

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

UNIDAD QUERÉTARO

**“Análisis de falla en sistemas TBC pre-oxidados
RenéN5/(Ni,Pt)Al/7YSZ -sometidos a ensayos de fatiga térmica”**

Tesis que presenta

Alma Gabriela Mora García

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**Director de la Tesis:
Dr. Juan Muñoz Saldaña**

Santiago de Querétaro, Qro.

Marzo 2014

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF..	CG 00201
ADQUIS..	CG-246-381
FECHA:	03 - febrero 2015
PROCED..	Don 2015
	\$

ID: 213075-1001

CLASIF..	CG 00201
ADQUIS..	CG-246-331
FECHA:	03 - febrero 2015
PROCED..	Don 2015
	\$

ID: 213075-1001

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a:

Mis padres Juan Mora y Virginia García por el interminable apoyo y paciencia a lo largo de mi formación personal y académica. Ellos, quienes con amor y dedicación, siempre han sido pilares fundamentales en mi vida y nos han enseñado (a mis hermanos y a mi) a llevar nuestra vida con dedicación y valores para llegar a ser lo que hasta ahora hemos logrado y no renunciar a nuestros sueños aún cuando las adversidades puedan presentarse.

A mis hermanos, Paloma, Xavier y Jazmín, quienes con su apoyo incondicional y constantes palabras de aliento siempre me han mantenido firme en las decisiones que he tomado.

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por permitirme llegar hasta ésta etapa de mi vida manteniéndome siempre con el ánimo de seguir adelante cumpliendo las metas que me he propuesto.

Agradezco también a mi toda mi familia por contagiarme con todas sus fortalezas y quienes siempre me han alentado a seguir adelante y apoyado en todas las decisiones que he tomado.

Gracias al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Querétaro y a todo el personal académico, técnico y administrativo por brindarme la oportunidad de realizar mi estudios de maestría.

A CONACyT por el apoyo económico que he recibido durante mi estudios de maestría que me han permitido concluirlos satisfactoriamente.

Especial agradecimiento a mi asesor, el Dr. Juan Muñoz Saldaña, por permitirme ser parte del grupo de *cerámicos multifuncionales* y llevar a cabo el desarrollo de mi trabajo. Todo su apoyo ha sido parte fundamental para llegar a este momento de formación académica.

A mis sinodales, los Drs. Luis Gerardo Trápaga Martínez y Juan Zarate Medina, por el seguimiento que le han dado a mi trabajo y su apoyo para la culminación de éste.

A mis compañeros y amigos "turbinas" del grupo *cerámicos multifuncionales*, Juan Manuel Alvarado (*jmao*), Haideé Ruiz (*Haidesukiss*), Luis Alberto Cáceres (*Betto*) y John Edison García por todo el apoyo académico y enseñanzas para llevar a cabo el desarrollo de mi trabajo. El asesoramiento y constante disposición para discutir resultados y resolver dudas me han permitido la culminación de ésta etapa de mi vida.

A mis compañeros y amigos Aixa, Erika, Marco y David con quienes compartí tiempo dentro y fuera del aula, y de quienes su amistad es invaluable impulsándome a siempre seguir adelante.

Finalmente al Instituto de Investigación de Materiales del Centro Aeroespacial Alemán (DLR), que bajo el proyecto BMBF México-Alemania, tuve la oportunidad de realizar mi estancia académica en sus instalaciones y así aprender más tanto en el aspecto laboral como culturalmente.

Mi más sincero agradecimiento a los Drs. Guillermo Mondragón, Hendrik Lau y Uwe Shulz y todos los colegas que laboran en el Departamento de Recubrimientos Funcionales y de alta Temperatura del Instituto de Investigación de Materiales del DLR quienes me brindaron todo su apoyo, personal y académico, durante mi estancia en Alemania.

TABLA DE CONTENIDO

Lista de Tablas.....	vi
Lista de Figuras	vii
Abreviaturas.....	x
Lista de unidades	xi
Resumen	xii
Abstract.....	xiii
Introducción.....	1
1. Marco teórico	6
1.1. Generalidades de los sistemas TBC	6
1.2. Superaleación	7
1.3. Recubrimiento unión	11
1.4. Óxido crecido térmicamente	16
1.5. Recubrimiento cerámico superior	22
1.6. Mecanismos de falla	23
2. Hipótesis	25
3. Objetivos	26
4. Desarrollo experimental.....	28
4.1. Descripción y procesamiento de las muestras.....	28
4.2. Ensayos de fatiga térmica	31
4.3. Preparación metalográfica de las muestras	32
4.4. Caracterización microestructural y estructural	32
4.5. Caracterización mecánica por nanoindentación	33
4.6. Caracterización química mediante microsonda electrónica	33
5. Resultados y Análisis	35
5.1. Efecto de los tratamientos de pre-oxidación sobre el desempeño del sistema TBC.....	35

5.2. Análisis microestructural del TGO.....	39
5.3. Análisis microestructural del recubrimiento unión.....	46
5.4. Anisotropía en el recubrimiento unión.....	52
5.5. Efecto de la composición química sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento unión.....	67
6. Conclusiones.....	73
Referencias bibliográficas.....	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 - Composición química de algunas superaleaciones comunes (% en peso).....	11
Tabla 4.1 - Clasificación de las muestras de acuerdo al tratamiento de pre- oxidación.	29
Tabla 5.1 - Espesores del TGO después del depósito del TC.	41
Tabla 5.2 - Espesores del BC después del depósito del TC.....	46
Tabla 5.3 - Valores de módulo elástico en el BC	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Sistema TBC para aplicaciones en los álabes de las turbinas de gas.....	6
Figura 1.2 - Celda unitaria de la estructura cristalina cubica centrada en las caras que presenta el níquel.	7
Figura 1.3 - Temperatura de vida por fluencia durante 1000 h a 137MPa para las diferentes superaleaciones a lo largo de 60 años.	9
Figura 1.4 - Microestructura de una superaleación monocristalina que consiste de dos fases γ/γ'	9
Figura 1.5 - Diagrama de fases Al-Ni.	14
Figura 1.6 - Modelo de sub-redes para la estructura a) B2-NiAl y b) B2-(Ni,Pt)Al	14
Figura 1.7 - Diagrama ternario Ni-Pt-Al a 1100-1150 °C.....	16
Figura 1.8 - Esquematzación de las celdas unitarias correspondientes a las fases a) B2-NiAl y b) martensita, L1 ₀ -NiAl.....	16
Figura 1.9 - Diagrama de Ellingham. Energía libre de formación de óxidos como función de la temperatura.....	19
Figura 1.10 - Esquematzación de la transición de transformación de fases de la alúmina del TGO. Grafica de Arrhenius donde se observa que las fases $\gamma-\theta$ y $\theta-\alpha$ coexisten en el rango de 850-950°C y 950°C-1050°C, respectivamente.....	20
Figura 1.11 - Mecanismos de falla ocasionados en los sistemas TBC utilizados	24
Figura 4.1 - Esquematzación de la sección transversal del sistema pre-oxidado.....	30
Figura 4.2 - 150 kW dual-source von Ardenne Anlagentechnik EB-PVD coater.....	30
Figura 4.3 - Sistema TBC RenéN5/(Ni,Pt)Al/7YSZ	30
Figura 4.4 - Sistema de fatiga térmica Projekt Automatitition Köln GmbH y configuración de los ciclos térmicos.....	31
Figura 4.5 - VibroMet2 Buehler utilizado para púlido final de las muestras	32
Figura 5.1 - Aspecto general de las muestras después de la fatiga térmica.....	36

Figura 5.2 - Desempeño de los sistemas TBC pre-oxidados.....	37
Figura 5.3 - Vida relativa de los sistemas TBC pre-oxidados.....	38
Figura 5.4 - Óxido crecido térmicamente después del depósito del cerámico superior 7YSZ.....	40
Figura 5.5 - Espesor relativo del TGO después del depósito del TC.....	41
Figura 5.6 - Espesor relativo final del TGO después del ensayo de fatiga térmica.....	41
Figura 5.7 - Estado final de las muestras después de la fatiga térmica.....	42
Figura 5.8 - Esquematación de la formación de la IMZ durante el depósito del recubrimiento cerámico 7YSZ.....	44
Figura 5.9 - Morfología del TGO después del depósito del TC para la muestras sin fatiga térmica a) sin tratamiento de pre-oxidación y b) pre-oxidada en aire y las fatigadas térmicamente c) sin tratamiento de pre-oxidación y d) pre-oxidada.....	45
Figura 5.10 - Composición química del TGO antes y después de la fatiga térmica.....	45
Figura 5.11 - Sección transversal del BC para las muestras sin fatiga térmica.....	46
Figura 5.12 - Estado final del BC tras los tratamientos de fatiga térmica.....	48
Figura 5.13 - a) Espesores del BC de acuerdo al desempeño de los diferentes sistemas y b) sus valores de dispersión.....	49
Figura 5.14 - Composición química del BC normalizada al diagrama ternario Ni-Pt-Al.....	50
Figura 5.15 - Aspecto final de la sección transversal de las muestras pre-oxidadas en aire y fatigadas térmicamente.....	51
Figura 5.16 - Representación esquemática de los ángulos de Euler en un cristal cúbico.....	52
Figura 5.17 - Esquematación de la formación de las bandas de Kikuchi.....	54
Figura 5.18 - Mapeo por EBSD y patrón de Kikuchi en el recubrimiento unión β -(Ni,Pt)Al.....	55
Figura 5.19 - Mapeo por EBSD del BC del sistema TBC sin tratamiento de pre-oxidación.....	55

Figura 5.20 - Labor de contacto en la carga y descarga de dos indentadores con geometría Berkovich y esfero-cónica	57
Figura 5.21 - Curvas carga-desplazamiento para dos granos orientados en la dirección [001] ensayados con indentadores a) Berkovich y b) esfero-cónico respectivamente.	58
Figura 5.22 - Estadística Weibull de la anisotropía del recubrimiento unión β - (Ni,Pt)Al medidos con las puntas a) Berkovich y b) esfero-cónica.....	61
Figura 5.23 - Gradiente de composición química en un recubrimiento unión (Ni,Pt)Al.	61
Figura 5.24- Ensayos de nanoindentación realizados en granos orientados en las direcciones principales [001],[101] y [111] de las muestras con recubrimiento unión en fase a) B2, b) y c) L1 ₂	63
Figura 5.25 - Indentaciones realizadas con la punta esfero-cónica en un grano con dirección cristalográfica [001].....	64
Figura 5.26 - Indentaciones realizadas con la punta esfero-cónica en un grano con dirección cristalográfica [001].....	65
Figura 5.27 - Efecto del tratamiento de fatiga térmica sobre los valores del módulo elástico de las diferentes direcciones cristalográficas principales.	66
Figura 5.28 - Composición química en los diferentes planos cristalográficos del recubrimiento unión en fase B2.....	68
Figura 5.29 - Comparación de la composición química de los diferentes planos cristalográficos.	70
Figura 5.30 - Composición química de las zonas indentadas del recubrimiento unión después de 750 ciclos de fatiga térmica.	71

ABREVIATURAS

TBC	Recubrimientos de barras térmicas
TC	Recubrimiento superior
TGO	Óxido crecido térmicamente
BC	Recubrimiento unión
SA	Superalcación
IDZ	Zona de interdifusión
IMZ	Zona de intermezclado
IPF	Figura de polos inversa
(Ni,Pt)Al	Aluminuro de níquel modificado con platino
7YSZ	Zirconia parcialmente estabilizada con 7 % en peso de itria
EBS	Difracción de electrones retrodispersados
FE-SEM	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo
EPMA	Análisis por microsonda electrónica
EDX	Energía dispersiva de rayos X
EB-PVD	Deposición física en fase vapor asistida por un haz de electrones

LISTA DE UNIDADES

°C	Grados Celcius
GPa	Gigapascales
% at.	Porcentaje atómico
μm	Micrómetros
W	Watts
K	Grados Kelvin
J	Joules
mN	Milnewtons
A	Amperes
V	Volts
eV	Electronvolts
ppm	Partes por millón
μN	Micronewtons
h	horas
s	segundos

RESUMEN

Los sistemas de recubrimientos de barreras térmicas (TBC) se utilizan comúnmente para proteger alabes de la sección caliente de los motores de turbina de gas. Los sistemas TBC consisten de un recubrimiento cerámico superior (TC) depositado sobre un recubrimiento unión (BC) de (Ni,Pt)Al y a su vez sobre una superaleación (SA) RenéN5. En el presente trabajo, se realizaron tratamientos térmicos de oxidación del BC antes de depositar el cerámico para formar un óxido crecido térmicamente (TGO) y mejorar la adherencia entre el TC y el sustrato metálico. Los tratamientos de pre-oxidación se realizaron en diferentes atmósferas variando la presión parcial de oxígeno (pO_2) en el rango de 2.1×10^{-1} - 1×10^{-19} atm. El desempeño de los sistemas TBC pre-oxidados se evaluó mediante ciclos térmicos de 1 h a 1100 °C. Las muestras pre-oxidadas a $pO_2 = 1 \times 10^{-9}$ atm mostraron mejor desempeño alcanzando 1550 ciclos al momento de la falla. En la microestructura del TGO de las muestras sin pre-oxidación se observó la formación de una zona intermezclada, la cual consiste en partículas de zirconia dispersas en una matriz de alúmina. Respecto al BC, una capa continua de la fase martensítica y granos de la fase $\gamma'-(Ni,Pt)_3Al$ se observaron después de los ensayos termo-cíclicos y son el resultado de la disminución del contenido de aluminio en el BC debido a su difusión hacia la SA y a la superficie para formar el TGO. Para complementar los resultados obtenidos, se realizó un mapeo de textura del BC mediante EBSD que, combinada con pruebas de nanoindentación, ha servido para evaluar la anisotropía del BC y el efecto que la fatiga térmica tiene sobre sus propiedades mecánicas. La anisotropía en el BC en fase B2 fue estudiada específicamente en los granos orientados en los planos cristalográficos (001), (101) y (111) utilizando puntas de geometría Berkovich y Esfero-cónica. La propiedades mecánicas medidas con la punta Berkovich no mostraron diferencias significativas. Sin embargo, mediante el análisis Hertziano de mecánica de contacto de las medidas con la punta esfero-cónica, se estimaron valores de módulo elástico (E) de 118, 138 y 144 GPa para los planos (001), (101) y (111), respectivamente. Después de la fatiga térmica, el módulo elástico incremento a 213, 263 y 239 GPa respectivamente para los diferentes planos cristalinos y es debido principalmente al cambios de fase. El BC se comporta como un sistema dinámico durante la exposición a altas temperaturas y sus propiedades mecánicas dependen principalmente de transformaciones de fases y de la composición química local.

ABSTRACT

Thermal barrier coating (TBC) systems are widely used for thermal insulation of hot-section blades of gas-turbine engines. TBC systems consist of a ceramic top coat (TC) over a (Ni,Pt)Al bond coat (BC) deposited on a Ni-based superalloy Ren N5. In this work, thermal oxidation treatments of the BC forming a thermally grown oxide (TGO) prior to TC deposition were carried out in order to increase the adherence between metallic substrate and ceramic coating. Different oxygen partial pressure (pO_2) atmospheres in the range between 2.1×10^{-1} - 1×10^{-19} atm were used during the pre-oxidation treatments. The performance of the TBCs was evaluated under 1 h at 1100  C thermal-cyclic testing. Pre-oxidized samples with a combination of argon-gettered atmosphere ($pO_2 = 1 \times 10^{-9}$ atm) showed the highest lifetime average (1150 cycles up to the failure). For all the different pre-oxidation treatments the failure occurred majority along the TC/TGO interface. An intermixed zone, which consists on zirconia particles immersed in an alumina matrix, was observed only in the TGO microstructure of the samples without pre-oxidation treatment. A continuous layer of martensitic phase has been observed along the BC after thermal fatigue testing as well as gamma prime phase grains due to elemental interdiffusion phenomena and Al depletion. Additionally, mapping grain orientation determined by EBSD combined with nanoindentation tests were carried out to evaluate the bond coat anisotropic effects. The mechanical anisotropy of a B2-phase bond coat in as-prepared condition were studied specifically in grains oriented in the (001), (101) and (111) crystallographic planes using two nanoindentation geometries: Berkovich and Cono-spherical. The anisotropy of elastic-modulus is slightly observed by measuring with the Berkovich tip. However applying a Hertzian model in the cono-spherical tip measurements, the values of elastic modulus of 118, 134 and 144 GPa for the (001), (101) and (111) planes were respectively obtained. The elastic modulus of all the crystallographic orientations increased 213, 263 y 239 GPa, respectively, after thermal cycling mainly caused by the transformation to the $L1_2$ phase. The (Ni,Pt)Al bond coats behave as dynamic systems during the thermal exposure and their properties depend on phase changes and local chemical composition caused by elements diffusing from the SA.

INTRODUCCIÓN

Dentro de la industria aeronáutica existe un gran número de procesos en los cuales muchos de los componentes metálicos se encuentran sometidos a condiciones extremas de temperatura y esfuerzos mecánicos. Las condiciones de operación se caracterizan por altas temperaturas (mayores a 1000 °C), zonas sometidas a esfuerzos de compresión y tensión, así como, atmósferas oxidantes y corrosivas [1]. En el caso de los motores de turbina de gas (MTG), el ciclo de operación consiste básicamente en la inducción, compresión, combustión, expansión y escape de gases. Cuando el aire comprimido se mezcla con combustible y se enciende, se genera calor y la mezcla se expande haciendo que la turbina gire. Entonces, la turbina obliga a que el compresor también gire y comprima la mezcla de gases entrantes por lo que la salida de estos gases genera el empuje para la propulsión de la misma. La eficiencia de la turbina depende de la diferencia de la temperatura entre la entrada del aire, el aire del ambiente y la cámara de combustión [2]. Es decir, a mayor temperatura en la zona de combustión, mayor es la cantidad de energía que se puede derivar del combustible. Bajo estas condiciones, existe la degradación o disminución de los materiales utilizados en la cámara de combustión o turbina de alta presión. Estos procesos térmicos requieren de materiales con alta capacidad de operar tanto a elevadas temperaturas y como bajo ciclos severos de cargas. La temperatura que se utiliza como referencia para la medición del desempeño de los turbomotores o para cálculos de eficiencia termodinámica es la temperatura de entrada a la turbina (inglés: *Turbine Entry Temperature*, TET) [2]. La hipótesis del ciclo de Carnot es tan sólo una primera aproximación a un MTG, de donde se obtiene que:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Ec. 0-1}$$

donde η es la eficiencia, T_1 y T_2 las temperaturas de entrada y de salida respectivamente. Por lo tanto, si T_1 (TET) aumenta o T_2 disminuye la eficiencia del

MTG se ve mejorada. En la práctica el incremento de la TET es la opción más viable para mejorar el rendimiento de los MTG. Consecuentemente, la necesidad de aumentar la eficiencia y durabilidad de las turbinas de gas ha llevado a un incremento sustancial de las temperaturas de operación en algunos componentes de las mismas. Por ejemplo, los álabes en la zona de alta temperatura son piezas que evidentemente se enfrentan a las condiciones más críticas de la operación (operando alrededor de los 1200 °C).

En las últimas décadas, se ha llevado a cabo el estudio y desarrollo de superaleaciones base níquel, las cuales caracterizan por alta resistencia a la tensión, fluencia, fatiga y corrosión. Además, presentan elevado punto de fusión (1453°C), baja densidad (8.9 g/cm³) y capacidad de alearse con otros elementos manteniendo sus propiedades aun cuando se encuentren sometidas a las altas temperaturas de operación. Todas estas características combinadas hacen posible el funcionamiento de los componentes sometidos las condiciones de trabajo mencionadas anteriormente. Adicionalmente, existen varios estudios sobre el desarrollo de sistemas cerámico-metálicos que permitan soportar, además de las cargas estructurales, las altas temperaturas que conlleva la operación en la turbina. Éstos recubrimientos son depositados sobre las superaleaciones y se conocen como sistemas de recubrimientos de barreras térmicas (inglés: *thermal barrier coatings*, TBC) mejorando el rendimiento y la durabilidad de los componentes [1]. Los sistemas TBC son sistemas multicapas que consisten básicamente de un sustrato de superaleación (inglés: *superalloy*, SA) base níquel protegido por un cerámico superior (inglés: *top coat*, TC) de zirconia estabilizada con itria (inglés: *yttria-stabilized zirconia*, YSZ), cuya adherencia se debe a un recubrimiento unión (inglés: *bond coat*, BC) rico en aluminio de aleación MCrAlY (donde M es Ni, Co o ambos) o (Ni,Pt)Al (conocidos como recubrimientos por difusión), el cual es depositado previo al cerámico generando una capa de óxido crecido térmicamente (inglés: *thermally grown oxide*, TGO) en la intercara BC/TC.

El funcionamiento principal de la SA es soportar las cargas estructurales del sistema mientras que el BC, por ser un reservorio de aluminio, genera el TGO durante la deposición del TC que brindará protección contra la oxidación y corrosión del sustrato. El TC presenta baja conductividad térmica, κ , alrededor de $2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ dependiendo de la fase, porosidad y temperatura [3], por lo que brinda protección contra las elevadas temperaturas de operación además de agentes corrosivos como CO_2 , SO_2 y sales metálicas.

Debido a las condiciones agresivas de operación se puede ocurrir la falla del sistema. En el capítulo de marco teórico se mencionarán y discutirán brevemente los mecanismos de falla de los sistemas TBC, éstos pueden estar influenciado por daños externos al sistema (mecanismos extrínsecos) y/o por características propias de los materiales que conforman el sistema (mecanismos intrínsecos). Cuando el sistema falla durante la operación, es decir, cuando el cerámico se desprende del sustrato metálico, puede ocurrir la fusión del componente presentando antes la oxidación y corrosión en caliente del mismo. Dado que la falla del sistema generalmente ocurre a lo largo de las intercaras TC/TGO/BC y particularmente en los sistemas elaborados por EB-PVD, el TGO juega un papel importante para garantizar la durabilidad de los sistemas TBC.

