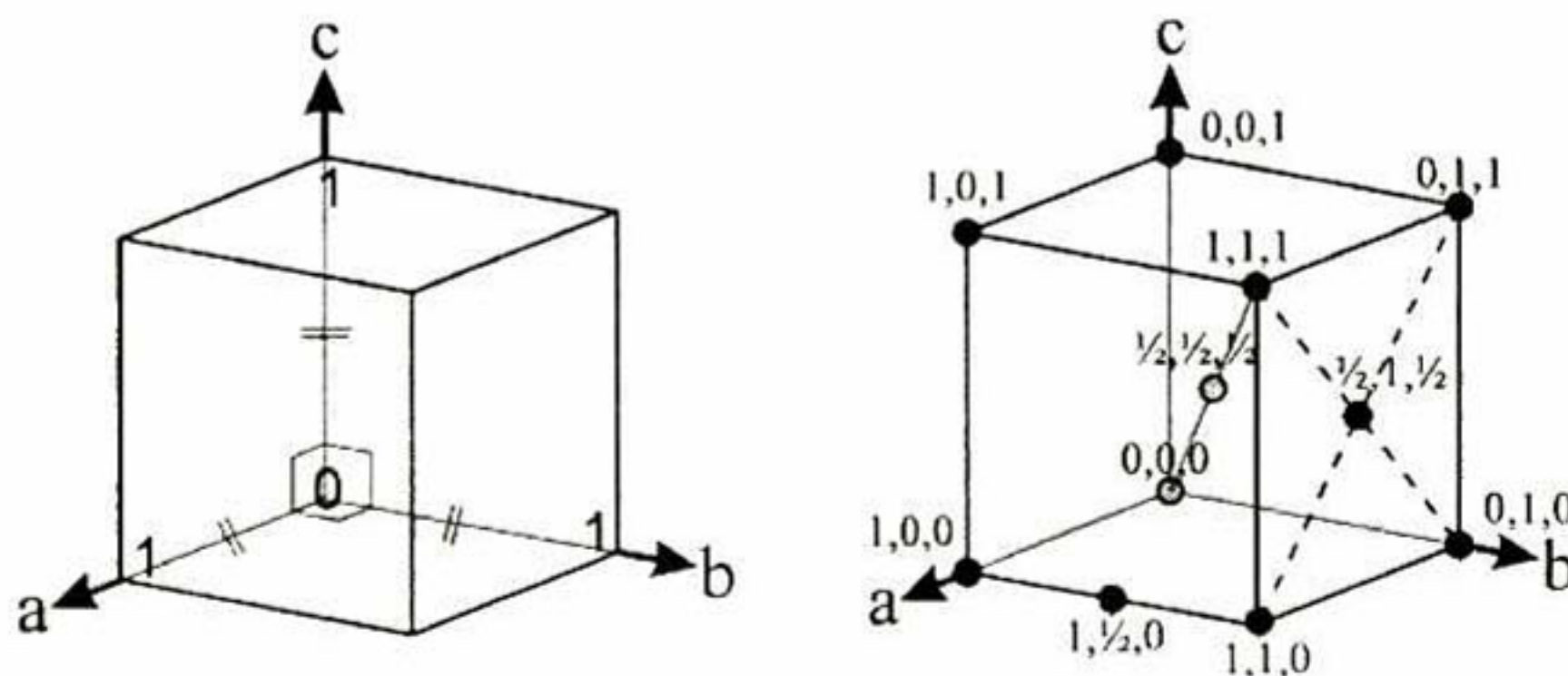


Figura A1.3. Representación de la celda unitaria cúbica.

Para los cristales cúbicos existen tres arreglos comunes de los átomos:

1. Cúbico simple (Simple Cubic, SC): con base en las esquinas de la celda unitaria.
2. Cúbico centrado en el cuerpo (Body Centres Cubic, BCC): tiene la base del cúbico simple con un átomo en el centro del cubo.
3. Cúbico centrado en las caras (Face Centred Cubic, FCC): tiene como base átomo en las esquinas de la celda unitaria y átomos en el centro de las caras.