La protección brindada por el cerámico se ve mejorada a través de la formación de un TGO delgado (con espesor crítico de $6\text{-}7 \mu\text{m}$) en la fase estable del óxido de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) [4], [5]. Los requisitos que debe cumplir el TGO son: 1) estabilidad estructural a altas temperaturas, 2) baja cinética de crecimiento, 3) estar libre de defectos e impurezas, 4) buena adherencia con la superficie del BC y 5) tener un CTE altamente compatible con el TC ($\sim 12 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). El TGO generalmente se forma durante el proceso de deposición del cerámico. Sin embargo, la temperatura alcanzada durante las primeras etapas de depósito no llega a ser lo suficientemente alta como para permitir el desarrollo de la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. Esto se debe al crecimiento acelerado de óxidos de aluminio en fase metaestable (γ , δ , θ) a temperaturas cercanas a los 850°C . La estabilidad de la

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, o bien la transformación $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, puede ser favorecida mediante diferentes procesos: 1) Fabricación del BC que involucra el método de depósito utilizado, tipo de BC y/o modificaciones químicas como dopantes o contaminantes (Cr, Y, Zr, S, por mencionar algunos); y 2) tratamientos previos al depósito del cerámico tales como modificaciones de la rugosidad superficial del BC y/o tratamientos de pre-oxidación [6]–[9]. El planteamiento y desarrollo de tratamientos de oxidación, previos al depósito del cerámico, es un caso de estudio que permite la formación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ con baja velocidad crecimiento y manteniendo el espesor de la capa de óxido por debajo de su valor crítico [5]. Sin embargo, en la literatura la información es limitada respecto a la influencia que factores como la temperatura, tiempo y presión parcial de oxígeno tienen sobre el desempeño de los sistemas TBC.

Por tal motivo, el presente trabajo de investigación se aborda el estudio del efecto que la presión parcial de oxígeno durante los tratamientos de pre-oxidación tiene sobre la vida de los sistemas TBC. A nivel de laboratorio existen diferentes métodos para evaluar la vida o desempeño de los sistemas TBC, los cuales pueden consistir de tratamientos cíclicos de temperatura y esfuerzos mecánicos (fatiga termo-mecánica) o simplemente tratamientos cíclicos de temperatura (fatiga térmica). El daño por fatiga térmica es un modo de degradación que involucra la deformación ocasionada por ciclos de temperaturas altas y está asociada a las propiedades intrínsecas del sistema. Por lo tanto, para evaluar el desempeño de los sistemas TBC estudiados se han realizado tratamiento cíclicos de 1 h a un temperatura de 1100 °C determinando así la importancia del control de la pre-oxidación mediante la presión parcial de oxígeno.

Además del daño microestructural del sistema asociado a los diferentes tratamientos de térmicos (pre-oxidación, depósito del TC y fatiga térmica), el estudio de las propiedades mecánicas en el BC llega a ser un modo de evaluar la degradación de los sistemas TBC. Debido a que los sistemas TBC son complejos de entender principalmente por los fenómenos de difusión que ocurren en el BC

durante tratamientos térmicos, es importante que el estudio se lleve a cabo de un modo más localizado. Por tal motivo, se plantearon objetivos específicos (descritos más adelante) con la finalidad de utilizar diferentes técnicas de caracterización de manera local para evaluar tanto sus propiedades mecánicas como de composición química. Una de las estrategias seguidas para lograr discernir posibles efectos anisotrópicos involucró además, el estudio de la orientación cristalina en el BC.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Generalidades de los sistemas TBC

Los sistemas de recubrimientos de barreras térmicas (inglés: *thermal barrier coatings*, TBC), en la industria aeronáutica, han sido aplicados generalmente para la protección de componentes estructurales de los motores de turbina de gas, como lo son los álabes de la sección caliente de las turbinas de gas. Los sistemas TBC consisten básicamente de 1) una superaleación base níquel, 2) un recubrimiento unión rico en aluminio y 3) un recubrimiento cerámico superior. Durante el depósito del cerámico superior, una capa de óxido crecido térmicamente se forma en la superficie del recubrimiento unión, mejorando la adherencia entre el sustrato metálico y el recubrimiento cerámico. La Figura 1.1 muestra una esquematización de los componentes que comprenden los sistemas TBC.

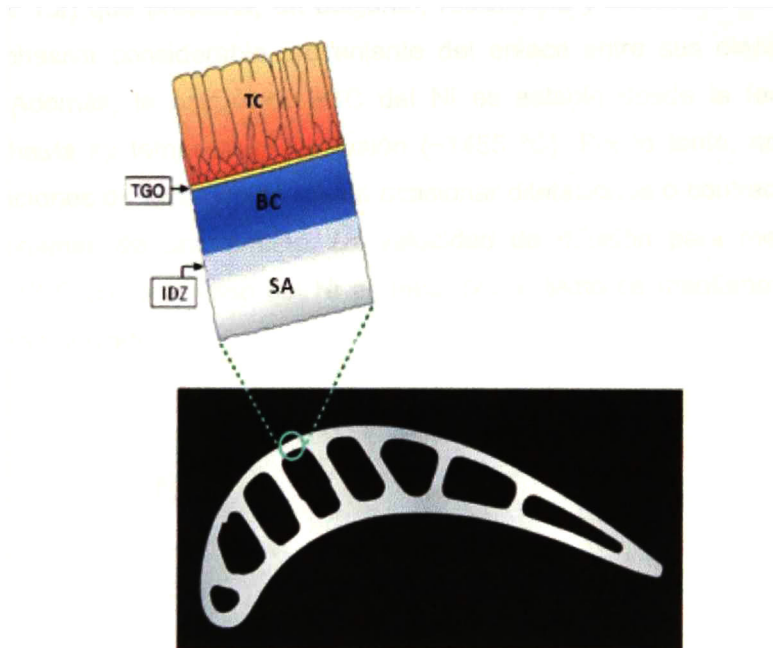


Figura 1.1 - Sistema TBC para aplicaciones en los álabes de las turbinas de gas.

A continuación se da una descripción detallada de cada uno de los componentes y las propiedades que conforman a los sistemas TBC.

1.2. Superaleación

Tras décadas las superaleaciones (inglés: *superalloys*, SA) han sido utilizadas para la elaboración de componentes estructurales, utilizados en los motores de turbina de gas, sometidos a condiciones extremas de operación. Las cargas estructurales involucradas durante la operación de los álabes, recaen generalmente sobre la SA. Por lo tanto, la resistencia a la deformación por fluencia es la principal consideración para la elección de los materiales utilizados para dichos componentes. Dadas consideraciones como densidad, temperatura de transición dúctil-frágil, fluencia, punto de fusión, estructura cristalina, costo, entre otras ha hecho al Ni como elección de base para la elaboración de componentes que operan a elevadas temperaturas [2]. El Ni tiene una estructura cristalina FCC (ver Figura 1.2) que presenta, en conjunto, resistencia y ductilidad debidas a la energía cohesiva considerable proveniente del enlace entre sus electrones del orbital *d*. Además, la estructura FCC del Ni es estable desde la temperatura ambiente hasta su temperatura de fusión (~1455 °C). Por lo tanto, no existirán transformaciones de fase que lleguen a ocasionar dilataciones o contracciones de los componentes de una turbina. La velocidad de difusión para metales con estructura FCC como el caso del Ni es baja, por lo tanto se mantiene estable a temperaturas elevadas.

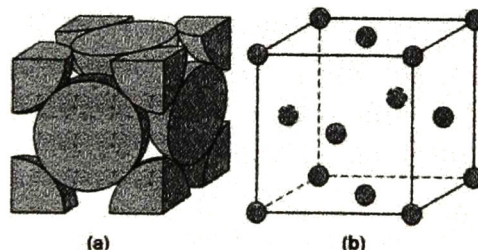


Figura 1.2 - Celda unitaria de la estructura cristalina cubica centrada en las caras que presenta el níquel.

Desarrollo de las superaleaciones

La Figura 1.3 muestra una perspectiva general del desarrollo de las superaleaciones que se ha tenido en los últimos 70 años. Los datos se refieren a los materiales y procesos para elaboración de alabes de turbinas. A lo largo del tiempo se ha observado que las piezas elaboradas mediante fundición convencional a diferencia de las forjadas han mostrado una mejor resistencia a la fluencia. En los últimos tiempos el desarrollo de aleaciones permitió la elaboración de álabes con mejoras considerables, mediante tecnologías de fundición por inducción al vacío, introducidas en la década de 1950's, contribuyeron a que la calidad y limpieza de las aleaciones mejoraran drásticamente. Además, la introducción de métodos de vaciado mejorados y después la introducción de métodos de solidificación direccional permitieron las mejoras significativas debido a la microestructura columnar obtenida en la cual no existen límites de granos transversales. Una vez ocurrido esto, fue natural remover los límites de grano completamente, de tal modo que se obtuvieron superaleaciones monocristalinas. Esto permitió la eliminación de elementos que sirven para el endurecimiento en los límites de grano, tales como el boro y el carbono, llevando a un mayor control de los tratamientos térmicos para reducir la microsegregación y el contenido de la estructura eutéctica obtenida por la fundición. Por lo tanto, la resistencia a la fatiga se ha visto mejorada de manera significativa. La microestructura de la SA es un poco compleja donde se distinguen dos fases de manera coherente y con relación de orientación entre ellas. Las superaleaciones base Ni presentan una matriz de fase austenítica (γ), con estructura FCC, en la cual existe la precipitación de una fase ordenada FCC (γ'), tal como se muestra en la Figura 1.4. La precipitación de la fase γ' se forma cuando la SA es sometida a tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación seguido por un envejecido. La fase γ' produce un pequeño desajuste de tan solo un 1 % o menor en la red de la matriz γ mostrando una estructura cubica primitiva tipo $L1_2$.

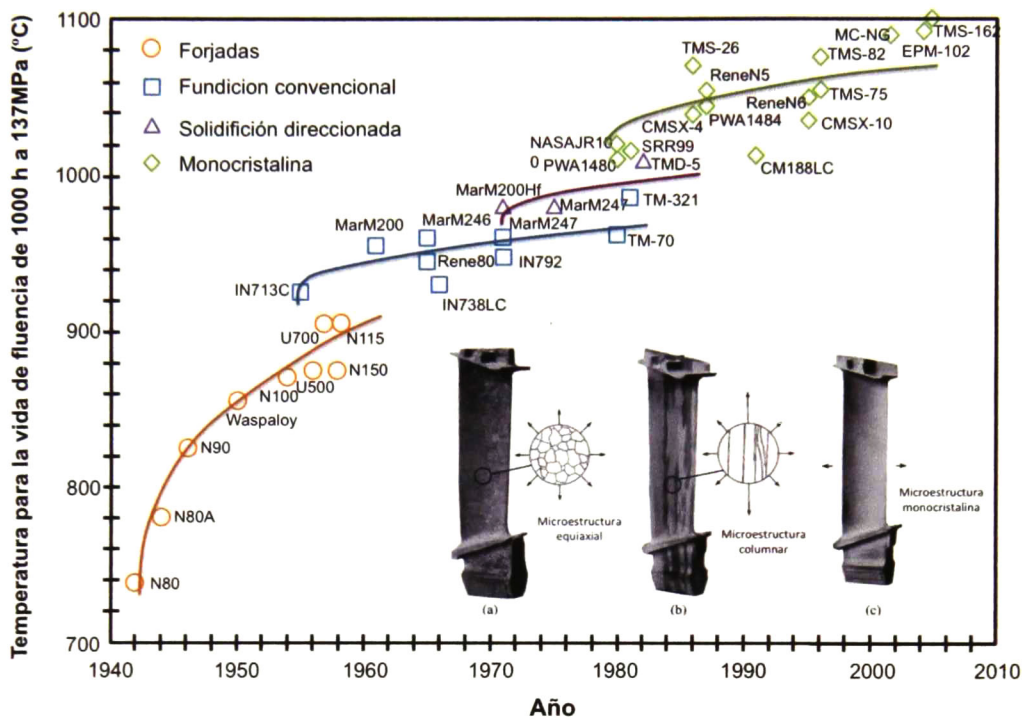


Figura 1.3 - Temperatura de vida por fluencia durante 1000 h a 137MPa para las diferentes superaleaciones a lo largo de 60 años.

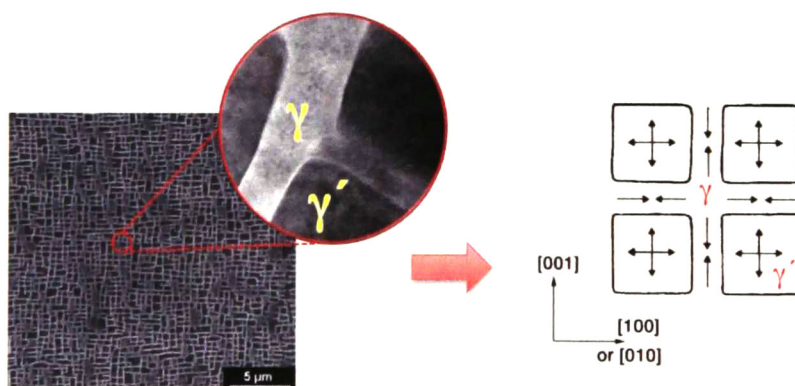


Figura 1.4 - Microestructura de una superaleación monocristalina que consiste de dos fases γ/γ' .

Las superaleaciones base Ni contienen un elevado porcentaje de elementos en solución sólida tales como Fe, Cr, Co, Mo, W, V, Ti y Al y elementos en menor cantidad tales como B, Zr, C, Nb, Re, Hf y Ta. Los elementos como el Co, Fe, Cr, Mo, Re y W estabilizan la fase γ debido a que tienen un radio atómico similar al del Ni. El Al, Ti, Nb y Ta por tener mayor radio atómico promueven la formación de la fase ordenada γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti,Ta})$, incrementando de la resistencia a las altas temperaturas (Figura 1.4). El B, C y Zr se tienen a segregar en los límites de grano de la fase γ , debido a que su tamaño atómico es muy diferente al del Ni. Además, elementos como el Mo y W son endurecedores muy eficaces debido a la lenta difusión que presentan a temperaturas por encima del $0.6T_m$, rango en el cual existe fluencia [10].

En la Tabla 1.1 se listan las composiciones de algunas superaleaciones monocristalinas, en la cual se observa que las superaleaciones PWA1480, Rene N4 y SRR99, llamadas de primera generación, contienen considerables cantidades de elementos formadores de la fase γ' como Al, Ti y Ta; y que elementos como el C y B que anteriormente eran agregados para el fortalecimiento en los límites de grano ya no están presentes. Las aleaciones de la segunda generación, tales como la PWA1484, CMSX-4 y ReneN5, se caracterizan por su contenido del 3 % en peso de Re, el cual ha sido incrementado hasta alrededor del 6 % en peso obteniendo superaleaciones de tercera generación como las CMSX-10 y ReneN6. Generalmente, las aleaciones modernas se identifican por su bajo contenido de Cr y elevadas concentraciones de Al y Re. Las concentraciones de Ti y Mo son a niveles considerables. A partir del año 2000 se ha visto el surgimiento de las superaleaciones monocristalinas de la cuarta generación tales como la MC-NG, EPM-102 y TMS-162 que se caracterizan por la presencia de rutenio.

Tabla 1.1 - Composición química de algunas superaleaciones comunes (% en peso)

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
ReneN4	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
ReneN5	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	-	0.0	-	-	-	Bal
ReneN6	4.2	12.5	1.4	6.0	5.8	-	7.2	-	5.4	-	0.2	0.1	0.0	-	Bal
MC-NG	4.0	-	1.0	5.0	6.0	0.5	5.0	-	4.0	4.0	0.1	-	-	-	Bal

1.3. Recubrimiento unión

Si bien las superaleaciones muestran magníficas propiedades mecánicas a elevadas temperaturas, existe el decaimiento de la resistencia a la oxidación y corrosión cuando se encuentra bajo condiciones extremas de operación. Por tal motivo, la industria aeronáutica ha visto la necesidad de desarrollar sistemas de recubrimientos térmicos cerámicos para la protección del sustrato con el fin de incrementar el rendimiento y durabilidad de los componentes sometidos a dichas condiciones. Para llevar a cabo una mejor adherencia entre la SA y el recubrimiento superior (inglés: *top coat*, TC) cerámico, se han desarrollado recubrimientos de unión (inglés: *bond coat*, BC) metálicos ricos en aluminio brindando además protección contra la corrosión y oxidación del sustrato.

Los BC son reservorios de aluminio que, cuando esta expuesto a altas temperaturas y reacciona con el oxígeno del ambiente, generan una capa pasivadora de óxido de aluminio (Al_2O_3) mejorando la adherencia entre el sustrato metálico y el cerámico. Además del alto contenido de aluminio, el BC debe ser químicamente homogéneo y carente de segregantes, así como, presentar resistencia a la interdifusión con la SA.

Los materiales utilizados habitualmente para la fabricación del BC son:

1) *Aleaciones base MCrAlY*, donde M = Ni, Co o Ni+Co y son conocidos como recubrimientos de superposición (inglés: *overlay coatings*). Contienen alrededor de ~15-25 % at. Cr, ~10-15 % at. Al y ~0.2-0.5 % at. Y. El aluminio facilita la resistencia a la oxidación debido a la formación de la capa de Al_2O_3 , mientras que el cromo reduce la corrosión en caliente e incrementa la actividad química efectiva del aluminio y el itrio mejora la adherencia del óxido generado [10]. Los BC de MCrAlY son depositados mediante las técnicas de deposición física en fase vapor asistida por un haz de electrones (inglés: *Electron beam physical vapor deposition*, EB-PVD) o mediante rociado térmico, por ejemplo, por plasma atmosférico (inglés: *Air-plasma spraying*, APS), de alta velocidad por combustión de oxígeno (inglés: *High velocity oxygen fuel*, HVOF), por plasma a baja presión (inglés: *low-pressure plasma spraying*, LPPS), por plasma en vacío (inglés: *vacuum plasma spraying*, VPS). El método de EB-PVD generalmente produce un mejor recubrimiento pero el rociado térmico es menos costoso. En el EB-PVD, un haz de electrones es utilizado para vaporizar la aleación utilizada para el recubrimiento y se condensa en la superficie precalentada del sustrato, creciendo de forma columnar normal al sustrato. Los recubrimientos por rociado térmico son producidos mediante la inducción del polvo de aleación en un plasma de alta temperatura. Las partículas fundidas solidifican en contacto con la superficie formando la capa de recubrimiento.

2) *Aleaciones base aluminio de níquel, NiAl*, conocidas también como recubrimientos por difusión (inglés: *diffusion coatings*). Además del NiAl, también se han empleado las aleaciones de aluminio de níquel modificadas con platino, (Ni,Pt)Al, debido a han presentado una mayor adherencia con la capa de Al_2O_3 formada y la SA, mejorando la vida útil del sistema durante el servicio [11]. La incorporación del Pt inicialmente fue propuesta para crear una barrera a la difusión del aluminio hacia la SA. Sin embargo, se ha encontrado que el platino no es una barrera a la difusión y estudios han sido realizados para entender el cómo el Pt incrementa adherencia con la SA además de la resistencia a la oxidación y corrosión en caliente [1], [12]–[14]. En las últimas décadas se ha elegido al

(Ni,Pt)Al para la elaboración de recubrimientos unión en los álabes de turbinas de gas, debido a que han demostrado mejores propiedades mecánicas, así como, mayor resistencia a la oxidación en comparación con los recubrimientos tipo MCrAlY [15].

Los BC de (Ni,Pt)Al generalmente son depositados mediante la técnica de deposición química en fase vapor de baja actividad (inglés: *Low-activity chemical vapor deposition*, LA-CVD) [16]. La técnica consiste en llevar a la SA a un proceso de electroplatinizado, formando una capa de Pt con espesor en el rango de ~3-7 μm . Posteriormente, se realiza un aluminizado y mediante un tratamiento térmico, por ejemplo a 1100 °C durante 1 h [2], se promueve la difusión del Al hacia el interior y el Ni de la SA hacia el exterior. Además, la difusión de elementos refractarios como Re, W y Ta provenientes de la SA se lleva a cabo formando, en la intercara BC/SA, una zona de interdifusión (inglés: *interdiffusion zone*, IDZ). La IDZ consiste primordialmente en una matriz de NiAl con precipitados de los elementos refractarios debido a la baja solubilidad de estos elementos en la fase del NiAl.

Cuando el Al reacciona con el Ni, la formación de la estructura B2 del intermetálico NiAl se lleva a cabo. El diagrama de fases de la Figura 1.5 muestra que, la fase ordenada β -NiAl (estructura B2) es estable a temperatura ambiente en el rango ~45-60 % at. de Ni, rango de composición en el que se encuentran los BC por difusión. La fase B2-NiAl consiste en una estructura BCC, tipo CsCl y grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221), donde los átomos de Ni se encuentran situados en las esquinas de la celda unitaria y los de Al en el centro. Esta estructura, además, puede describirse como un modelo de dos sub-redes cúbicas simples de níquel y aluminio donde en su estado perfectamente ordenado, con composición estequiométrica $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$, una de las sub-redes está ocupada por átomos de Al y la otra por Ni, tal como se esquematiza en la Figura 1.6. En las aleaciones ricas en Al existen pequeñas variaciones fuera de la estequiometría ideal debido a la formación de defectos puntuales como vacancias de Ni. Al introducir el platino, el

modelo de sub-redes se mantiene y debido a que el radio atómico del níquel y platino es muy similar, el platino tiene preferencia por ocupar los sitios (vacancias) en la sub-red del níquel. Se ha reportado que la solubilidad del Pt en la red del β -NiAl es hasta un ~35 % at. a 1100-1150 °C [17]. En la Figura 1.7 se muestra la esquematización del diagrama ternario Ni-Pt-Al a 1100-1150 °C propuesto por Glesson *et al.* [18].

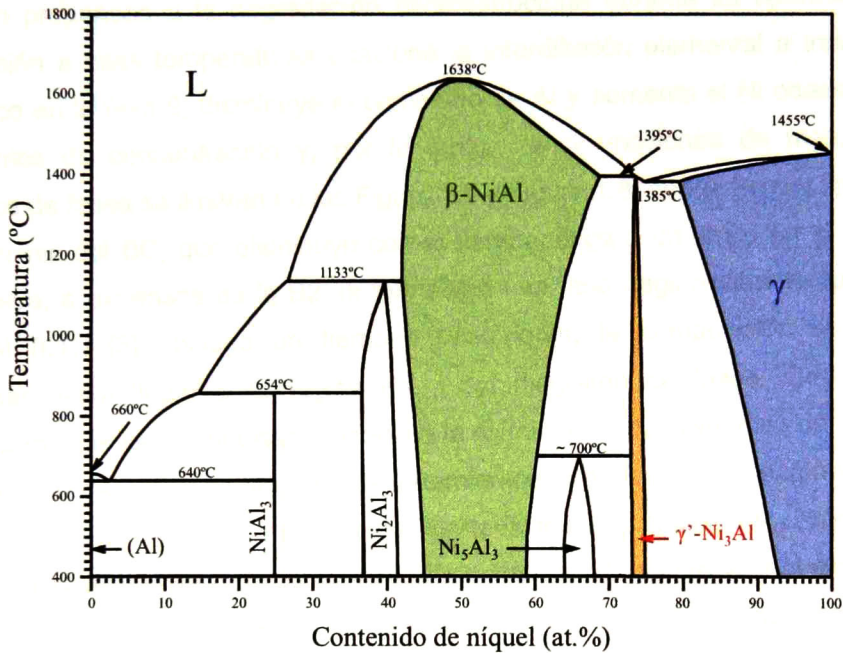


Figura 1.5 - Diagrama de fases Al-Ni.

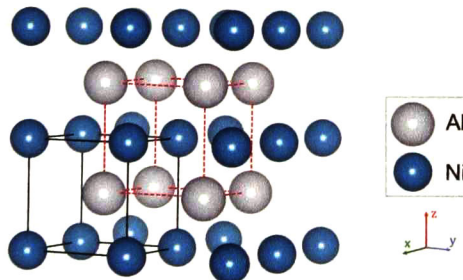


Figura 1.6 - Modelo de sub-redes para la estructura a) B2-NiAl y b) B2-(Ni,Pt)Al

Una de las características primordiales de los BC basados en la fase B2, es que son frágiles a bajas temperaturas y su ductilidad incrementa cuando está expuesto a elevadas temperaturas, es decir, por encima de su temperatura de transición dúctil-frágil. Estudios hechos por Pan *et al.* [19] han mostrado que la temperatura dúctil-frágil es alrededor de 600 °C y por encima de esta, la resistencia a la fluencia y límite elástico disminuye rápidamente con la temperatura. Además, los BC son propensos a la degradación microestructural durante su operación. La exposición a altas temperaturas ocasiona la interdifusión elemental a través BC que, rico en la fase β , disminuye el contenido de Al y aumenta el Ni ocasionando gradientes de concentración y, por lo tanto, transformaciones de fase. Estos cambios de fases se ilustran en las Figura 1.7 y Figura 1.8, donde la concentración de aluminio del BC, que disminuye con el tiempo, llega a un límite en el cual se promueve, a expensas de la B2, la formación una fase frágil a altas temperatura γ' -Ni₃Al (L1₂) [3]. Incluso en tiempos posteriores, la composición se puede extender hasta llegar a la región de γ del diagrama de fases. Otro de los fenómenos que se ha reportado, debido a la disminución del contenido de aluminio y por efecto del enfriamiento durante tratamientos termo-cíclicos e isotérmicos, es la transformación a la fase metaestable martensítica, L1₀. Cuando el contenido de Ni es mayor al ~60 % at. la estequiometría de la fase B2 se pierde y la estructura, que originalmente es una BCC, transforma a una tetragonal centrada en las caras (FCT) [20]–[23]. La transformación B2 \leftrightarrow L1₀ es una transformación displasiva, en estado sólido que no requiere el movimiento de los átomos a grande alcance (no difusional). El desplazamiento de los átomos es menor al de los espaciamientos interatómicos, de tal modo, que se mantiene la relación de sus vecinos. El carácter displasivo que tiene la transformación martensítica permite que dos átomos que inicialmente son vecinos siguen siéndolo después de que la transformación haya ocurrido. De esta manera la nueva fase mantiene la misma composición y orden atómico de la fase inicial. En la Figura 1.8 se muestra el acomodamiento de los átomos de la celda B2-NiAl tras la transformación a la fase L1₀.

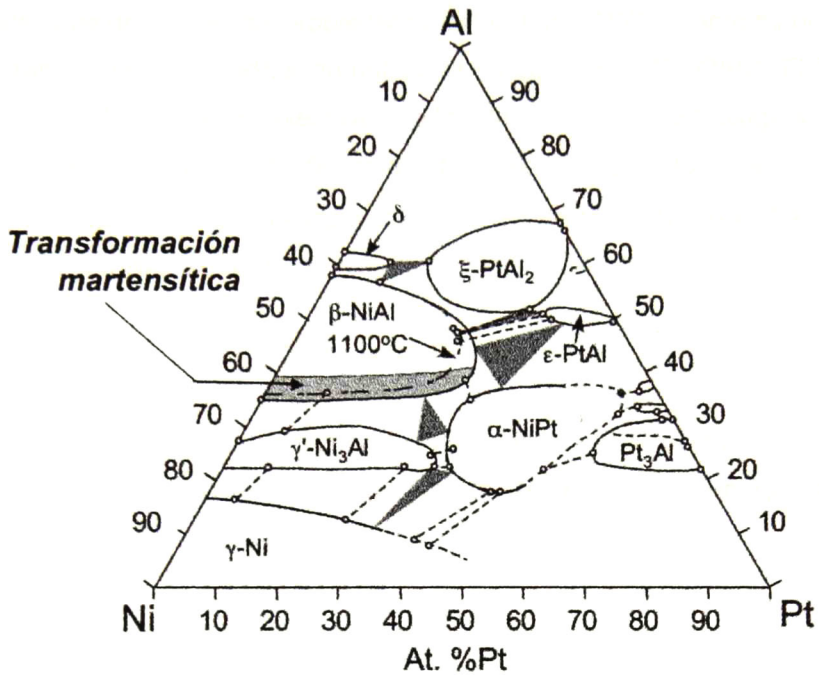


Figura 1.7 - Diagrama ternario Ni-Pt-Al a 1100-1150 °C

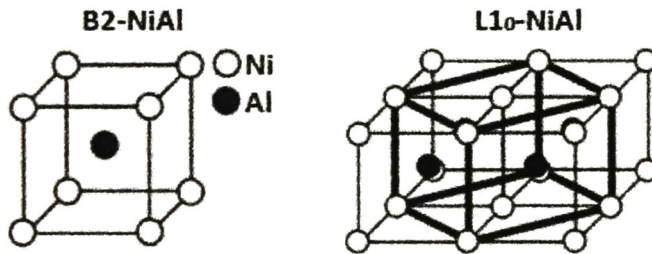


Figura 1.8 - Esquematización de las celdas unitarias correspondientes a las fases a) B2-NiAl y b) martensita, L1₀-NiAl.

1.4. Óxido crecido térmicamente

Durante el proceso de depósito del cerámico superior (TC), una capa continua de óxido crecido térmicamente (inglés: *thermally grown oxide*, TGO) se forma a lo extenso de la superficie del BC metálico, en la intercara BC/TC. Las dos principales funciones del TGO son 1) ser una barrera a la difusión de especies

elementales que deterioren las propiedades del sistema TBC durante su operación y 2) mejorar la energía de adhesión del TC en la interfaz TC/TGO/BC. El TGO es el producto de la reacción selectiva a altas temperaturas del oxígeno con el aluminio. En general, los óxidos de metal, M_xO_y , son compuestos que resultan de la reacción del oxígeno, O_2 , con algún metal, M , en estado sólido [24]. La reacción química se puede escribir como:



La energía liberada durante la reacción está relacionada al cambio de entropía, ΔH , y entalpía, ΔS , y puede ser expresada en términos de la energía libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT * \ln \left(\frac{a_{M_xO_y}}{a_M^x a_{O_2}^{y/2}} \right) \quad \text{Ec. 1-2}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Ec. 1-3}$$

donde:

- ΔG^0 : energía libre de Gibbs estándar
- R : constante de los gases ideales
- T : temperatura
- $[]$: denota la concentración
- pO_2 : presión parcial de oxígeno

Cuando se alcanza el equilibrio, $\Delta G = 0$, tanto el metal como el óxido son estables, es decir, la actividad de los sólidos en estado puro es la unidad. Además, la actividad del oxígeno se puede aproximar a la presión parcial de oxígeno, por lo tanto, la Ec. 1-1 puede expresarse como:

$$\Delta G^0 = RT * \ln(pO_2) \quad \text{Ec. 1-4}$$

Conociendo la ΔG^0 de formación del óxido de metal a una temperatura dada, se puede calcular directamente la pO_2 a la cual la oxidación se lleva a cabo. En la Figura 1.9 se muestra el diagrama de Ellingham que permite conocer y comparar la energías de formación de los óxidos de metal en función de la temperatura. Como puede observarse, la energía de formación del óxido de aluminio, Al_2O_3 , es menor que la del óxido de níquel, NiO , por lo que en los recubrimientos de $NiAl$, la formación del Al_2O_3 es favorecida sobre la del NiO . La elección por desarrollar un TGO de alúmina se debe a que presenta una baja velocidad de crecimiento y buena adherencia con el sustrato metálico. Los recubrimientos de aluminuro de níquel tienen la capacidad de formar la capa de alúmina en su fase estable alfa, $Al_2O_3-\alpha$, la cual tiene una estructura hexagonal compacta (HCP) formada por los aniones de oxígeno donde los cationes trivalentes de aluminio ocupan dos tercios de los sitios octaédricos.

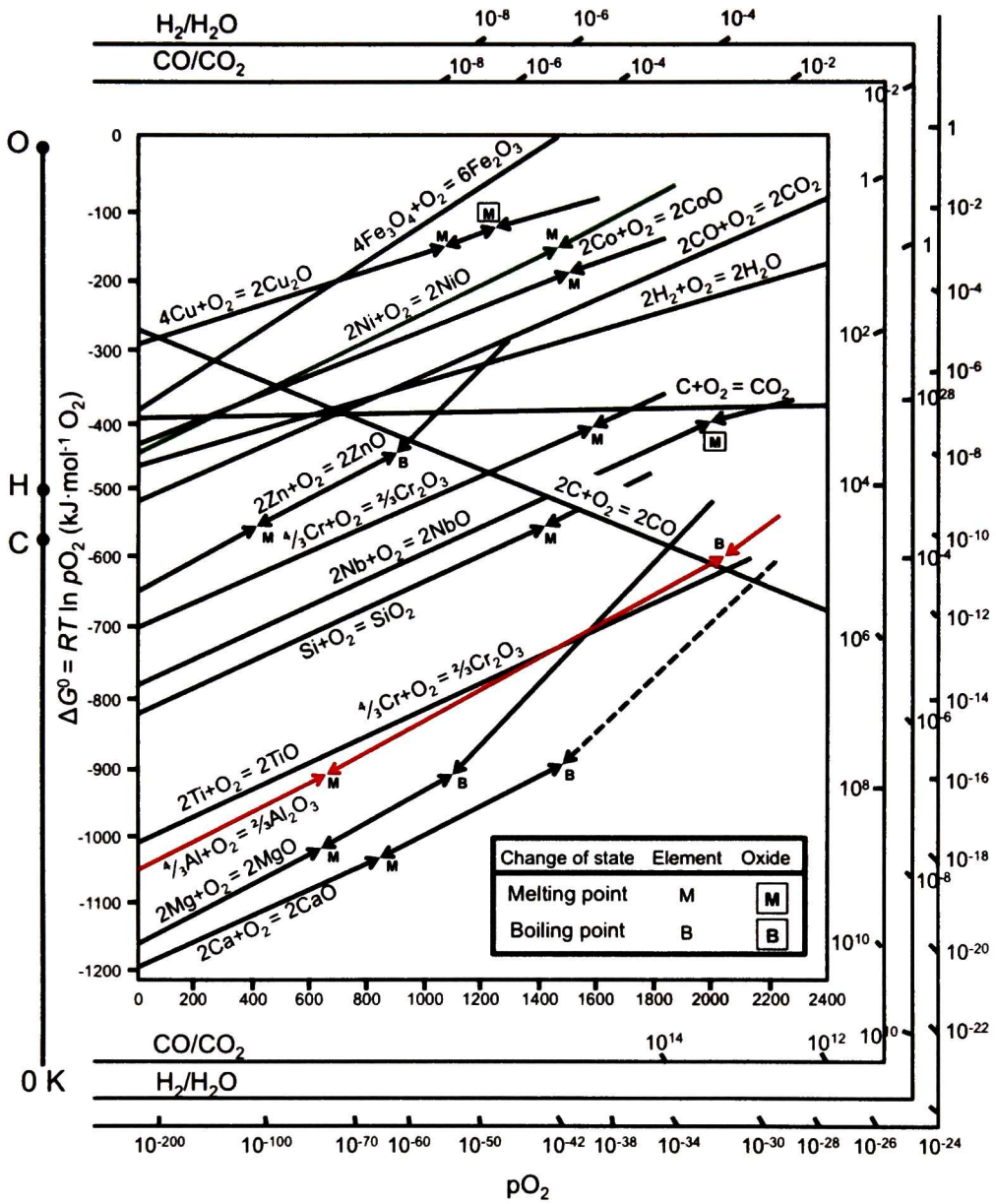


Figura 1.9 - Diagrama de Ellingham. Energía libre de formación de óxidos como función de la temperatura.

Estudios previos han reportado que durante las primeras etapas de oxidación, cerca de los 850°C, se lleva a cabo la formación de fases metaestables de la alúmina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta$) seguido de la transformación a su fase estable, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\theta \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. La transformación a la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ se ha observado que ocurre rápidamente comenzando en la intercara BC/TGO cuando la temperatura se encuentra por encima de los 1050 °C (Figura 1.10) [25]–[27].

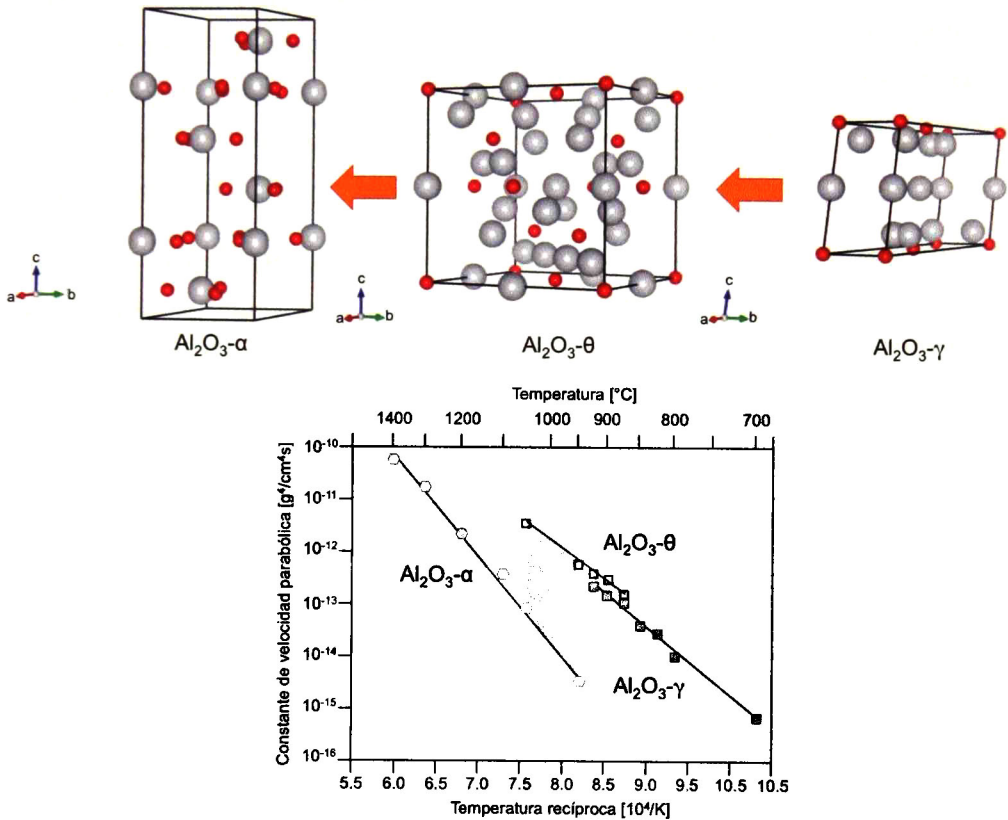


Figura 1.10 - Esquemización de la transición de transformación de fases de la alúmina del TGO. Grafica de Arrhenius donde se observa que las fases γ - θ y θ - α coexisten en el rango de 850-950°C y 950°C-1050°C, respectivamente.

Los óxidos metaestables contienen defectos en su red por lo que apenas actúan como capa protectora para la posterior oxidación. La transformación de las fases metaestables a la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ lleva a cambios en el volumen de la morfología del

TGO, aproximadamente de un ~13 %. La característica microestructural de las alúminas metaestables consiste de una inusual morfología de agujas o whiskers, lo que indica que el mecanismo de crecimiento está controlado por la migración de los cationes Al^{3+} , mientras que la $Al_2O_3-\alpha$ consiste de una capa de granos densos y compactos evitando la subsecuente oxidación del BC [26], [28]. La baja velocidad de crecimiento de la $Al_2O_3-\alpha$ está relacionado su nanoestequiometría y su ancho de banda de conducción grande que dificulta la conducción electrónica. La resistencia a elevadas temperaturas que la $Al_2O_3-\alpha$ brinda al sistema, proviene de que el óxido tiene bajas concentraciones y movilidades de defectos iónicos y electrónicos, por lo tanto, la $Al_2O_3-\alpha$ actúa como un conductor iónico en el cual el O y Al son móviles [29].

Cuando el sistema TBC se encuentra en operación, a elevadas temperaturas y en un ambiente oxidante, el crecimiento del TGO se lleva a cabo. La naturaleza porosa del TC permite que el oxígeno se filtre a través de éste y reaccione con el aluminio del BC alcanzando espesores mayores a 5 μm . Tolpygo *et al.* [4] han reportado, para un sistema con BC de (Ni,Pt)Al, el espesor crítico del TGO como ~6-7 μm llevando a la falla del sistema por pérdida de la adherencia dejando expuesto al sustrato metálico. Durante el crecimiento del TGO surgen esfuerzos, aproximadamente de 1 GPa, que son espacialmente uniformes si el TGO tiene un espesor uniforme. Cuando el sistema se enfría hasta la temperatura ambiente, el TGO experimenta esfuerzos residuales de 3-5 GPa debido al desajuste de expansión térmica que tiene con el sustrato. Finalmente la falla es ocasionada por la densidad de energía acumulada en el TGO, ocurriendo la delaminación de éste.

La importancia de controlar el crecimiento del TGO es debido a que la falla del sistema TBC ocurre generalmente en las intercaras BC/TGO o TGO/TC. Sin embargo, las características del TGO son controladas en gran medida por la microestructura y microquímica del BC. Para cumplir con la continua demanda incrementar el tiempo de vida de los sistemas TBC, la incorporación de elementos dopantes en el BC, métodos de fabricación del BC y tratamientos superficiales del

BC previos al depósito del TC como granallado ("grit-blasting") y pre-oxidación, han sido explorados [7], [8], [30], [31].

La pre-oxidación permite la formación de la $Al_2O_3-\alpha$ evitando la formación de las alúminas metaestables durante el depósito y por consecuencia su transformación que genera esfuerzos debidos al cambio volumétrico. El tratamiento de pre-oxidación reduce la velocidad de crecimiento del TGO durante el depósito del TC y servicio del sistema TBC mejorando la integridad y durabilidad del mismo. En la pre-oxidación es fundamental el control y la optimización de parámetros tales como, temperatura, tiempo, atmosfera de oxidación y la presión parcial de oxígeno.

1.5. Recubrimiento cerámico superior

El recubrimiento cerámico superior (TC) brinda principalmente protección a los componentes expuestos a altas temperaturas. El material considerado para ser aplicado como TC debe presentar 1) baja conductividad térmica, 2) estabilidad microestructural, 3) resistencia a la sinterización, 4) alto grado de porosidad y 4) compatibilidad con el TGO. Debido a la baja conductividad térmica que presenta la zirconia parcialmente estabilizada con itria (inglés: *yttria-partially stabilized zirconia*, YPSZ), es el material a elección para la elaboración del TC [32]. La estabilización de la zirconia entre 6-8 % en peso de itria ha disminuido el cambio microestructural del TC a altas temperaturas mostrando un mayor tiempo de vida del sistema TBC [1]. La zirconia estabilizada con el 7 % en peso de itria (7YSZ) presenta una baja conductividad térmica en el rango de $\sim 2.2-2.9$ W/(m·K), tolerancia a la deformación y una buena tenacidad a la fractura (45 J/m²) [33]. La técnicas para depositar el TC es mediante APS y EB-PVD generando un espesor en el rango de 125-250 μ m. El TC esta diseñado para resistir altas temperaturas con alta tolerancia a la deformación, lo que se puede lograr introduciendo grietas o porosidad alineada, reduciendo la tensión con el sustrato y mejorando su adherencia [34]. Cuando el TC es depositado por EB-PVD, una microestructura columnar y porosa es generada. Su morfología proporciona tolerancia a la

deformación a altas temperaturas gracias a su bajo coeficiente de expansión térmica y además se mejoran las propiedades térmicas como conductividad térmica del sistema.

1.6. Mecanismos de falla

Trabajos realizados por autores como Evans *et al.* [35]–[37] han estudiado los diferentes mecanismos de falla de los sistemas TBC. Éstos pueden estar contribuidos tanto por condiciones externas al sistema (mecanismos extrínsecos) así como por condiciones características propias de los materiales que conforman el sistema (mecanismos intrínsecos). En la Figura 1.11 se esquematiza los diferentes tipos de daños ocasionados por los mecanismos de falla.