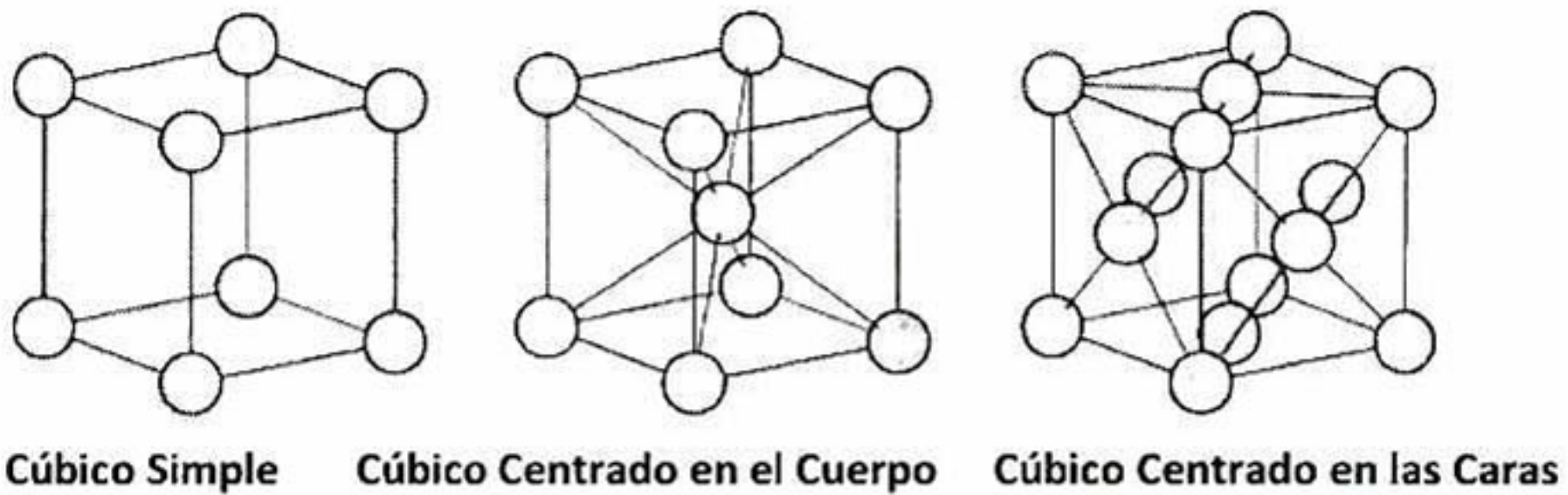


Figura A1.4. Arreglos cristalinos cúbicos.

#### A1.2.1.2. Direcciones en un cristal cúbico

Las direcciones en un cristal son medidas del centro de la celda unitaria hacia afuera a lo largo de una línea. Una dirección es representada por tres números enteros, de la misma manera e que se representa un vector tridimensional en un espacio cartesiano.