Los mecanismos por daño extrínseco son asociados al impacto de partículas externas causando la erosión del sistemas. A nivel de laboratorio éste tipo de daño no es reproducible por lo que la comprensión del daño ha sido basado en las observaciones y análisis post-mortem de los álabes. La delaminaciones del TC son inducidas por la penetración de depósitos de calcio-magnesio-aluminosilicatos inglés: *calcium-magnesium-alumino-silicate*, CMAS) que se forman a partir de arena y polvos presenten en la atmósfera que entran a la turbina. Mediante el gradiente térmico que hay en los álabes, las partículas de CMAS se funden penetrando a través del TC y cuando se enfrían, la contracción genera esfuerzos de tensión llevando al desprendimientos del TC.

Los mecanismos de falla intrínsecos se caracteriza por un grupo de mecanismos que surgen a partir de la incompatibilidad entre los materiales constituyentes. Estos mecanismos a menudo se pueden reproducir en ciclos de calentamiento y enfriamiento. En sistemas con recubrimiento elaborado por EB-PVD se identifican tres mecanismos diferentes, que son distados en términos de la superficie expuesta.

1) Uno de los mecanismos presenta la delaminación de la zirconia y la exposición de una porción del TGO ocasionando el crecimiento y ondulamiento de este último

penetrando de manera local en el BC. Este tipo de fenómeno es conocido como *rumpling* o *ratcheting* y se presenta generalmente en BC que presentan la fase β . Finalmente, la falla se manifiesta en el desprendimiento del TC.

2) Un segundo mecanismo expone el BC con pequeñas porciones del TGO y algunos residuos de zirconia. Si el BC presenta huellas de los granos en el TGO, se sugiere que la falla ha sido frágil por la pérdida de adhesión en la interfaz metal/óxido. La sección transversal afirma que la falla ocurre principalmente a lo largo de la interfaz, con extensión local a través del espesor de las heterogeneidades en el TGO.

3) Por último, el tercero está influenciado por fenómenos de difusión elemental que llevan a la formación de cavidades en el BC a los largo del transcurso de la exposición a elevadas temperaturas.

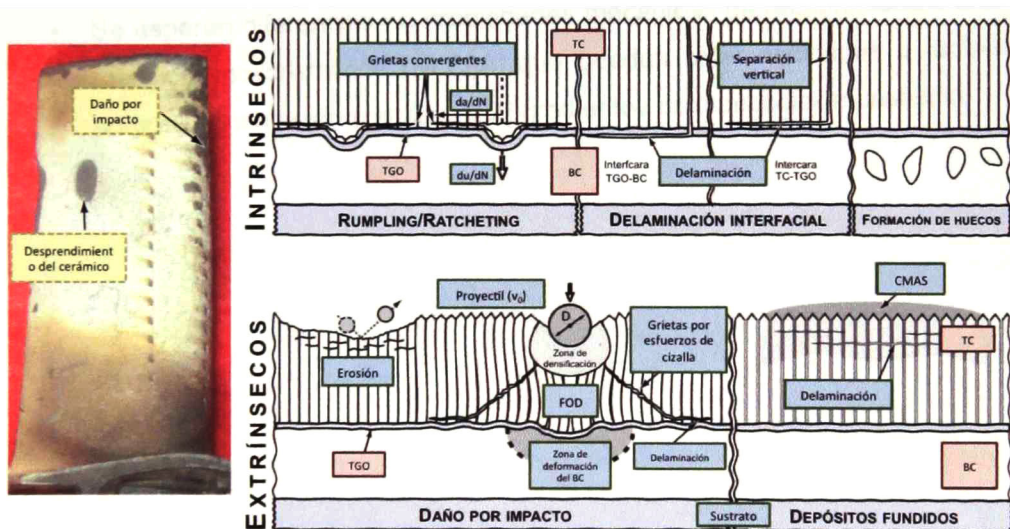


Figura 1.11 - Mecanismos de falla ocasionados en los sistemas TBC utilizados

2. HIPÓTESIS

En el marco de actividades del presente trabajo, se han planteado diferentes hipótesis relacionadas al efecto que los tratamientos térmicos tiene sobre las propiedades microestructurales, estructurales, mecánicas y químicas de sistemas TBC RenéN5/(Ni,Pt)Al/7YSZ pre-oxidados y sometidos a ensayos de fatiga térmica.

- Los tratamientos de pre-oxidación con baja presión parcial de oxígeno favorecerá la formación de un óxido de aluminio sobre el recubrimiento unión en fase estable, $Al_2O_3-\alpha$, que a su vez se reflejará en el mejoramiento del desempeño de los sistemas TBC soportando mayor número de ciclos térmicos hasta que ocurra el desprendimientos del cerámico.
- Se esperan diferencias en propiedades mecánicas en recubrimientos unión metálicos policristalinos (Ni,Pt)Al que puedan estar asociadas a factores como: 1) orientación cristalina y 2) gradientes de composición cristalina.

3. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es estudiar el efecto que la presión parcial de oxígeno durante los tratamientos de pre-oxidación tiene sobre el desempeño de sistemas TBC y sus propiedades químicas, estructurales, microestructurales y mecánicas.

En tanto, los objetivos particulares derivados del anterior son los siguientes:

1. Caracterizar las propiedades químicas, estructurales, microestructurales y mecánicas de muestras del sistema TBC para su valoración justo después del depósito del TC.
2. Evaluar el desempeño de los sistemas TBC mediante ensayos termo-cíclicos de 1 h a 1100 °C para determinar la contribución de los tratamientos de pre-oxidación sobre éste.
3. Encontrar evidencia del mecanismo de falla en los sistemas después de la fatiga térmica utilizando las técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido.
4. Evaluar microestructuralmente el TGO mediante microscopía electrónica de barrido para determinar la evolución de éste por efecto de los tratamientos de pre-oxidación y de fatiga térmica.
5. Determinar el efecto de los diferentes tratamientos de pre-oxidación sobre las propiedades microestructurales del BC y su contribución sobre el desempeño del sistema mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.
6. Realizar un mapeo de orientación cristalina en el BC mediante la técnica de EBSD para identificar los planos cristalográficos principales (001), (101) y (111) y de éste modo filtrar efectos de anisotropía llevando a cabo ensayos de nanoindentación de manera localizada.
7. Utilizar de manera combinada las técnicas de EBSD y nanoindentación para estudiar los efectos de anisotropía sobre los recubrimientos unión

identificando granos orientados en los planos cristalográficos principales (001), (101) y (111) y evaluando sus propiedades mecánicas de manera local respectivamente.

8. Evaluar la composición química del recubrimiento unión (Ni,Pt)Al mediante análisis por microsonda electrónica para determinar la contribución de los elementos presentes sobre sus propiedades mecánicas.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Descripción y procesamiento de las muestras

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se utilizó un set de muestras que fueron proporcionadas y elaboradas por General Electric en su división de aviación (GE-Aviation, Evendale, Cincinnati, OH) bajo los parámetros de proceso actualmente ahí utilizados. Las muestras, de forma circular y dimensiones 2.54 cm de diámetro por 0.4 cm de espesor, consisten de un recubrimiento unión de (Ni,Pt)Al depositado sobre una superaleación base níquel el cual fue sometido a un proceso de limpieza por granallado ("*grit blasting*") posterior a su depósito. Dicha etapa de limpieza típicamente se emplea en la práctica comercial para abatir la rugosidad superficial del BC mejorando la adherencia con el TC y consiste básicamente en proyectar partículas de alúmina de diferentes tamaños a alta velocidad sobre la superficie del recubrimiento. El BC fue elaborado por el método *Johnson Matthey* que básicamente incluye etapas de depósito electroquímico de platino (platinizado) y químico en fase vapor (inglés: *Chemical Vapor Deposition*, CVD) de aluminio sobre sustratos de la superaleación RenéN5 [38]. El platinizado generalmente tiene un espesor en el rango de ~3-7 μm y en el proceso de aluminizado es donde se lleva a cabo la difusión de elementos tales como el Ni, Pt y Al así como la precipitación de otros elementos involucrados en el sistema y que son provenientes de la SA formando una zona de interdifusión. La composición química nominal del BC es 32%Pt-24%Al-Ni (porcentajes en peso) y se encuentra en la fase B2. La superaleación RenéN5, es monocristalina con orientación en el plano cristalográfico (001), similar al que se usa en álabes de turbina y presenta una composición nominal de 6.2%Al, 5.0%W, 7.0%Ta, 8.0%Co, 2%Mo, 3.0%Re, 7%Cr, 0.2%Hf (porcentajes son en peso) y Ni en balance [1], [2].

Posteriormente, las muestras fueron pre-oxidadas isotérmicamente a 1100 °C por un periodo de dos horas a diferentes presiones parciales de oxígeno (pO_2)

utilizando argón como gas de arrastre. Las condiciones de éste procedimiento estuvieron basadas en resultados preliminares desarrollados en el grupo de investigación. La pre-oxidación se llevó a cabo en un horno de cámara marca Nabertherm en el cual mediante un equipo depurador de atmósferas Oxy-Gon Model OG-120M Gas Purification Furnarce (*Gettering*) se ha controlado la pO_2 . Las pO_2 utilizadas fueron de 2.1×10^{-1} , 1.05×10^{-1} , 1.0×10^{-5} , 1.0×10^{-9} y 1.0×10^{-19} atm que de acuerdo a la mezcla de gas aire-argón se han clasificado como se muestra en la Tabla 4.1. El propósito de realizar los tratamientos de pre-oxidación es formar una capa de Al_2O_3 - α de tal manera que se mejore el desempeño y vida útil de los sistemas TBC. En la Figura 4.1 se muestra una esquematización del sistema pre-oxidado (SA+BC+TGO). Para fines comparativos del efecto que la pre-oxidación tiene sobre el desempeño del sistema, se dejó como referencia un set de muestras sin tratamiento de pre-oxidación ("*as-prepared*").

Tabla 4.1 - Clasificación de las muestras de acuerdo al tratamiento de pre-oxidación.

Atmosfera de pre-oxidación	pO_2 (atm)
aire	2.1×10^{-1}
aire-argón	1.05×10^{-1}
argón	1.0×10^{-5}
argón-gettering	1.0×10^{-9}
gettering	1.0×10^{-19}

Finalmente, se realizó el depósito del TC de 7YSZ mediante la técnica de EB-PVD en un equipo de doble fuente de 150 kW "von Adenne Anlagentechnik" (Figura 4.2 [39]). La fabricación del TC se llevó a cabo en el departamento de recubrimientos funcionales y de alta temperatura del Instituto de investigación de materiales del Centro aeroespacial alemán (alemán: *Institut für Werkstoff-Forschung, WF; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, DLR*) bajo los parámetros de control que actualmente ahí son utilizados [40]. De este modo se obtuvo un espesor del TC de 200 μm completando así el sistema RenéN5/(Ni,Pt)Al/7YSZ (Figura 4.3).

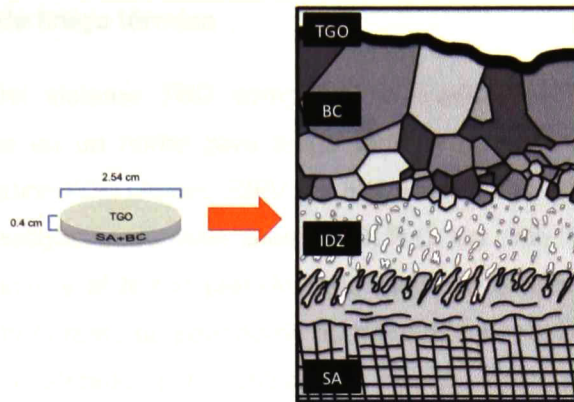


Figura 4.1 · Esquemización de la sección transversal del sistema pre-oxidado.

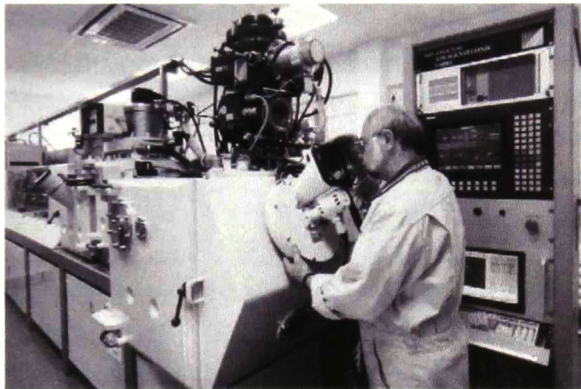


Figura 4.2 - 150 kW dual-source von Ardenne Anlagentechnik EB-PVD coater

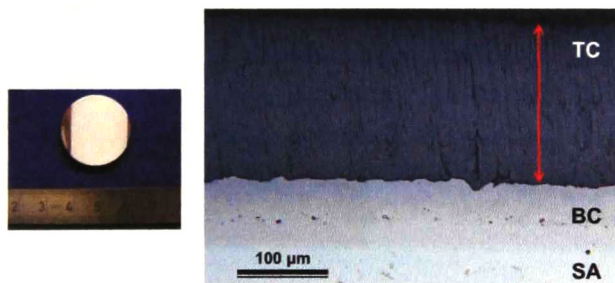


Figura 4.3 - Sistema TBC RenéN5/(Ni,Pt)Al/7YSZ

4.2. Ensayos de fatiga térmica

El desempeño del sistema TBC completo, se evaluó mediante tratamientos térmicos en ciclos en un horno para fatiga térmica no comercial diseñado por Projekt Automatitacion Köln GmbH, 230V y 2.5W, Mod. 1998, que se encuentra en el Instituto de investigación de materiales del DLR (). Un ciclo térmico consiste en introducir las muestras al horno precalentado hasta la temperatura de 1100 °C permaneciendo ahí durante un periodo de 50 minutos y posteriormente llevadas a un enfriamiento acelerado por ventiladores hasta alcanzar la temperatura ambiente permaneciendo así durante 10 min. La vida del sistema se ha definido por el número de ciclos térmicos cumplidos hasta que ocurre la falla. La falla se determina hasta que más del 50% del TC se ha desprendido del sustrato metálico. Para fines comparativos con el sistema *post-mortem*, una muestra de cada condición de pre-oxidación permaneció sin fatiga térmica ("as-coated").

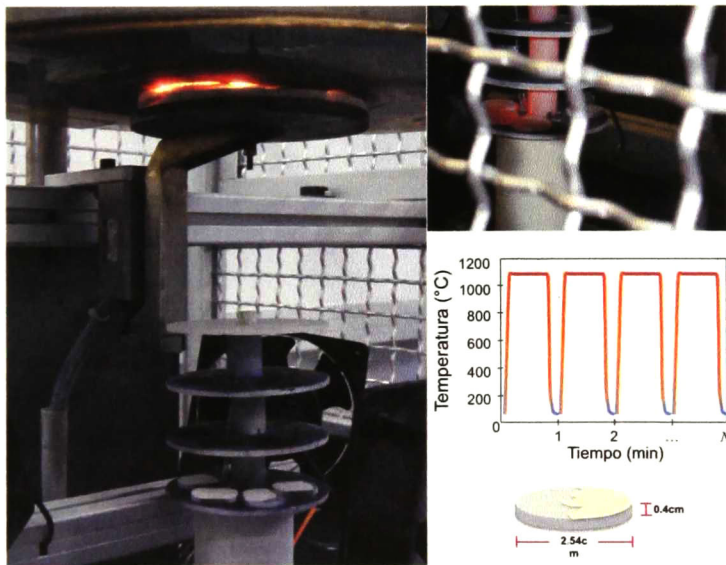


Figura 4.4 - Sistema de fatiga térmica Projekt Automatitacion Köln GmbH y configuración de los ciclos térmicos.

4.3. Preparación metalográfica de las muestras

Con la finalidad de examinar las propiedades tanto microestructurales, estructurales, químicas y mecánicas en los diferentes componentes del sistema, todas las muestras se prepararon metalográficamente en sección transversal. La preparación fue mediante el proceso convencional que, de acuerdo a los estándares de preparación en el Instituto de investigación de materiales del DLR [40], incluye las etapas de 1) corte, 2) montado, 3) desbaste y pulido. Como un paso final de pulido, se utilizó un equipo de vibropulido Buehler VibroMet2 (Figura 4.5) con una suspensión de alúmina de $0.05 \mu\text{m}$ durante 2 horas para eliminar los relieves dejados por los pasos de desbaste y pulido anteriores así como los esfuerzos generados durante éstos [41].



Figura 4.5 - VibroMet2 Buehler utilizado para púlido final de las muestras

4.4. Caracterización microestructural y estructural

La evaluación microestructural de cada una de las muestras "as-coated" y *post-mortem* se llevó a cabo en un microscopio óptico Leitz Aristomet y en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (Inglés: *field emission scanning electron microscope*, FE-SEM) Zeiss Ultra55TM. La técnica de microscopía óptica ha servido para observar generalidades del sistema TBC completo haciendo énfasis en el BC, mientras que con el microscopio electrónico

de barrido se estudió más a detalle las propiedades microestructuras tanto del BC como del TGO.

Las propiedades estructurales se determinaron únicamente en el BC mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (inglés: *electron backscatter diffraction*, EBSD) utilizando un detector de EBSD Channel/Nordlys II Oxford Channel acoplado al FE-SEM. Los mapeos de EBSD se realizaron en un área de aproximada de $50 \times 50 \mu\text{m}$ abarcando una cantidad suficiente de granos del BC de los cuales se identificó su orientación cristalográfica.

4.5. Caracterización mecánica por nanoindentación

De acuerdo a los objetivos establecidos en el presente trabajo, para determinar propiedades anisotrópicas en el BC, granos orientados en los planos principales (001), (101) y (111) han sido seleccionados a partir del mapeo realizado por EBSD y se evaluaron sus propiedades mecánicas por nanoindentación. Dos de las propiedades mecánicas más importantes de los materiales son el módulo elástico (E) y la dureza (H). En lo que respecta, la nanoindentación es una técnica local no destructiva que nos ayuda a estimar dichas propiedades mecánicas. La caracterización mecánica de las diferentes direcciones cristalográficas, se llevó a cabo en un nanoindentador, Hysitron Inc. Ubi 1, utilizando dos diferentes geometrías de punta de diamante: Berkovich (BK) y esfero-cónica (CON).

Para determinar si los tratamientos térmicos, tanto de pre-oxidación como de fatiga térmica han tenido efecto sobre las propiedades mecánicas del BC, se han elegido las muestras que han presentado el mayor y menor número de ciclos de vida y como referencia una muestra en estado "*as-prepared*".

4.6. Caracterización química mediante microsonda electrónica

La microsonda electrónica de barrido para microanálisis (inglés: *Electron probe micro-analysis*, EPMA), es una técnica no destructiva que permite un análisis cualitativo y cuantitativo elemental con una sensibilidad a escala nanométrica.

Esta técnica se utilizó para evaluar la composición química en las zonas ensayadas por nanoindentación y así determinar la contribución que los diferentes elementos presentes en el BC puedan tener sobre sus propiedades mecánicas. La caracterización química se llevó a cabo en una EPMA de emisión de campo JXA-8530F equipado con espectrómetros de dispersión de rayos-X (inglés: *Energy-dispersive X-Ray spectroscopy*, EDX) y de longitud de onda (inglés: *Wavelength-dispersive spectroscopy*, WDS) de Jeol.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la presente sección de resultados se describirá el desempeño de los sistemas TBC sometidos a ensayos de fatiga térmica así como sus características estructurales y microestructurales antes y después de la falla. Además se mostrará sus propiedades anisotrópicas y su relación con la composición química.

5.1. Efecto de los tratamientos de pre-oxidación sobre el desempeño del sistema TBC

Los ensayos de fatiga térmica han servido para evaluar la durabilidad del sistema TBC RenéN5/(Ni,Pt)Al/7YSZ y comparar el efecto de las diferentes condiciones de pre-oxidación sobre su desempeño. Como parámetro de falla del sistema, de acuerdo a los lineamientos de evaluación en el Instituto de investigación de materiales del DLR, se consideró el desprendimiento mayor al 50% del cerámico superior, el cual es un criterio generalizado para el análisis de fatiga térmica de recubrimientos TBC [40]. La Figura 5.1 muestra una vista general del estado final de las muestras ensayadas. Además, se indica tanto la atmósfera de pre-oxidación y la presión parcial de oxígeno correspondiente a ésta, así como el número de ciclos de fatiga térmica cumplidos hasta la falla del sistema.

En general se puede resaltar que para cada par ensayado, las muestras de la columna izquierda, presentaron un porcentaje de desprendimiento del TC menor al de las muestras de la columna derecha las cuales cumplieron con un número mayor de ciclos, a excepción de las pre-oxidadas en la atmósfera de *gettering* ($pO_2 = 1.0 \times 10^{-19}$ atm) para las cuales el desprendimiento del TC en ambas fue completo.