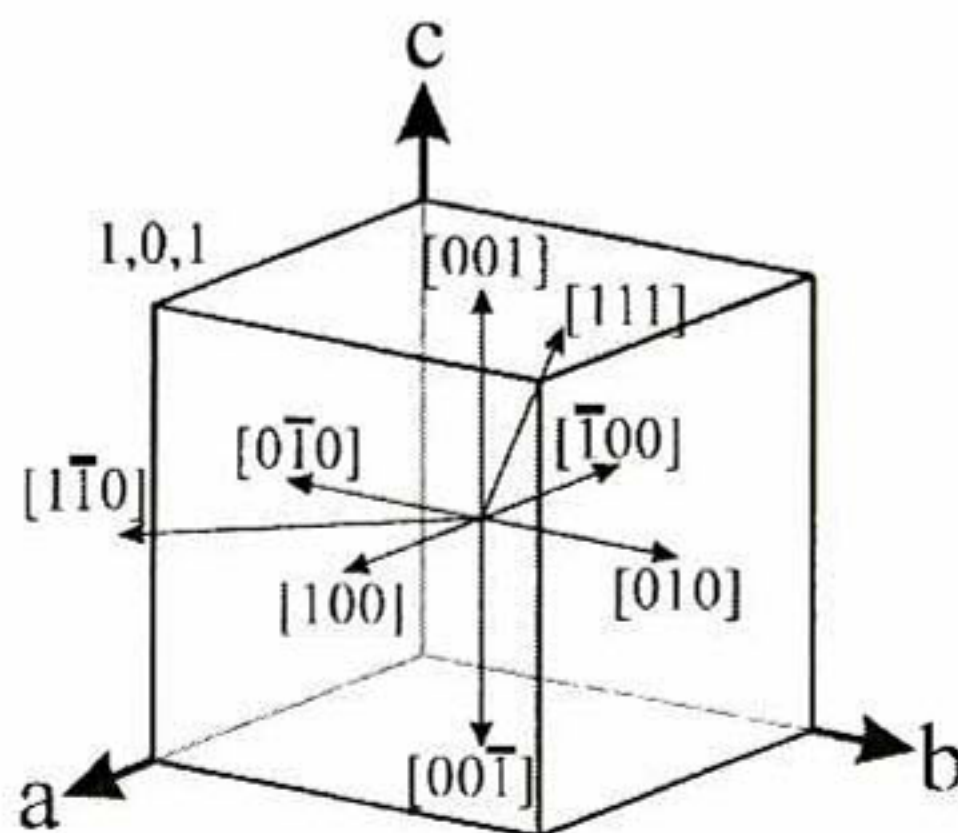


Figura A1.5. Direcciones cristalográficas de un cubo.

Tales direcciones son conocidas como zonas y se representan usando corchetes, [], las comas se usan para separar los índices de Miller de una zona, usualmete se representa de la siguiente manera:  $[1,2,3] \rightarrow [123]$ . Si el valor es negativo se coloca una barra sobre la dirección o con un signo negativo enfrente. Los grupos de simetría de zonas o familias similares se denotan por corchetes de ángulo  $\langle \rangle$ , así como  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ , de igual forma son representadas  $\langle 100 \rangle$ , debido a que son cristalográficamente indistinguibles unas de otras.

### A1.2.1.3. Planos Cúbicos e Índices de Miller

En cistalografía, un plano es una sección plana a través de la red cristalina que puede contener átomos dentro del mismo. Echando un vistazo en ciertas direcciones de un cristal es posible observar alineamientos atómicos que presentan propiedades especiales, una de ellas es el poder difractarse o interactuar con electrones viajando a lo largo de esa dirección.

Para cristales cúbicos, un plano se define por su dirección cristalográfica o familia a la que es perpendicular. De tal forma que el plano que es perpendicular a la dirección  $[100]$  corresponde al plano  $(100)$ . Los planos se representan por medio de paréntesis, (), y la simetría relacionada a grupos de planos son represnetados por llaves, {}.

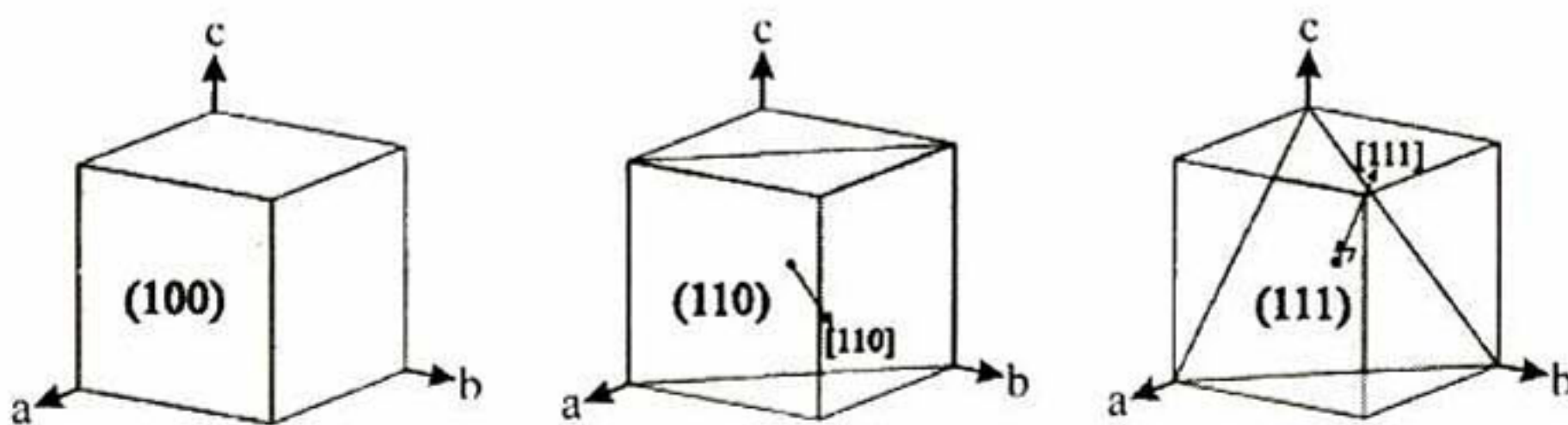


Figura A1.6. Planos de un cristal cúbico.

### A1.3. Figuras Polares

Las figuras polares muestran una posición proyectada de un conjunto de planos cristalográficos que han sido proyectados sobre una esfera y traslada esta proyección a un círculo. Las figuras polares brindan importante información de la intensidad de la textura de una muestra.

#### A1.3.1. Figuras polares Inversas

Las direcciones graficadas son las proyecciones estereográficas de las direcciones de un cristal paralelas a cualquiera de las direcciones siguientes: dirección normal (Normal Direction, ND), dirección de laminación (Rolling Direction, RD) o dirección transversal (Transversal Direction, TD).