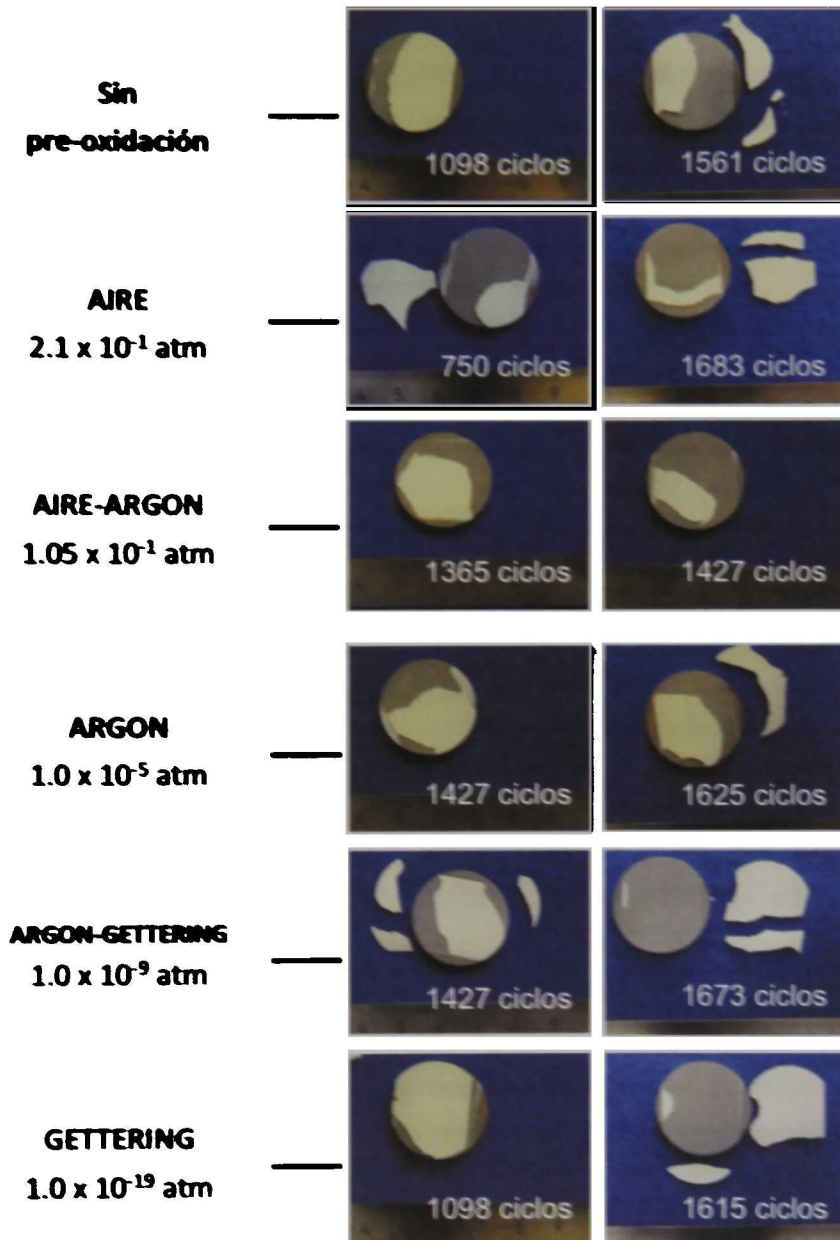


Figura 5.1 - Aspecto general de las muestras después de la fatiga térmica.

En la Figura 5.2 se indica, de acuerdo a cada condición de pre-oxidación, el número de ciclos cumplidos para cada una de las muestras ensayadas (puntos negros) así como la vida promedio y su error (cruces y barras azules respectivamente).

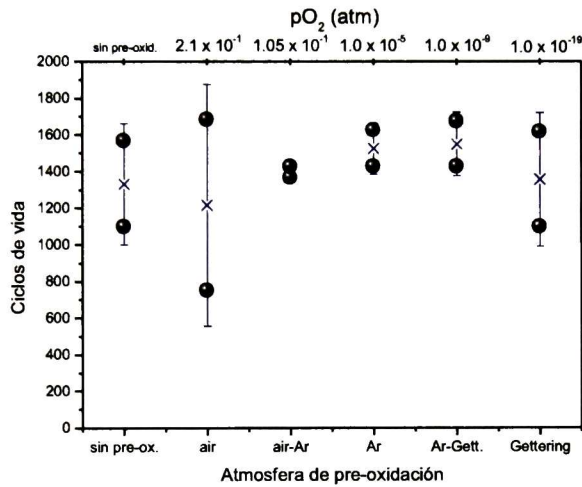


Figura 5.2 - Desempeño de los sistemas TBC pre-oxidados.

Con la finalidad de obtener un punto comparación del efecto que tienen los diferentes tratamientos de pre-oxidación sobre el desempeño del sistema, se determinó como línea base el número de ciclos promedio del sistema no pre-oxidado (N_f^{base}). La vida relativa de los sistemas pre-oxidados respecto al no pre-oxidado estará dada entonces por N / N_f^{base} , donde N es número de ciclos promedio de las diferentes condiciones de pre-oxidación. En la Figura 5.3 se compara la vida relativa de cada sistema, mostrando que aparentemente no hay una variación significativa del número de ciclos promedio para los diferentes tratamientos de pre-oxidación. Sin embargo, la dispersión de datos para cada sistema es determinante para valorar el desempeño de las muestras. Por lo tanto, se puede decir que el mejor desempeño se da en el sistema pre-oxidado en una atmósfera de argón ($pO_2 = 1.0 \times 10^{-5}$ atm) con aproximadamente un 15% de vida mayor, mientras que el desempeño para el sistema pre-oxidado en aire ha sido del

orden del 10% menor, además de presentar una mayor dispersión en el número de ciclos respecto a todos los sistemas. Aún cuando se ha estimado la vida útil relativa de cada uno de los sistemas y se observa una tendencia positiva del efecto de la pre-oxidación cuando se controla el contenido de oxígeno, el número de muestras es limitado y no permite concluir un análisis estadístico.

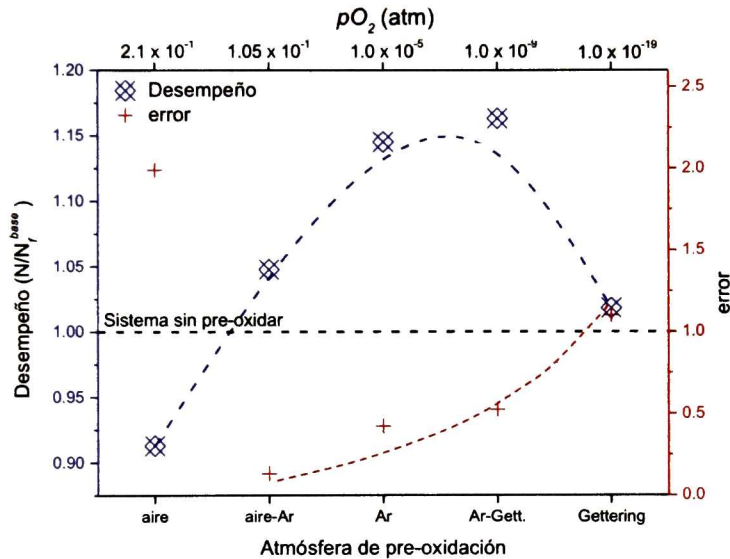


Figura 5.3 - Vida relativa de los sistemas TBC pre-oxidados

Para determinar el daño causado en el sistema y su relación con el desempeño por efecto de la pre-oxidación se realizó el análisis de la microestructural del TGO, así como el estudio de las propiedades estructurales, microestructurales y mecánicas del BC, los cuales se presentan a continuación.

5.2. Análisis microestructural del TGO

Espesor del TGO

En la Figura 5.4 se muestra el aspecto general del TGO, para las diferentes atmósferas de pre-oxidación, después del depósito del cerámico superior 7YSZ. El espesor del TGO en general ha sido menor a 1 μm . Sin embargo, tal como se muestra en la Tabla 5.1, la variación del espesor en el TGO de la muestra pre-oxidada en aire ($0.78 \pm 0.35 \mu\text{m}$) habla de una menor homogeneidad, mientras que en la muestra pre-oxidada en la atmósfera de Aire-Argón ($pO_2 = 1.05 \times 10^{-1} \text{ atm}$) la capa del TGO que se presenta es más homogéneo y de menor espesor ($0.57 \pm 0.15 \mu\text{m}$). En la Figura 5.5 se indica la relación del espesor del TGO para las diferentes condiciones (t_{TGO}) de pre-oxidación respecto a la muestra no pre-oxidada (t_{TGO}^{base}). Aún después del depósito del TC, en la mayoría de los casos, el TGO es de menor espesor al de la muestra sin pre-oxidar, indicando que hay una mayor estabilidad del crecimiento de la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ debido al tratamiento de pre-oxidación. Como se ha reportado en la literatura, la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ presenta una menor cinética de crecimiento respecto a las fases metaestables ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ y $\text{-}\theta$) [25], [42] lo que lleva a crecimiento de ésta controlado y presentando un menor espesor del TGO para las muestras pre-oxidadas. Para la muestra pre-oxidada en aire, el crecimiento del TGO después del depósito del cerámico ha sido muy similar a la muestra sin pre-oxidar, pero con homogeneidad menor como se ha comentado anteriormente. Este resultado nos da una idea que durante la pre-oxidación hubo un mayor crecimiento de las fases metaestables de la alúmina y por lo tanto el óxido creció rápidamente antes de transformarse por completo a la fase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y disminuir su velocidad de crecimiento.

Después de la fatiga térmica, el análisis microestructural de las muestras, ha mostrado que la falla del sistema tras los ensayos termocíclicos ha ocurrido principalmente a lo largo de la intercara TC/TGO. Tras los ensayos de fatiga térmica, el TGO ha incrementado su espesor significativamente respecto al de las muestras "as-coated", alcanzando espesores desde 4 veces el valor inicial para el

caso de la muestra pre-oxidada en aire, hasta casi 9 veces para la muestra pre-oxidada en la atmosfera de aire y argón (Figura 5.6). De acuerdo a estudios realizados por Tolpygo *et al.* [43], durante los tratamientos de fatiga térmica es inherente el crecimiento del TGO lo que lleva a generación de esfuerzos tanto de compresión como de tensión en éste. Los esfuerzos generados en el TGO aunados la fluencia que presenta el BC a altas temperaturas producen el ondulamiento del BC que a su vez presenta incompatibilidad con el TC ocasionando finalmente el desprendimiento de éste último en la intercara TC/TGO que va de acuerdo a las observaciones realizadas en el presente trabajo Figura 5.7.

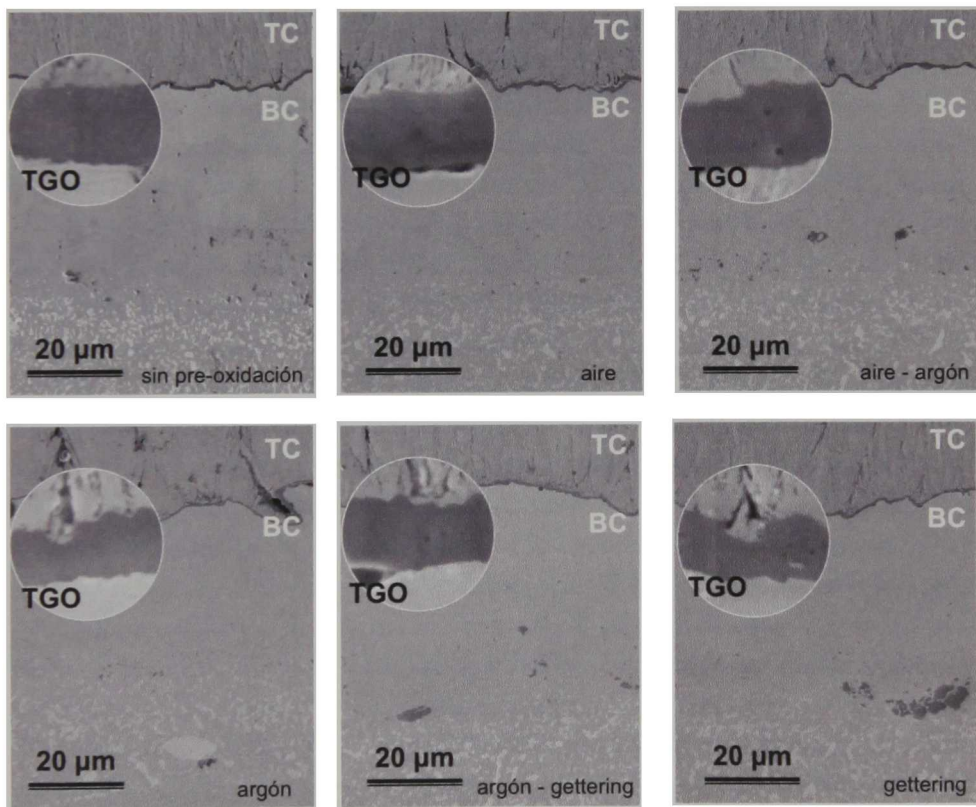


Figura 5.4 - Óxido crecido térmicamente después del depósito del cerámico superior 7YSZ.

Tabla 5.1 - Espesores del TGO después del depósito del TC.

Atmósfera de pre-oxidación	Espesor del TGO (nm)
Sin pre-oxidación	765.1 ± 200.3
aire	779.4 ± 345.6
aire-argón	571.1 ± 151.2
argón	566.2 ± 229.9
argón-gettering	639.2 ± 220.1
gettering	596.6 ± 237.2

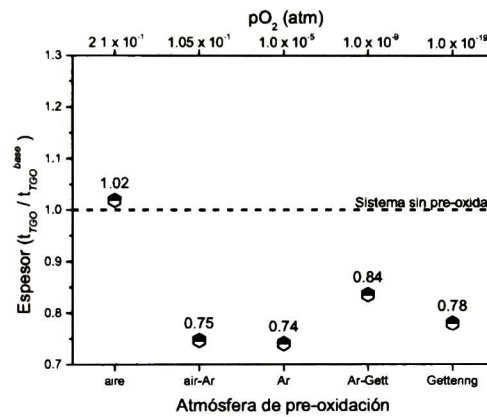


Figura 5.5 - Espesor relativo del TGO después del depósito del TC.

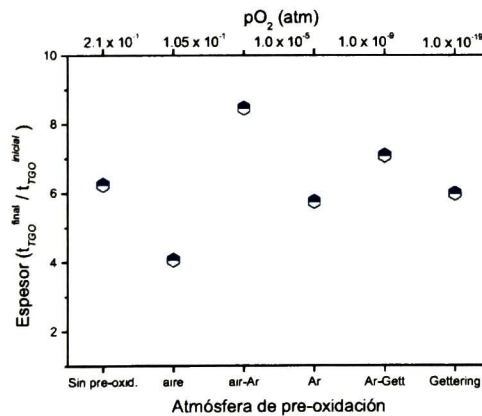


Figura 5.6 - Espesor relativo final del TGO después del ensayo de fatiga térmica

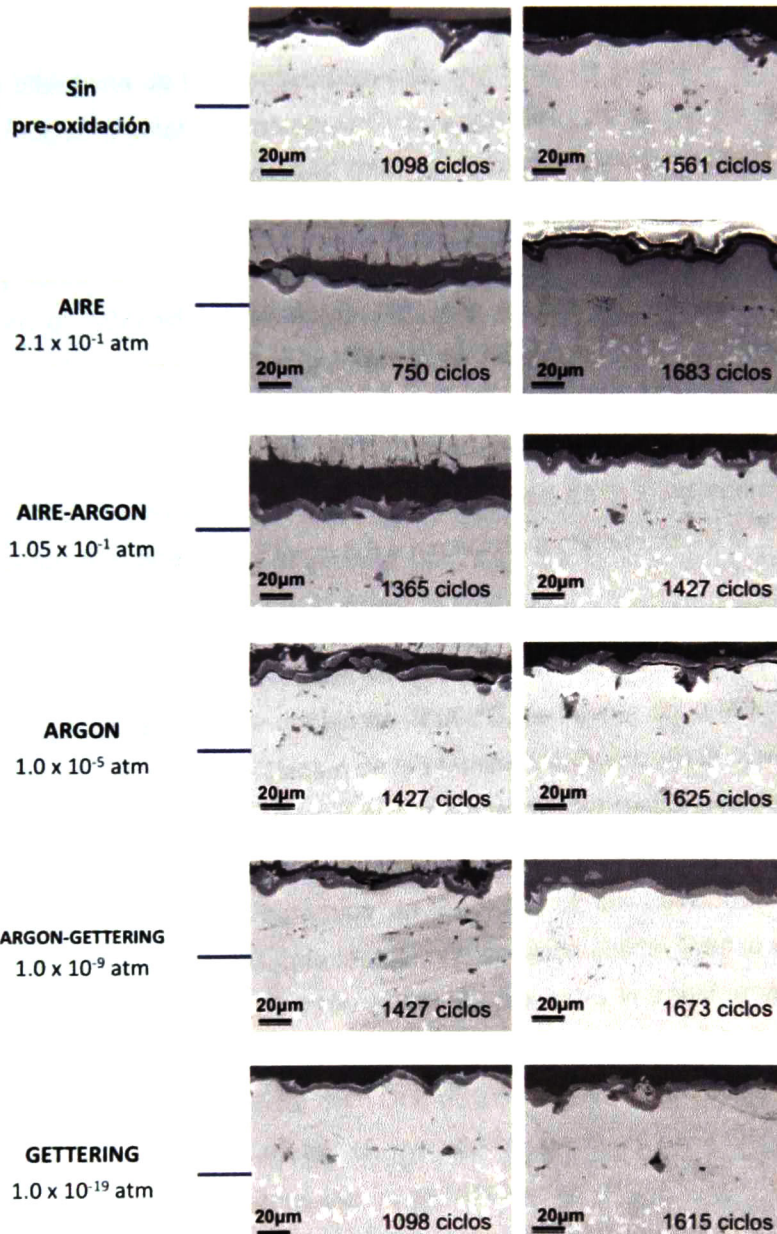


Figura 5.7 - Estado final de las muestras después de la fatiga térmica.

Morfología del TGO

En la Figura 5.4 se observa que el TGO de la muestra sin tratamiento de pre-oxidación, a diferencia de los demás, presenta una serie de puntos con tonalidad más clara. Estos puntos corresponden a partículas de ZrO_2 de la zona intermezclada (inglés: *intermixed zone*, IMZ), la cuál consiste básicamente de una matriz de $Al_2O_3-\alpha$ con partículas precipitadas de Y_2O_3 y ZrO_2 , tal como lo han observado y estudiado otros autores. En la literatura se ha reportado la formación de la IMZ en el TGO de los sistemas TBC con recubrimientos unión tanto de (Ni,Pt)Al [44], [45] así como en recubrimientos de NiCoCrAlY [46]. La formación de esta zona es debida a la significativa solubilidad de la ZrO_2 en las fases metaestables de la alúmina ($Al_2O_3-\gamma$ o $-\theta$). Tanto Murphy *et al.* como Stiger *et al.* han propuesto el mecanismo para explicar la formación de la zona intermezclada, la cual es esquematizada en la Figura 5.8 y explicada a continuación.

Durante las primeras etapas de depósito del TC ocurre la oxidación del recubrimiento unión debido a la temperatura. En las primeras etapas de oxidación, cuando la temperatura esta por debajo de 1000 °C, se lleva a cabo la formación y crecimiento de las fases metaestables de la alúmina ($Al_2O_3-\gamma$ o $-\theta$) la cual presenta una morfología tipo agujas o whiskers en la superficie del recubrimiento metálico [25], [26]. Conforme el TC es depositado por EB-PVD sobre el TGO que va creciendo continuamente, el cerámico de 7YSZ llena las cavidades entre los whiskers del TGO metaestable formando así una solución sólida. Tras la exposición a más altas temperaturas (1000-1200 °C) se lleva a cabo la transformación de la fase metaestable $Al_2O_3-\theta$ a la fase estable $Al_2O_3-\alpha$. La transformación de fase se refleja en la morfología superficial del TGO, mientras la $Al_2O_3-\theta$ crece en forma de agujas en la superficie del metal, la nucleación de la $Al_2O_3-\alpha$ tiene lugar, a expensas de la $Al_2O_3-\theta$, como una capa densa de microestructura granular. Debido a la morfología densa de la $Al_2O_3-\alpha$ y baja solubilidad de la ZrO_2 en ésta, existe la reprecipitación de la ZrO_2 formado así la zona intermezclada.

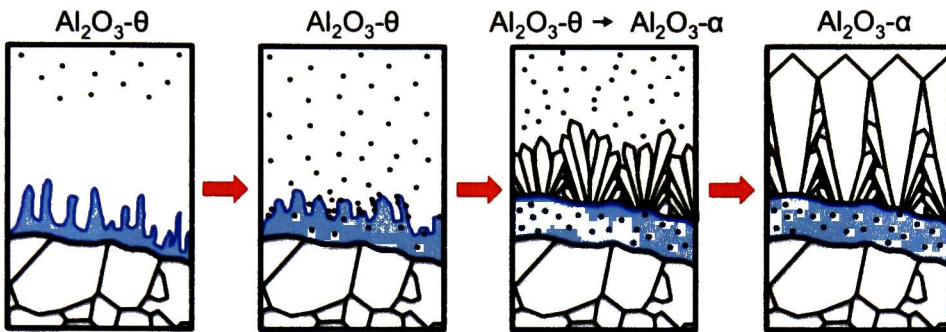


Figura 5.8 - Esquematación de la formación de la IMZ durante el depósito del recubrimiento cerámico 7YSZ.

Por lo tanto, los tratamientos de pre-oxidación previenen la formación de la zona intermezclada y esto se debe a que si durante la pre-oxidación el óxido crecido es en su en general $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, la formación de la solución sólida del cerámico 7YSZ sobre el TGO no tendrá lugar debido a la baja solubilidad el ZrO_2 en la capa densa de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$. En la Figura 5.9 se muestra la comparación entre el sistema sin pre-oxidación y uno pre-oxidado (sin y con fatiga térmica), mientras que en la muestra "as-coated" sin pre-oxidación (Figura 5.9a) se observa un TGO que consiste mayoritariamente de una zona intermezclada, la microestructura granular del TGO de la muestra pre-oxidada en aire (Figura 5.9b) da evidencia de la formación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ antes del depósito del cerámico. Tras los ensayos termocíclicos, una vez que el TGO es de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, el crecimiento del TGO es únicamente en la fase α y es por tal motivo que la microestructura del TGO observado después de los ensayos termocíclicos para la muestra sin pre-oxidar (Figura 5.9c) consiste de la IMZ de partículas de ZrO_2 en una matriz de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ en la cercanía con el TC y de granos columnares de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ entre la IMZ y el BC, mientras que la de las muestras pre-oxidadas (Figura 5.9d) la microestructura consiste de granos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$.

Para corroborar las regiones descritas corresponden a una zona intermezclada, se han realizado mediciones composición química mediante EDX (Figura 5.10) encontrándose aproximadamente un 2 % at. de Zr en dicha zona tanto para la

muestra "as-coated" y la fatigada térmicamente. Sin embargo, es necesario hacer otro tipo de caracterización como TEM para confirmarlo evaluarla con más detalle.