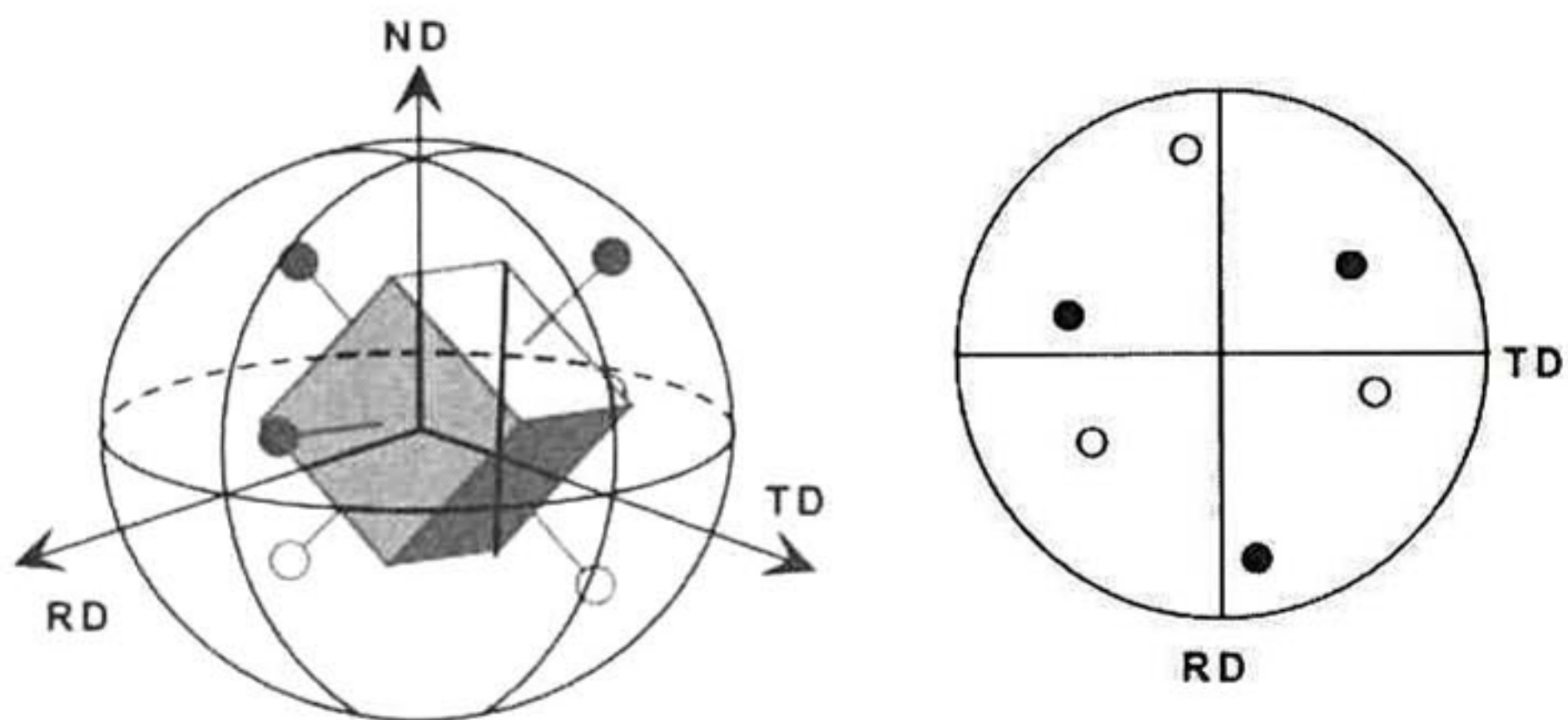


Figura A1.7. A la izquierda se representan los ejes de la muestra orientados con respecto a la celda unitaria. A la derecha se observa la Figura Polar.

Las direcciones cristalográficas paralelas a la dirección normal (ND) se muestran en una proyección estereográfica con los ejes paralelos a los bordes de una celda unitaria de un cristal. La dirección se repite debido a que para materiales cúbicos podría ser cualquiera de las 48 direcciones cristalinas que son simétricamente equivalentes.