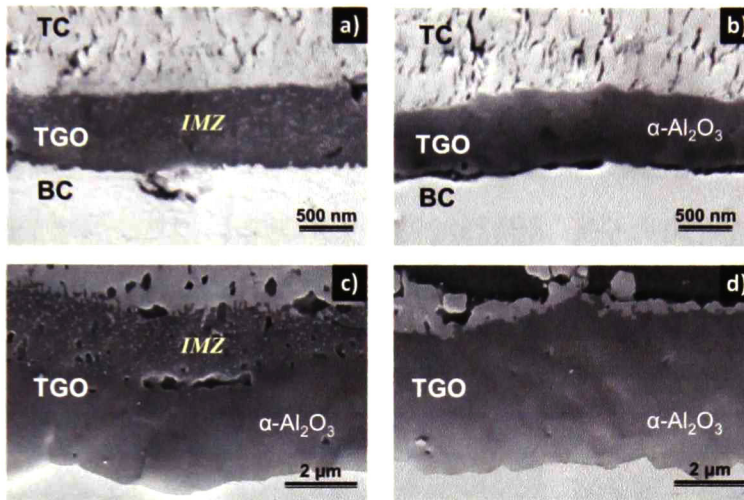


Figura 5.9 - Morfología del TGO después del depósito del TC para la muestras sin fatiga térmica a) sin tratamiento de pre-oxidación y b) pre-oxidada en aire y las fatigadas térmicamente c) sin tratamiento de pre-oxidación y d) pre-oxidada.

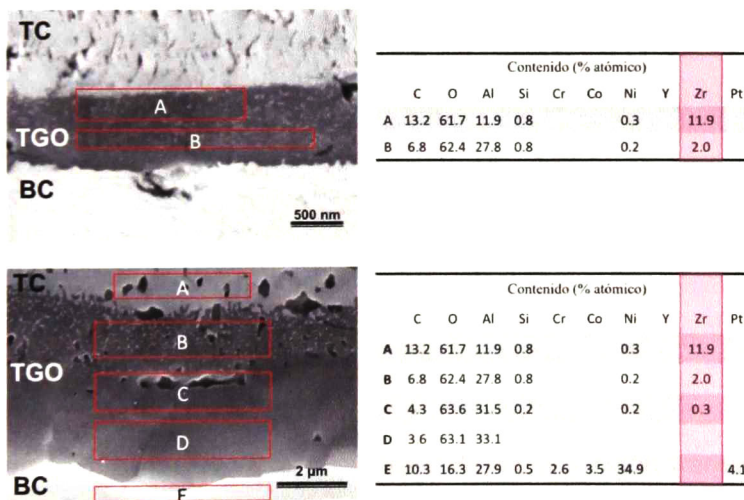


Figura 5.10 - Composición química del TGO antes y después de la fatiga térmica.

5.3. Análisis microestructural del recubrimiento unión

Para los diferentes tratamientos de pre-oxidación, en la Figura 5.11 la sección transversal de las muestras "as-coated". Los valores del espesor del BC se muestran en la Tabla 5.2. Se puede observar que los espesores del BC son muy similares por lo que tanto el tratamiento de pre-oxidación como el depósito del cerámico tienen un gran efecto sobre éste.

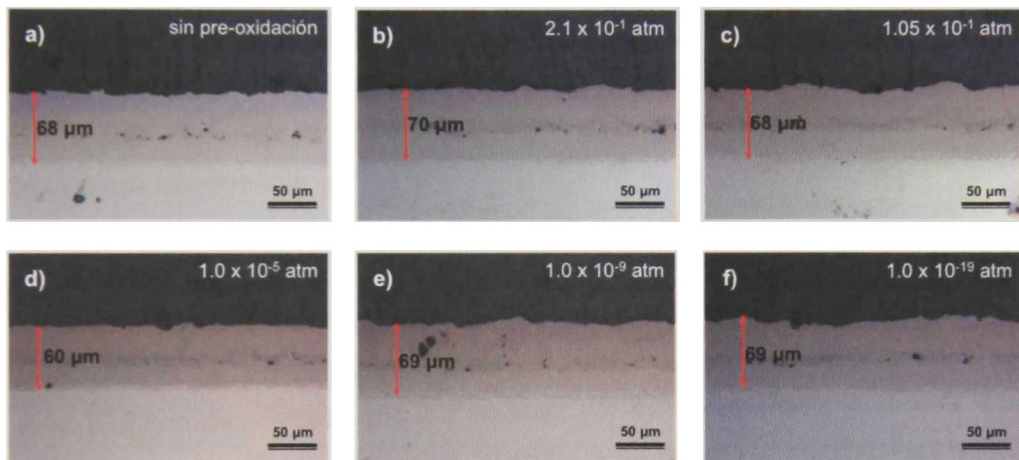


Figura 5.11 - Sección transversal del BC para las muestras sin fatiga térmica.

Tabla 5.2 -Espesores del BC después del depósito del TC

Atmósfera de pre-oxidación	Espesor del BC
Sin pre-oxidación	68.3 ± 2.4
aire	69.6 ± 3.0
aire-argón	67.8 ± 2.9
argón	60.3 ± 2.9
argón-gettering	69.0 ± 2.7
gettering	69.1 ± 3.5

En la Figura 5.12 se muestran las micrográficas de la sección transversal de las muestras después de la falla del sistema. El espesor del BC después de la fatiga térmica de acuerdo al número de ciclos cumplidos se muestra en la gráfica de la Figura 5.13, así como la dispersión de los datos obtenidos a partir de su medición.

De acuerdo a esto, y concordando con los resultados observados por Spitsberg *et al.* [8] para sistemas similares al utilizado en éste trabajo, no se encontró ninguna relación directa entre el espesor del BC después de la fatiga térmica. Esto es debido a que una vez generada la capa pasivadora de óxido en la superficie del BC el aluminio no difunde únicamente hacia la superficie para formar el TGO, sino también existe una contradifusión del Al desde el BC hacia la superaleación tal como lo ha reportado Smialek *et al.* [47]. Sin embargo, la dispersión del espesor indica la deformación del BC causada por el *rumpling* generado durante los ciclos térmicos. De acuerdo a autores como Balint *et al.* y Dryepond *et al.*, el *rumpling* ocurre para minimizar la energía de deformación elástica del TGO. Cuando el TGO crece lateralmente, se generan esfuerzos de compresión que son liberados de cierto modo mediante la deformación del BC debido a la fluencia que éste presenta a altas temperaturas [48], [49]. Por lo tanto, existe una mayor deformación por *rumpling* en el BC a medida que las muestras tienen un mayor número de ciclos cumplidos hasta la falla del sistema TBC. Autores como Tolpygo *et al.* [50] han demostrado que la rugosidad del BC generada por *rumpling* tiene dependencia del número de ciclos térmicos y se relaciona cualitativamente en términos de la relajación plástica de los esfuerzos en el BC generados por una combinación de cambio volumétrico inducido por interdifusión y por expansión térmica. El cambio volumétrico es debido principalmente a los cambios de fase que ocurren en el BC por efecto de la interdifusión elemental.

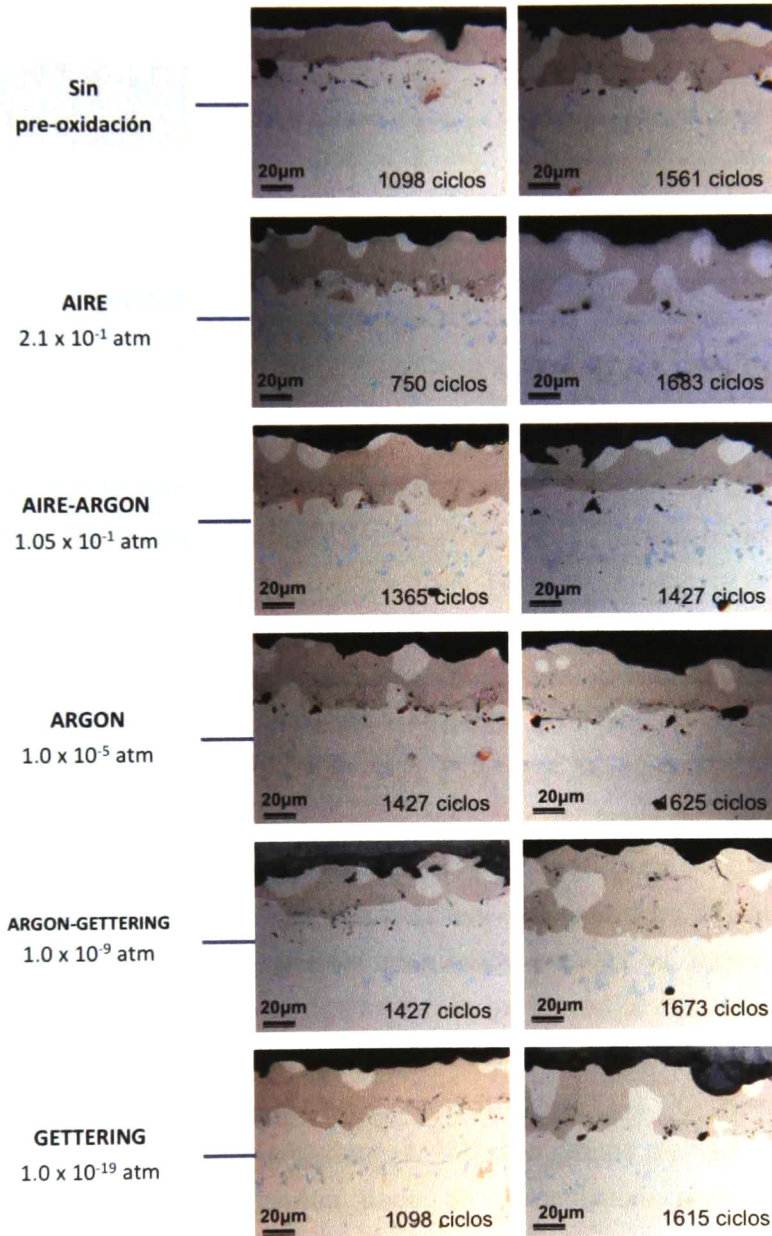


Figura 5.12 - Estado final del BC tras los tratamientos de fatiga térmica.

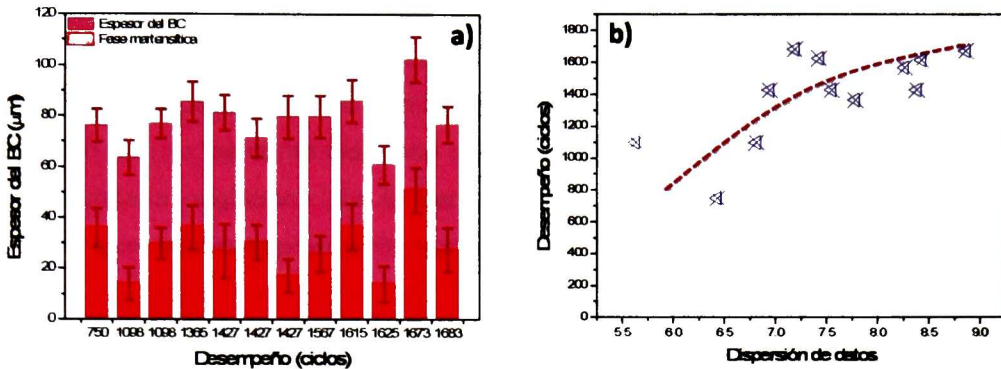


Figura 5.13 - a) Espesores del BC de acuerdo al desempeño de los diferentes sistemas y b) sus valores de dispersión.

A lo largo del BC de las muestras ensayadas termocíclicamente se ha observado una capa continua de fase martensítica cuya estructura es tetragonal tipo $L1_0$, así como granos de la fase γ' (con estructura $L1_2$). Tanto la transformación de fase reversible $L1_0 \leftrightarrow \beta$ como la reacción $\beta \rightarrow \gamma'$ son el principal fenómeno que ocurre durante ensayos termocíclicos y es ocasionado por la disminución en del contenido de aluminio en el BC debido a su difusión tanto hacia la superficie para formar el TGO como hacia la SA [22], [18], [20], [21]. Mediante la composición química medida por EDX, ha sido posible confirmar las fases de las diferentes regiones observadas. El BC en condición de depósito y sin ningún tipo de tratamiento térmico, presenta la fase β la cual tiene una estructura B2, conformada por dos estructuras cúbicas simples interpenetradas. En el sistema binario intermetálico NiAl, el Al ocupa una de las subredes y el Ni la otra. Cuando el Pt entra al sistema, ocupa sitios en la subred del Ni remplazándolo como defecto sustitucional [17]. Además, los elementos pesados como el Co y Cr pueden entrar en las subredes del Ni y Al respectivamente [51]. Los demás elementos pesados (Mo, Hf, Ta, W y Re) no forman parte de la estructura cristalina debido principalmente a su baja concentración y su radio atómico ocupando sitios intersticiales de la red. De acuerdo a éste modelo de subredes, la composición química del BC ha sido normalizada al sistema ternario Ni-Pt-Al y es mostrada en

el diagrama isotérmico ternario de fases propuesto por Gleeson *et al.* [18] de la Figura 5.14. Además, mediante la caracterización microestructural por microscopía electrónica se pudo observar la microestructura típica de la fase martensítica que consiste de maclas como resultado de los cambios de forma y de volumen de la celda unitaria originados por la transformación a la fase tetragonal ($L1_0$). Los planos que macroscópicamente son invariantes, son denominados "planos de hábito".

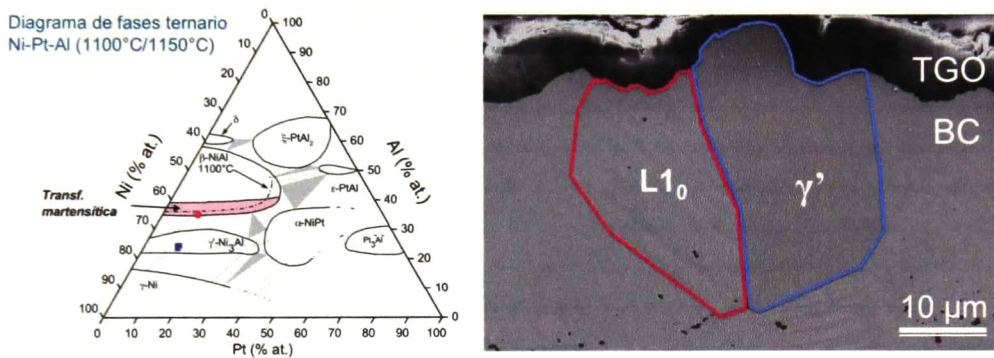


Figura 5.14 - Composición química del BC normalizada al diagrama ternario Ni-Pt-Al

La distribución de la fase γ' (Figura 5.15) indica que la transformación $\beta \rightarrow \gamma'$ se lleva a en los límites de grano a expensas de la fase β . Por lo tanto, la estructura y química de los límites de grano controlan la transformación de la γ' , tal como lo ha reportado Spitsberg *et al.* [8]. Sin embargo, aún cuando la composición química de la fase γ' es más pobre en contenido de aluminio, no se observó ninguna diferencia significativa en el espesor del TGO localizado por encima de las fases β y γ' . Además se observó en algunas de las muestras el agrietamientos interfacial $L1_0/\gamma'$ el cual puedes estar asociado al cambio volumétrico ocasionado por la transformación de fases. Dado que el volumen molar de la B2 es mayor que el de la $L1_0$, los esfuerzos y deformaciones térmicos durante la transformación $B2 \leftrightarrow L1_0$ están asociados al cambio volumétrico molar. Durante el enfriamiento, la transformación $B2 \rightarrow L1_0$ lleva a una contracción térmica, mientras que en el sentido contrario, $L1_0 \rightarrow B2$, conduce a una expansión. Los valores reportados por

Zhang *et al.* [52] para el cambio volumétrico cuando la transformación $B2 \rightarrow L1_0$, en un BC (Ni,Pt)Al, se lleva a cabo es de $\sim 2.25\%$ basado en el cálculo de su parámetro de red de las celdas unitarias respectivas. Mientras que Tolpygo *et al.* [43] ha reportado un cambio volumétrico del $\sim 38\%$. Por lo tanto, la transformación $B2 \leftrightarrow L1_0$ y la reacción $B2 \rightarrow L1_2$ son factores importantes que determinan la generación de esfuerzos en el BC y llegan a influir en el desprendimiento del cerámico superior del sistema TBC.

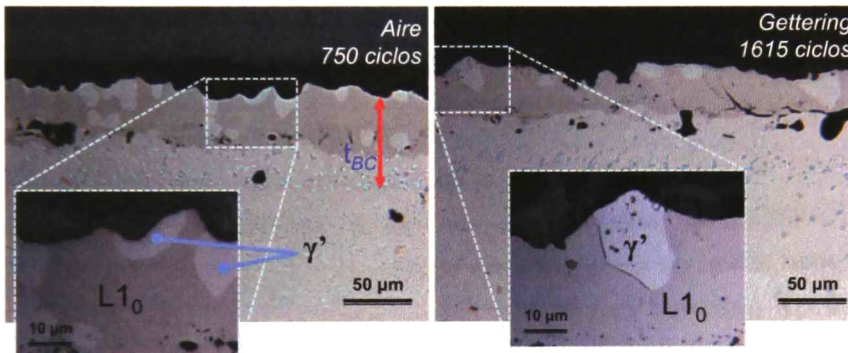


Figura 5.15 - Aspecto final de la sección transversal de las muestras pre-oxidadas en aire y fatigadas térmicamente.

5.4. Anisotropía en el recubrimiento unión

En esta sección se presentan como resultados la evaluación de la anisotropía del recubrimiento unión (Ni,Pt)Al obtenida mediante nanoindentación complementada con EBSD. Los ensayos se llevaron a cabo en la superficie de un recubrimiento unión policristalino β -(Ni,Pt)Al y la sección transversal de los BC después de la fatiga térmica para las muestras que presentaron el menor y mayor número de ciclos térmicos hasta la falla del sistema TBC.

Obtención de la orientación cristalina de los recubrimientos unión

Mediante las mediciones realizadas por EBSD fue posible identificar la orientación cristalina de los granos que conforman el recubrimiento unión de (Ni,Pt)Al. La técnica de EBSD ha llegado a ser una técnica muy importante para la caracterización de granos y su microtextura. Esta técnica se utiliza para estudiar aspectos relacionados con la cristalografía del material con una resolución de hasta 50nm y permite la medida automática y directa de las orientaciones cristalinas en términos de ángulos de Euler de los granos a lo largo de una superficie. Aunque existen diferentes convenciones para la elección de los ángulos de Euler, en el presente trabajo se ha aplicó la convención de Bunge conforme al manual de usuario *Channel 5* [53]. De acuerdo a éste, los tres ángulos de Euler (ϕ_1 , Φ , ϕ_2) se esquematizan en la Figura 5.16, donde la rotación de ϕ_1 es sobre el eje z, seguido por la rotación de Φ en el eje x y finalmente la rotación de ϕ_2 es sobre el eje z rotado.

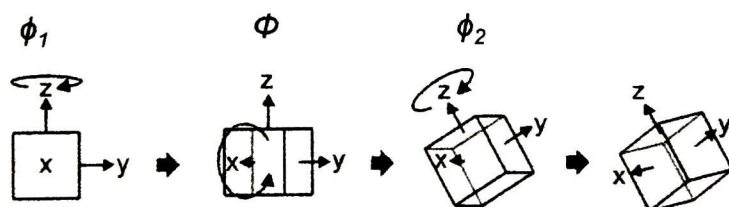


Figura 5.16 - Representación esquemática de los ángulos de Euler en un cristal cúbico.

La técnica de EBSD consiste básicamente en la interacción de electrones provenientes de una fuente externa con los planos cristalográficos de la muestra a ensayar. El haz de electrones es proyectado sobre la muestra, la cual se encuentra inclinada 70° o 75° respecto al haz incidente con la finalidad de disminuir tanto el recorrido de los electrones como la fracción de los electrones absorbidos por la muestra. Los electrones incidentes sobre la muestra son inelásticamente difractados, perdiendo aproximadamente el 1% de su energía y generando electrones que viajan en todas direcciones en un pequeño volumen de la muestra. Los electrones retrodispersados que satisfacen la ley de Bragg (Ec. 5-1) para cada plano cristalográfico difractan diferente que los demás electrones, produciendo un cambio de intensidad [54].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad \text{Ec. 5-1}$$

$\theta \equiv$ ángulo de Bragg

$\lambda \equiv$ longitud de onda del electrón incidente

$n \equiv$ número entero (el orden de reflexión)

$d_{hkl} \equiv$ distancia interplanar para los planos cristalinos con índices de Miller (hkl).

Para cada plano cristalográfico, estos electrones forman dos conos que intersectan una pantalla de fosforo proyectándose como dos líneas en una imagen plana. Este par de líneas proyectadas, conocidas como líneas de Kikuchi, forman una banda de mayor intensidad al fondo de la imagen generada y se le conoce como banda de Kikuchi. El ancho de la banda de Kikuchi (b_K) es inversamente proporcional a la distancia interplanar de los planos con los que interactúan los electrones retroproyectados de acuerdo a la ecuación (Ec. 5-2):

$$b_K = \frac{r\lambda}{d_{hkl}} \quad \text{Ec. 5-2}$$

donde r es la distancia entre la muestra y la pantalla de fosforo, λ es la longitud de onda de los electrones retroproyectados y d_{hkl} es la distancia interplanar de los

planos. En la Figura 5.17 se esquematiza la interacción del haz de electrones incidente y la proyección de las líneas de Kikuchi sobre la pantalla de fosforo.

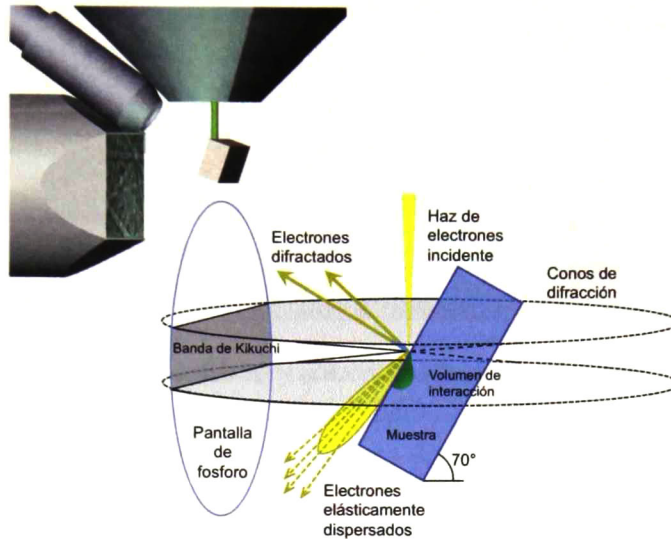


Figura 5.17 - Esquemización de la formación de las bandas de Kikuchi

La proyección de las diferentes bandas de Kikuchi de acuerdo a los ángulos de Euler forman los patrones de difracción de Kikuchi. En la Figura 5.18 se muestra uno de los patrones de Kikuchi obtenidos del mapeo realizado al recubrimiento unión en su fase β -(Ni,Pt)Al. Finalmente mediante la indexación de éstos patrones se obtuvo la orientación cristalina de los granos que conforman los recubrimientos unión. Tanto en la Figura 5.18 como en la Figura 5.19 se puede observar, mediante una gama de distintos colores (colores RGB), la orientación cristalina correspondiente a cada uno de los granos de la superficie evaluada por EBSD. En la Figura 5.19 se muestra la correspondencia de los colores RGB de acuerdo a los ángulos de Euler así como la su orientación cristalina definida por la figura de polos inversa (inglés: *inverse pole figure*, IPF).

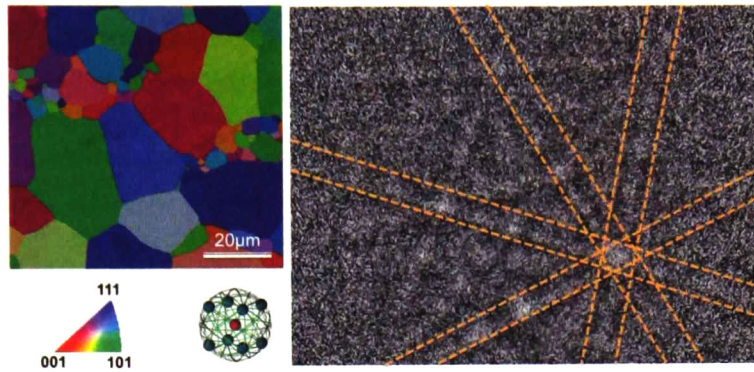


Figura 5.18 - Mapeo por EBSD y patrón de Kikuchi en el recubrimiento unión β -(Ni,Pt)Al

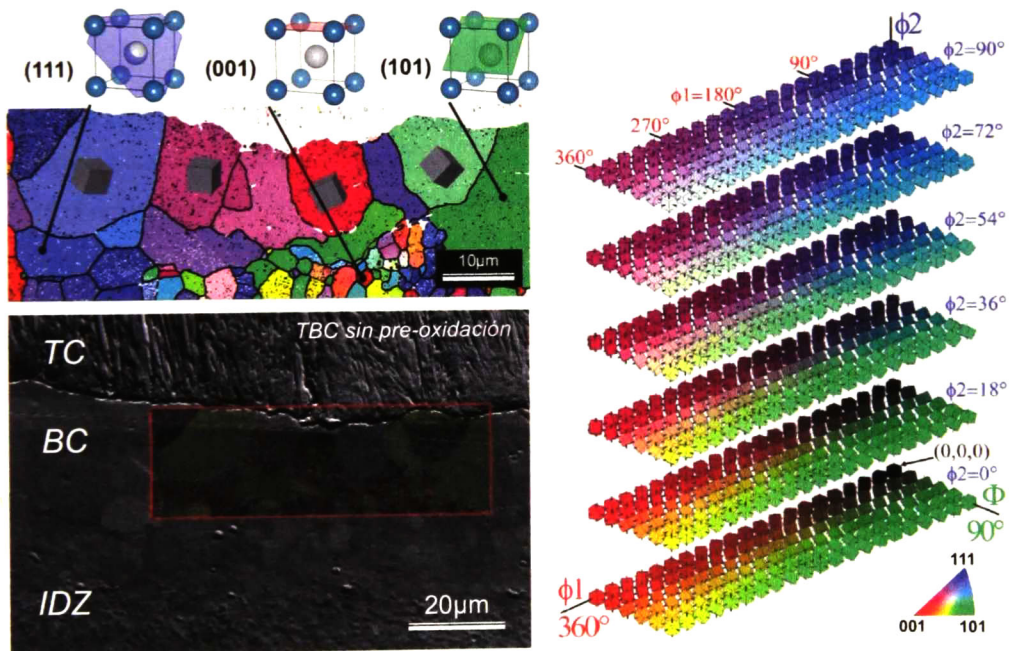


Figura 5.19 - Mapeo por EBSD del BC del sistema TBC sin tratamiento de pre-oxidación.

Estudio de la anisotropía en la fase β del recubrimiento unión

Los planos cristalinos de interés se identificaron de acuerdo al mapa IPF y se seleccionaron los granos orientados en las direcciones principales [001], [101] y [111] para evaluar sus propiedades mecánicas por nanoindentación. La nanoindentación es una de las técnicas que tiene la capacidad de evaluar propiedades mecánicas locales de materiales a escala muy pequeña. Esta técnica utiliza sensores de alta resolución y actuadores para controlar continuamente las cargas y desplazamientos del indentador. La nanoindentación se basa principalmente en el contacto que existe entre el material a estudiar, del cual no se conocen sus propiedades mecánicas, con una punta de otro material del cuál sus propiedades mecánicas ya son conocidas (p.ej. diamante). El contacto entre la muestra y la punta se da a través de la penetración de la punta sobre el espécimen a estudiar. Dicho contacto involucra indirectamente el área de contacto (A_c) entre ambos materiales, la cual se estima considerando la carga aplicada (medida en mN, 10^{-3} N), el desplazamiento de penetración (en nm) y la geometría del indentador. En un ensayo de nanoindentación se registra continuamente la carga aplicada (P) y el desplazamiento que tiene la punta dentro del material (h), del mismo modo se monitorea la descarga con respecto a la profundidad de penetración. Esta labor de carga-descarga respecto al desplazamiento generalmente sigue un comportamiento elástico-plástico durante la carga, seguido de una descarga puramente elástica como resultado de la recuperación elástica del espécimen ensayado (Figura 5.20). La máxima profundidad de penetración (h_{max}) para una carga en particular, junto con la pendiente de la tangente de la curva de descarga, conocida como rigidez (S), permite la estimación de las propiedades mecánicas de dureza (H) y módulo elástico (E). En algunos casos es posible medir E no solamente de la curva de descarga, si no también de una porción de la curva de carga. La validación de los valores de H y E dependen mayoritariamente del procedimiento de análisis de los datos de origen [55].

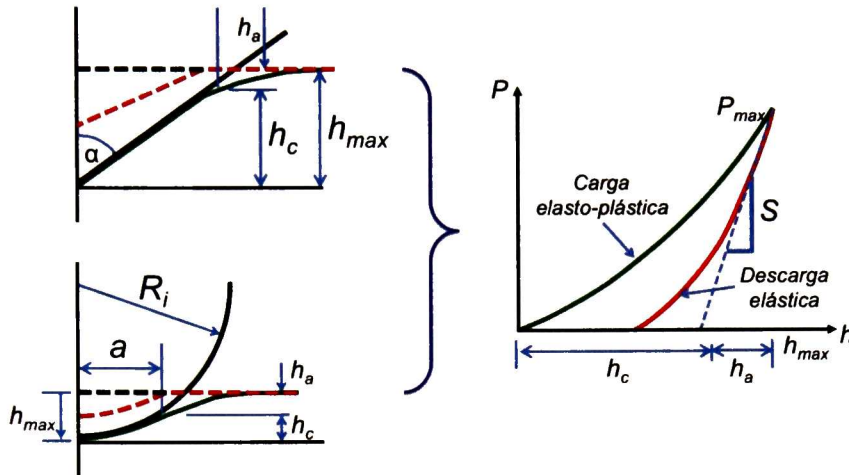


Figura 5.20 - Labor de contacto en la carga y descarga de dos indentadores con geometría Berkovich y esfero-cónica

En el presente trabajo se utilizaron dos tipos de geometría de indentador, Berkovich (BK) y esfero-cónica (CON), para la estimación de la anisotropía de módulo elástico en el recubrimientos unión β -(Ni.Pt)Al. El indentador BK tiene la ventaja de obtener las propiedades mecánicas a escala muy pequeña y de manera localizada. Sin embargo, los indentadores CON muestran una transición sutil desde el contacto elástico al elástico-plástico en un área mayor de contacto. Actualmente no hay información disponible acerca de la teoría analítica que describa la distribución de esfuerzos por el contacto elástico-plástico por debajo del indentador. Sin embargo, estudios de elementos finitos han mostrado la distribución de esfuerzos resultantes del contacto elástico-plástico de la punta sobre la superficie del material [55], [56]. En la Figura 5.21 se muestra dos curvas carga-desplazamiento representativas de los ensayos realizados en granos orientados en la dirección [001] utilizando las puntas Berkovich y esfero-cónica respectivamente.

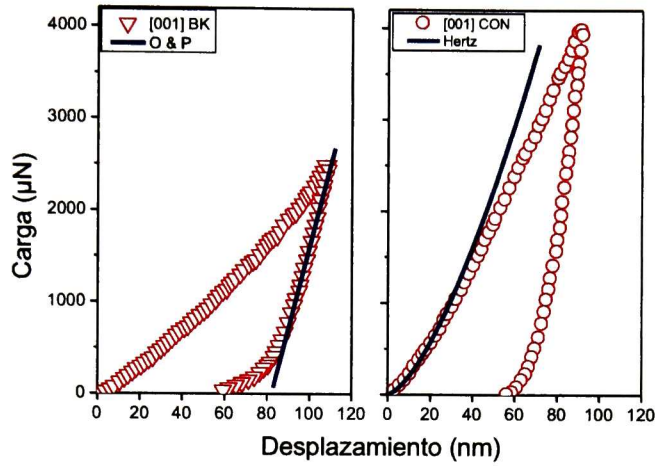


Figura 5.21 - Curvas carga-desplazamiento para dos granos orientados en la dirección [001] ensayados con indentadores a) Berkovich y b) esfero-cónico respectivamente.

Los ensayos realizados con la punta Berkovich fueron analizados mediante el modelo de Oliver y Pharr, en el cual a partir de las curvas de descarga se obtiene la rigidez del material ($S = \frac{dP}{dh}$) y es posible obtener tanto los valores de dureza (H) y módulo elástico (E) mediante las ecuaciones:

$$H = \frac{P}{A} \tag{Ec. 5-3}$$

$$E_r = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}} \tag{Ec. 5-4}$$

donde A_c es el área de contacto de la punta en la muestra y E_r es el módulo elástico reducido el cual consiste de la contribución tanto del material a estudiar como del indentador y se define como:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu'^2)}{E'} \tag{Ec. 5-5}$$

donde E y ν representan el módulo de Young o módulo elástico y la relación de Poisson de la muestra respectivamente; y E' y ν' representan el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del indentador respectivamente. Para una punta de diamante $E' = 1141$ GPa y $\nu' = 0.07$ [57], mientras que para el aluminuro de níquel se ha considerado $\nu = 0.29$ [58].

En el caso de las medidas realizadas con la punta esfero-cónica se obtuvo el módulo de Young mediante el ajuste de las curvas de carga con el modelo Hertziano de mecánica de contacto dado por la Ec. 5-6, donde R es el radio de curvatura de la punta y para el cual se consideró un valor de 2707 nm. Los ensayos realizados con la punta esfero-cónica fueron realizados con el propósito de observar un mejor comportamiento elástico del material debido a que el radio de curvatura es mucho mayor en comparación con la Berkovich y por lo tanto el área de interacción entre la punta y la muestra es mayor.

$$P = \frac{3}{4} E_r \cdot R^{1/2} \cdot h^{3/2} \quad \text{Ec. 5-6}$$

Los valores del módulo elástico para las diferentes direcciones cristalográficas se han estimado de acuerdo a un análisis estadístico de distribución Weibull. La estadística Weibull representa una distribución de probabilidad continua basada en un conjunto de datos obtenidos. En éste caso, la distribución Weibull nos permite organizar los datos de acuerdo a las diferentes orientaciones cristalinas y obtener de manera más clara el efecto anisotrópico que existe en el recubrimiento unión. En la estadística Weibull, la función de probabilidad acumulativa $P(\sigma)$ de dos parámetros, la probabilidad de falla está dada por [59]:

$$P(\sigma) = 1 - \exp[-\beta F^m] \quad \text{Ec. 5-7}$$

donde m es el módulo Weibull, β es el tamaño del parámetro Weibull y F la variable a analizar que en éste caso es el módulo elástico E . Ordenando de menor a mayor los datos de módulo elástico obtenidos para cada uno de los planos, se

puede estimar la probabilidad de distribución mediante la Ec. 5-8, donde j es el j -ésimo valor en el conjunto de n medidas realizadas.

$$P_j = \frac{j - 0.5}{n} \quad \text{Ec. 5-8}$$

En un gráfico X-Y, donde $X = \ln E$ y $Y = \ln\{\ln[1/(1 - P_j)]\}$ ("Factor Weibull"), la distribución de datos presenta una pendiente m . En la intersección de dicha pendiente con el eje $Y=0$ nos permite conocer el valor estadístico estimado para el módulo elástico E de cada conjunto de datos. En la Figura 5.22 se muestra el análisis estadístico Weibull realizado para los diferentes planos cristalográficos en el recubrimiento unión en fase B2. La intersección en cero (eje y) del ajuste lineal de los datos nos permite conocer el valor estadístico obtenido para el módulo elástico. Aunque los valores de módulo elástico determinado con la punta Berkovich no ha mostrado diferencias significativas en las diferentes orientaciones cristalográficas, $E_{(001)} = 157$, $E_{(101)} = 161$ y $E_{(111)} = 166$ GPa, sí se pudo observar de manera clara el efecto anisotrópico de módulo elástico de la fase B2 obteniendo que $E_{(001)} < E_{(101)} < E_{(111)}$. Con el análisis Hertziano de las medidas realizadas con la punta esfero-cónica, la diferencia en valores fue aun más notable obteniendo valores de $E_{(001)} = 118$, $E_{(101)} = 138$ y $E_{(111)} = 144$ GPa. Autores como Baker han reportado módulos elásticos en intermetálicos NiAl monocristalinos de $E_{(100)} = 96$, $E_{(110)} = 187$ y $E_{(111)} = 275$ GPa, lo que indica que los valores obtenidos en éste trabajo van en correlación con los reportados en la literatura [60]. Sin embargo, en los compuestos policristalinos B2-(Ni,Pt)Al existen otros factores como defectos microestructurales y composición química que pueden estar afectando las propiedades mecánicas de dichos recubrimientos. En la Figura 5.23 se muestra el gradiente composicional químico de un recubrimiento "as-coated" a lo largo de su sección transversal [61]. La complejidad de los éstos recubrimientos crea la necesidad de realizar trabajos futuros donde sistemas sinterizados, controlando la composición química homogéneamente en el sistema Ni-Al-X (X=Pt, Co, Cr, Mo, etc.) nos permita entender el efecto que los elementos ternarios tengan sobre las

propiedades mecánicas de los recubrimientos unión y su relación la estructura y microestructura.

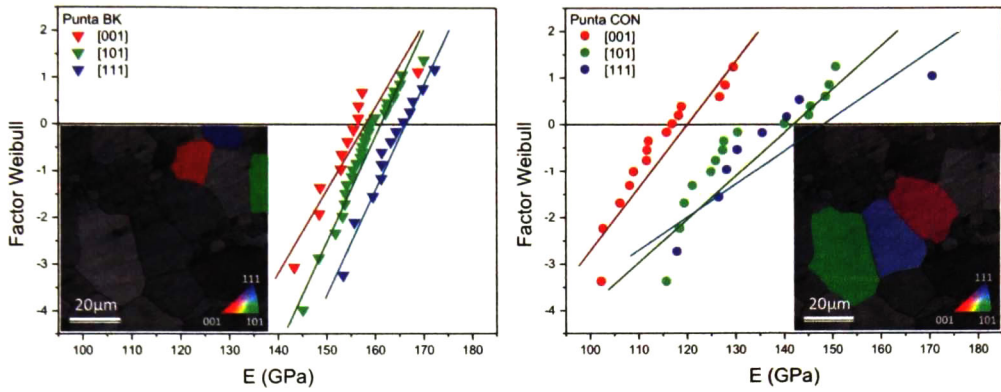


Figura 5.22 - Estadística Weibull de la anisotropía del recubrimiento unión β -(Ni,Pt)Al medidos con las puntas a) Berkovich y b) esfero-cónica

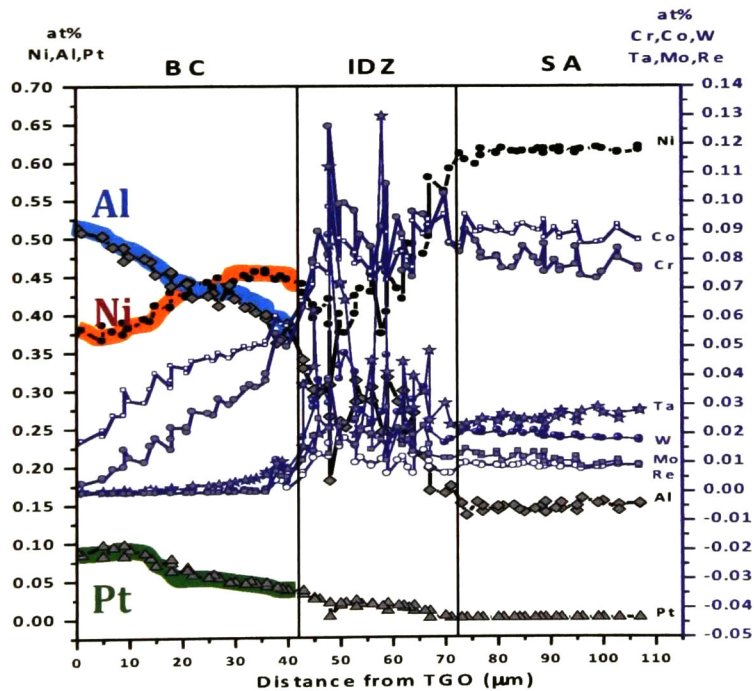


Figura 5.23 - Gradiente de composición química en un recubrimiento unión (Ni,Pt)Al.

Dados los resultados anteriores, se determinó que la mejor opción para estudiar el efecto de anisotropía era hacer uso de la punta esfero-cónica para los ensayos de indentación. Por lo tanto, los resultados que se presentan a continuación para la evaluación de las muestras con fátiga térmica fueron evaluados únicamente con la punta esfero-cónica.

Estudio de la anisotropía recubrimientos unión después de la fatiga térmica

Siguiendo los mismos criterios de evaluación de orientación cristalina y propiedades mecánicas para el recubrimiento unión en fase B2, se evaluaron las propiedades mecánicas de las muestras fatigadas térmicamente. En la Figura 5.24 se indican los granos ensayados por nanoindentación para cada una de las muestras (*as-prepared* y las fatigadas a 750 y 1683 ciclos respectivamente), así como algunas de sus curvas carga-desplazamiento obtenidas. Como se ha mencionado anteriormente, después de la fatiga térmica se llevó a cabo la transformación de fase en el BC por lo que los resultados mostrados a continuación corresponden respectivamente a las fase L1₀ y L1₂.

Durante los ensayos realizados a la muestra fatigada a 750 ciclos se observaron dos comportamientos distintos en el mismo plano cristalino. Mientras algunas de las indentaciones hechas mostraban un comportamiento normal elástico-plástico, otras indentaciones mostraron un comportamiento puramente elástico. Cuando el comportamiento fue elástico-plástico, se observó la marca de la indentación en la superficie del material y en las curvas de carga-desplazamiento se mostró con un brinco de penetración durante la carga, es decir, una extrapenetración en el material que indica el límite elástico del material y es denominado "*pop-in*". Sin embargo, el *pop-in* no se observó a la misma carga ni a la misma profundidad de penetración. Cuando el comportamiento fue puramente elástico, la curva carga-desplazamiento sube y baja por el mismo lugar y al final del ensayo no dejó marca de indentación. Dicho comportamiento se observó para todos los planos cristalográficos, por lo que para los ensayos realizados a la muestra de fatigada a 1683 ciclos se decidió incrementar la carga máxima y se cambió la función de

carga-descarga. Mientras que para la muestra de 750 ciclos la función de carga-descarga fue constante con carga máxima de 4 mN, para la muestra de 1683 ciclos la función fue multicarga llegando a una carga máxima de 6 mN.

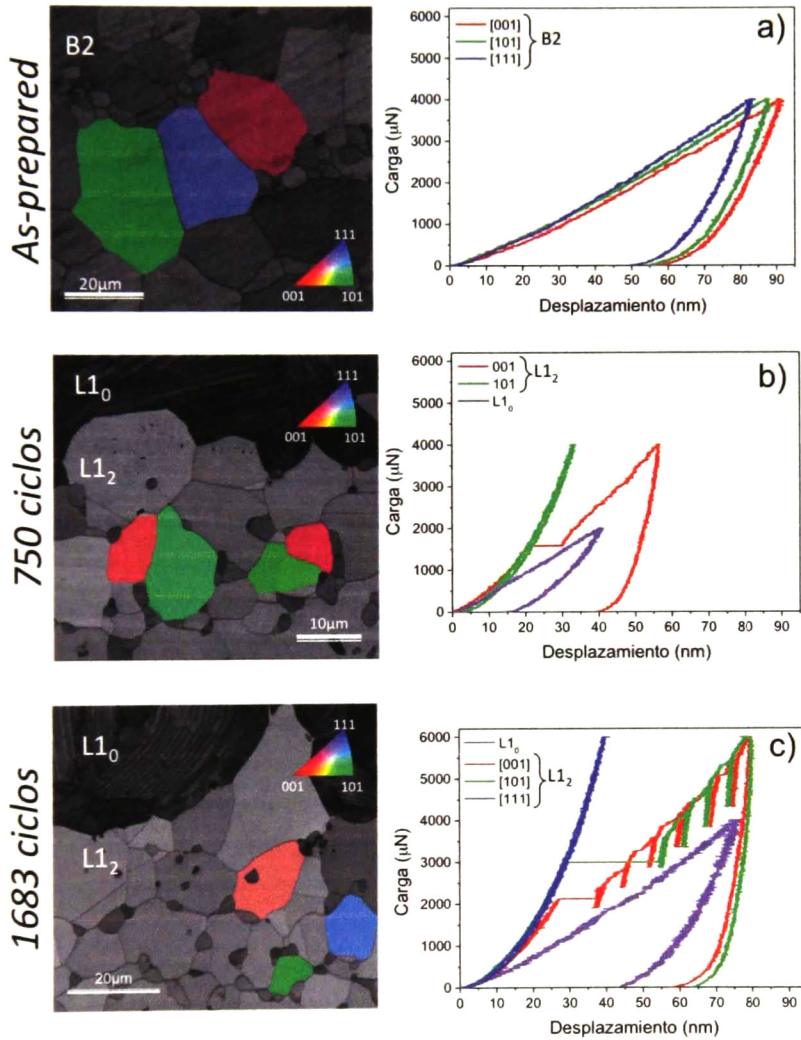


Figura 5.24- Ensayos de nanoindentación realizados en granos orientados en las direcciones principales [001],[101] y [111] de las muestras con recubrimiento unión en fase a) B2, b) y c) L1₂.