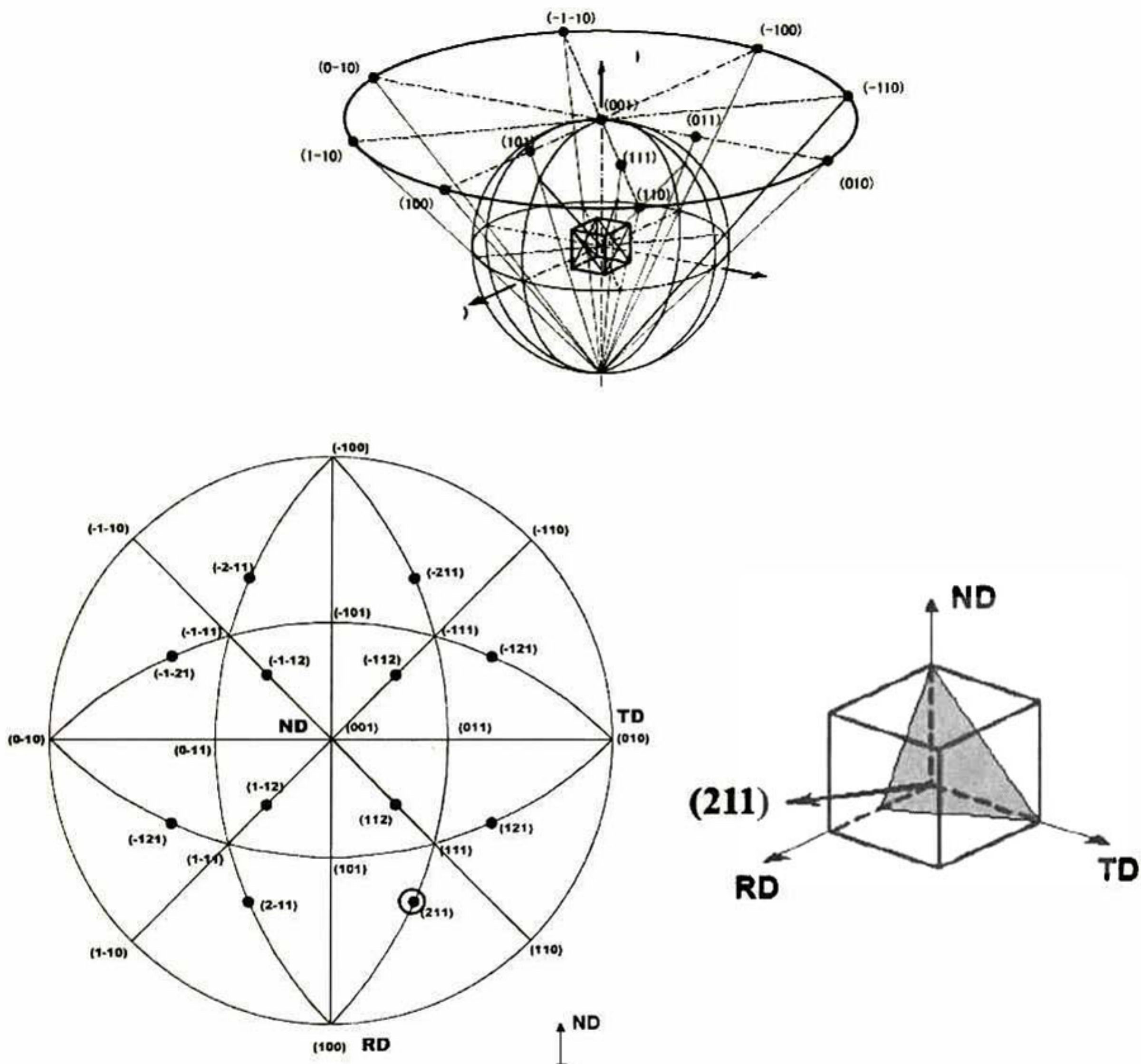


Figura A1.8. Resumen de los pasos involucrados en la formación de una Figura Polar Inversa.

---

## Apéndice 2. Estadística Weibull

El análisis de Weibull es la técnica mayormente elegida para estimar una probabilidad, basada en datos medidos o asumidos. El procedimiento del análisis de Weibull está diseñado para ajustar una distribución de Weibull a un conjunto de observaciones. Es comúnmente usado para analizar datos representando tiempos de vida o tiempos hasta que se presente error. Los datos pueden incluir censura en los cuales algunas veces los errores no son conocidos exactamente debido al desplazamiento de algunos objetos de la prueba.

La distribución de Weibull de 3 parámetros tiene una función de densidad de probabilidad definida por:

$$P_f(F) = 1 - \exp(-\beta F^m) \quad (1)$$

Donde  $P_f(F)$  es la probabilidad de falla,  $F$  es la variable a analizar,  $m$  es el módulo de Weibull y  $\beta$  es el tamaño de parámetro de Weibull. El módulo de Weibull, es llamado parámetro de forma y determina el grado de dispersión de falla, es considerado un parámetro característico del material ya que es altamente sensible a las condiciones experimentales aplicadas para su determinación [53].



---

### A.2.1. Estimación de Parámetros

Muchos procedimientos se han propuesto para la determinación de los parámetros de Weibull [54, 55, 56, 57, 58]. El uso más comúnmente usado es el siguiente:

Regresión Lineal (RL): Se toma el logaritmo doble de la Ec. (1), rescribiéndola está dada de la siguiente forma:

$$Y = \ln \ln \left( \frac{1}{1 - P_f(F)} \right) = m \ln F + \ln \beta \quad (2)$$

La cual es una ecuación lineal entre Y y el  $\ln F$ , con pendiente m e intercepción con  $\ln \beta$ . La probabilidad de falla se asigna a cada valor de  $F_i$  clasificada en orden ascendente y es evaluada con alguno de los siguientes estimadores [53, 54].

$$P_f(F_i) = \frac{i - 0.5}{n} \quad (3a)$$

$$P_f(F_i) = \frac{i}{n + 1} \quad (3b)$$

Donde i es la numeración correspondiente a la variable analizada de los datos y n es el tamaño de la muestra (número de las muestras analizadas).

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 LA C. LAURA PATRICIA RIVERA RESENDIZ TITULADA: ANÁLISIS QUÍMICO Y MECÁNICO POR NANOINDENTACIÓN DE RECUBRIMIENTOS (Ni, Pt)Al / CMSX-4 SOMETIDOS A CICLOS DE FATIGA TÉRMICA, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIEZ Y SIETE DE DICIEMBRE DEL 2012.



Dr. Juan Muñoz Saldaña.



Dr. Luis Gerardo Trápaga Martínez.



Dr. Juan Francisco Pérez Robles.



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0011566