A pesar del cambio de función de carga y el incremento de la carga máxima, se observó el mismo comportamiento que para el caso de la muestra fallada a 750 ciclos. En la Figura 5.25 se muestra uno de los granos ensayados por nanoindentación con orientación cristalina (001) y para el cual se programaron primero cinco indentaciones de las cuales únicamente tres dejaron marca y en sus curvas carga-desplazamiento se observaron *pop-in's* a 5, 2.7 y 2 mN respectivamente. Para descartar el efecto del límite de grano sobre éste comportamiento, se volvieron a programar dos series de 3 indentaciones que van desde el límite grano hacia el centro y del centro hacia el límite de grano (Figura 5.26). Sin embargo, no se observó diferencia alguna dado que solamente dos de las indentaciones dejaron huella en la superficie sin tener correlación alguna con el límite de grano. Sabiendo que este grano está orientado y que las propiedades mecánicas son locales, se realizaron medidas de composición química de manera local las cuales se presentarán en la siguiente sección.

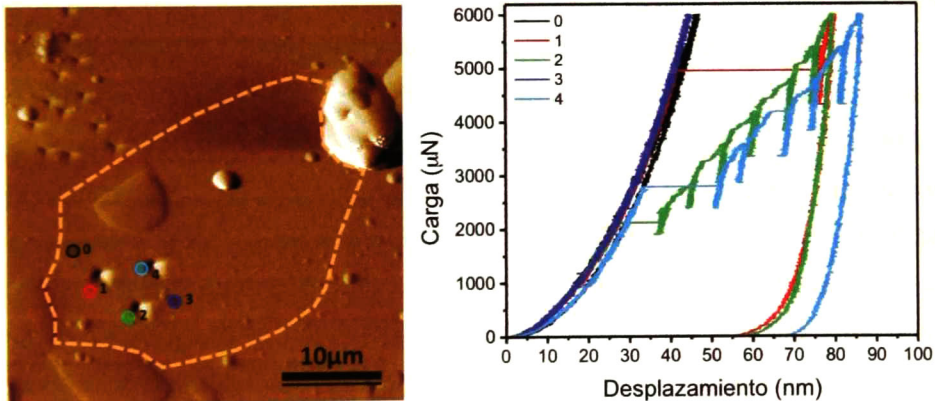


Figura 5.25 - Indentaciones realizadas con la punta esfero-cónica en un grano con dirección cristalográfica [001]

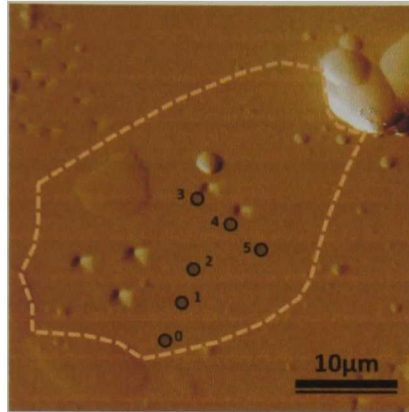


Figura 5.26 - Indentaciones realizadas con la punta esfero-cónica en un grano con dirección cristalográfica [001]

Los valores de módulo elástico se obtuvieron mediante el ajuste Hertziano analizando únicamente la parte elástica de las curvas carga-desplazamiento, en el caso el caso de las indentaciones con comportamiento elástico-plástico el ajuste se realizó antes de presentar *pop-in*. En la Tabla 5.3 se muestran los valores de módulo elástico (E) obtenidos para los diferentes planos cristalográficos de las muestras ensayadas. Además, se muestran los valores de la pendiente del ajuste lineal de los datos en la estadística Weibull (m) los cuales indican la reproducibilidad que éstos puedan tener. Cuando m es mayor a 10, quiere decir que la dispersión se encuentra en un rango confiable de medición. En el caso de las muestras fatigadas también se obtuvo E para la fase martensítica la cual se puede observar en la Figura 5.24 como una zona más oscura y de la cual se pueden apreciar los planos de hábito. Para la fase martensítica no fue posible asociar su módulo elástico con la orientación cristalina debido a que la el área de la sección transversal de los planos de hábito es muy pequeña y la resolución de las medidas por EBSD no permitió determinar su orientación cristalina. Como se puede apreciar en Figura 5.27, tras los tratamientos térmicos hay un incremento del módulo elástico para las distintas orientaciones cristalinas, llegando a valores de $E_{(001)} = 213$, $E_{(101)} = 263$ y $E_{(111)} = 239$ GPa para la muestra con mayor número de ciclos térmicos. El incremento en el módulo elástico está asociado

principalmente a la transformación de fase $\beta \rightarrow \gamma'$. Además, de acuerdo a lo reportado por Durst *et al.* [62] el incremento del módulo elástico en recubrimientos monofásicos NiAl esta fuertemente influenciado por la disminución del contenido de aluminio en éste. Sin embargo, dado que el BC se comporta como un sistema dinámico durante los tratamiento térmicos, también existe la contribución de elementos que provienen de la SA y afectan el comportamiento de las propiedades mecánicas del mismo.

Tabla 5.3 - Valores de módulo elástico en el BC

	<i>As-prepared</i>	<i>m</i>	750 ciclos	<i>m</i>	1683 ciclos	<i>m</i>
[001]	118 GPa	17	240 GPa	10	213 GPa	18
[101]	138 GPa	14	252 GPa	15	263 GPa	41
[111]	144 GPa	11		-	239 GPa	17
$L1_0$			199 GPa	6	116 GPa	9

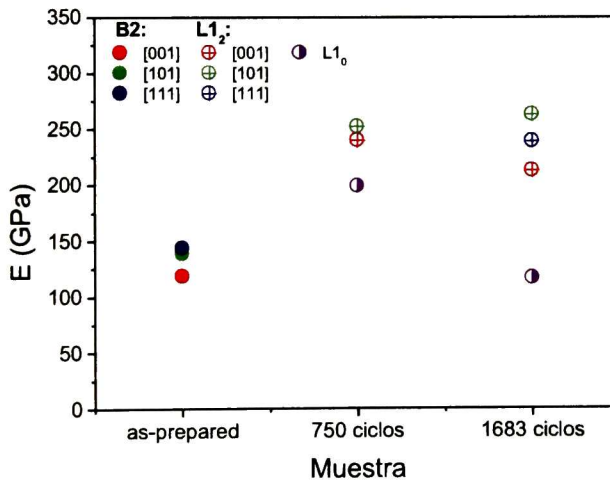


Figura 5.27 - Efecto del tratamiento de fatiga térmica sobre los valores del módulo elástico de las diferentes direcciones cristalográficas principales.

5.5. Efecto de la composición química sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento unión

La composición química fue medida sistemáticamente y de manera local en las zonas ensayadas por nanoindentación de las muestras y tomando en cuenta la textura de los granos. En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las medidas realizadas en la muestra "as-prepared" y en la muestra fallada a los 750 ciclos.

Recubrimiento unión en fase B2

La composición química (Figura 5.28) del recubrimiento unión, como era de esperarse, corresponde a la de la fase B2 del diagrama ternario Ni-Pt-Al mostrando contenidos alrededor de 30, 12 y 50 % at. respectivamente. El Cr, Co y W se encuentran alrededor de 1, 3, y 4 % at. respectivamente, éstos elementos son conocidos por difundir desde la superaleación durante la fabricación del BC. Dado que hay una clara evidencia de la orientación cristalina de los granos en la superficie del BC, se puede decir que la orientación cristalina no depende de su composición química. Aunque elementos como el Mo, Ta, Re y Hf se encuentran también presentes en la superaleación, éstos no difundieron hacia el BC por lo que su concentración es nula. Sin embargo, se puede observar que tanto la concentración del Ni como del Al en las diferentes direcciones se comporta del modo $X_{(001)} < X_{(101)} > X_{(111)}$ ($X = \text{Ni, Al}$) mientras que el Pt, Cr, Co y W se comporta en sentido contrario, del modo $Y_{(001)} > Y_{(101)} < Y_{(111)}$ ($Y = \text{Pt, Cr, Co, W}$). Este comportamiento se puede explicar desde el punto de vista del modelo de subredes, donde en la estructura B2 elementos como el Pt y el Co ocupan los sitios de la subred del Ni mientras que el Cr y W ocupan los sitios de la subred del Al. Por lo tanto, a medida que el contenido de Ni (o Al) incrementa, el Pt y Co (o Cr y W) disminuye [17], [51].

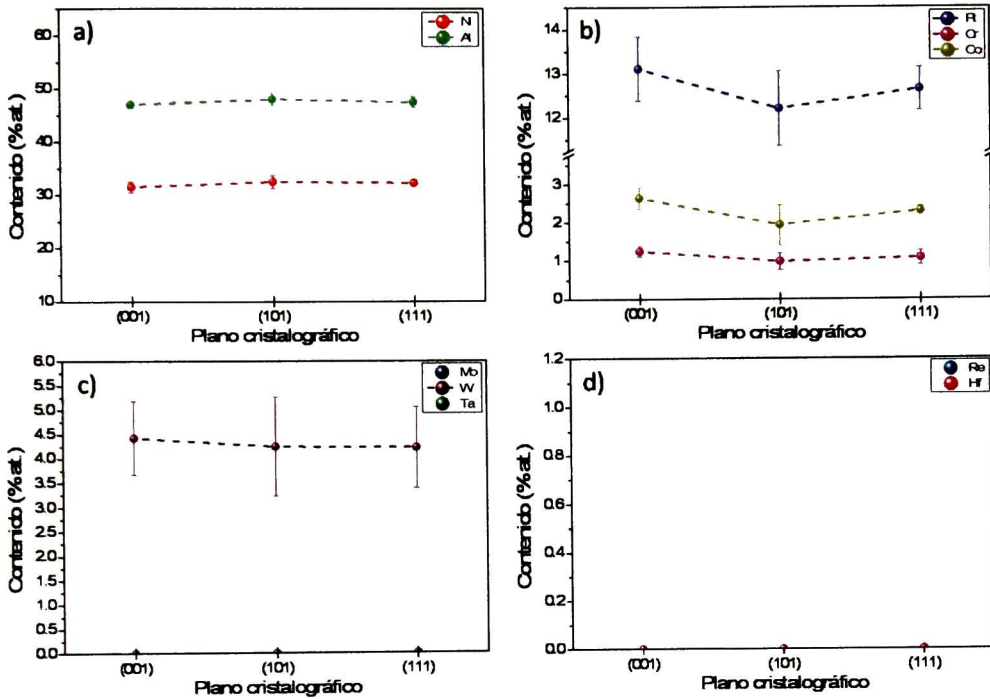


Figura 5.28 - Composición química en los diferentes planos cristalográficos del recubrimiento unión en fase B2

Recubrimiento unión después de la fatiga térmica

La composición química del BC después de la fatiga térmica permitió confirmar las transformaciones de fase $\beta \leftrightarrow L1_0$ y $\beta \rightarrow \gamma'$. En la Figura 5.29 se muestran los promedios de composición química medidos en la superficie que fue ensayada por nanoindentación. Se puede observar que el contenido de Al disminuye hasta un ~30 % at. que corresponde a la fase martensítica ($L1_0$) y hasta un ~20 % at. para la fase γ' ($L1_2$). A medida que el contenido de Al disminuye, el Ni incrementa a ~50 y 60 % at. para las fases $L1_0$ y $L1_2$ respectivamente. El Ni aumenta su contenido por dos principales razones: 1) se normaliza cuando el aluminio disminuye su concentración de la estructura dejando el BC rico en Ni y 2) debido a su difusión de la superaleación hacia el BC cuando se somete a tratamientos térmicos. El Pt

disminuye su concentración desde el ~12 % at. hasta el ~7 % at. para la fase L₁₀ y por debajo del ~5 % at. para la fase L₁₂, esto debido a que por efecto de los tratamientos térmicos difunde hacia la SA encontrando su estabilidad termodinámica.

En la fase L₁₂ se encontró un mayor contenido de Co respecto a la martensita, mientras que el Cr y Pt se encuentran en menor concentración que ésta. Éste efecto es interesante y está asociado a factores atomísticos, termodinámicos y cinéticos tales como la energía de enlace (sitios preferenciales) de elementos en las subredes del Al y Ni, la energía libre de Gibbs de las fases L₁₂ y L₁₀ (L₁₀ es mas negativo que la L₁₂) y la movilidad del Co, Cr y Pt en las respectivas fases. Por ejemplo, dado que el Al y Pt tienen una fuerte energía de enlace, el Pt tiende a ocupar el sitio del Ni en el sistema Ni-Pt-Al, lo que sugiere que el sistema con mayor contenido de Al debería retener más Pt, que es el caso de los resultados para las fases B2 y martensita que tienen más contenido de Pt que la L₁₂. La mayor concentración de Co comparada con el Cr en ambas fases (L₁₀ y L₁₂), pueden ser explicadas desde el punto de vista que el Co tiene mayor solubilidad (~40 % at.), donde es bien conocido que el Co ocupa los sitios del Ni y el Cr del Al [51]. Sin embargo, este sigue siendo un problema abierto y hasta ahora no está bien entendido cómo influyen éstas contribuciones en las propiedades mecánicas del BC.

Haciendo el estudio más detallado para una de las muestras fatigadas que mostraron diferencias en el comportamiento mecánico dentro del mismo plano cristalino se comparó la composición química de las zonas indentadas que mostraron comportamiento elástico-plástico con las que tuvieron un comportamiento puramente elástico. En la Figura 5.30 se muestra la composición química realizada sobre cada punto ensayado por nanoindentación y los resultados se dividen entre las zonas donde el comportamiento mecánico fue elástico-plástico (donde la indentación dejó marca) y elástico (sin marca de indentación). Los resultados se separaron en cuatro gráficas en función de los

contenidos de los elementos presentes en el BC. La Figura 5.30a muestra, por ejemplo, los elementos mayoritarios (Al, Ni) representando para la fase L1₂ dos planos cristalográficos ((100) y (101)). Se puede apreciar que no hay alguna diferencia significativa en contenido de estos elementos entre las zonas con comportamiento elástico y las zonas con comportamiento elasto-plástico. En el gráfico donde se muestra el contenido de Pt, Cr, Co se puede observar que probablemente el Pt tenga algún efecto sobre el comportamiento elástico del grano, presentando ligeramente un mayor contenido de éste en las zonas con comportamiento puramente elástico.

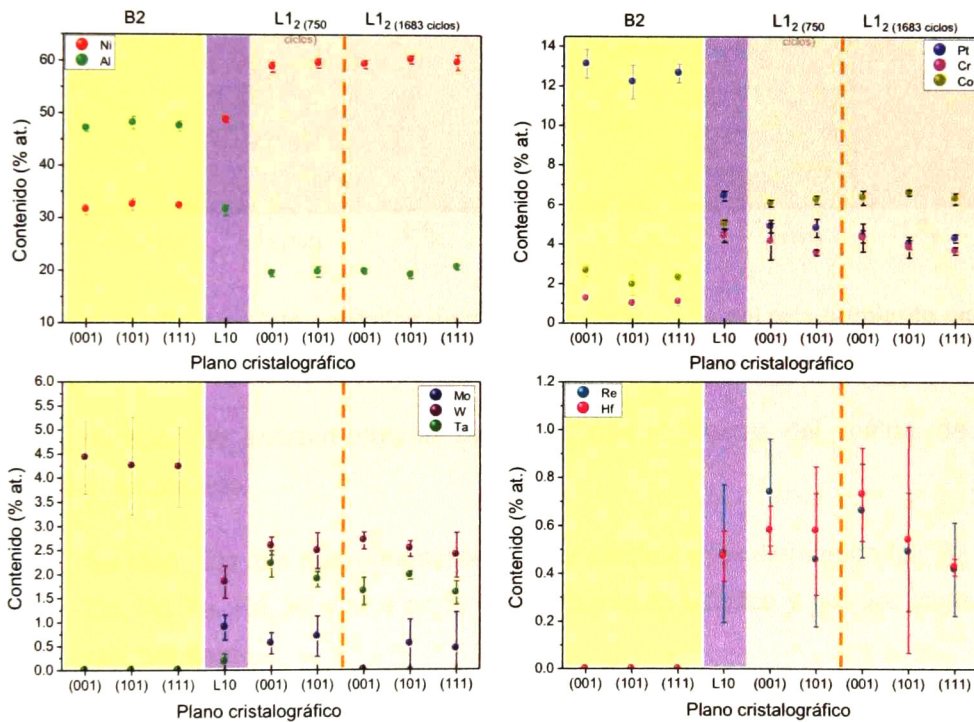


Figura 5.29 - Comparación de la composición química de los diferentes planos cristalográficos.

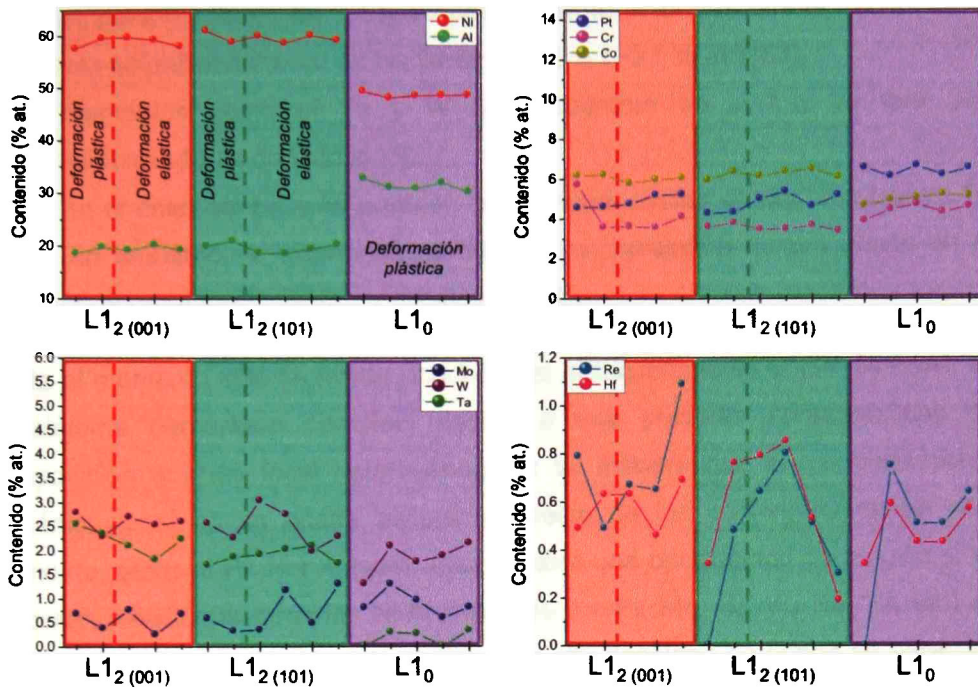


Figura 5.30 - Composición química de las zonas indentadas del recubrimiento unión después de 750 ciclos de fatiga térmica.

A continuación se enlistan algunas observaciones realizadas del análisis de los resultados obtenido:

1. Se identificó que aparentemente no hay efecto de los elementos (Ni, Al, Cr, Co, W, Ta, Re, Hf y Mo) en el comportamiento elástico y plástico local del recubrimiento.
2. Una inspección del comportamiento del Pt sugiere que éste elemento podría afectar este comportamiento.
3. Se encontró que el W y Mo tienen solubilidades similares en las fases $L1_0$ y $L1_2$ y el Ta tiene mayor solubilidad en la fase $L1_2$ que en la $L1_0$. Esto concuerda con los resultados obtenidos en el trabajo desarrollado por Cáceres *et al.* donde se obtuvieron las solubilidades de ~ 0.7 % at. y ~ 1 %

- at. para las fases B2 y L1₀ respectivamente, mientras que el Ta presenta una solubilidad menor en las fases B2 y L1₀ (~0.1 % at.) [63].
4. Elementos como el Ta y W se encuentran en la L1₂ ya que son estabilizadores de la fase [8].
 5. En el caso del Re y Hf parecen comportarse similar en las fase L1₀ y L1₂. Sin embargo, la dispersión es tal que no representa ningún efecto en el comportamiento elástico y plástico del BC.

Hasta el momento sólo se puede concluir que el recubrimiento unión (Ni,Pt)Al es un sistema demasiado complejo debido a que presenta características de composición química local heterogénea, de tal manera que el comportamiento mecánico local no se puede asociar al efecto de los contenidos de un sólo elemento, como el Pt. Por lo tanto, aquí se abre una oportunidad de estudio si se preparan aleaciones ternarias Ni-Al-X (donde X= Pt, Mo, Cr, W, Re, Hf, etc) en diferentes contenidos de X, sinterizadas y de alta densidad en donde se garantice la homogeneidad de la composición química. Ese estudio es motivo de un trabajo de tesis independiente.

6. CONCLUSIONES

- El control de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de pre-oxidación, en el rango de 1.0×10^{-5} y 1.0×10^{-9} atm, tiene una influencia positiva en el desempeño de los sistemas TBC estudiados llegando a soportar un promedio de alrededor de 1550 ciclos térmicos hasta su falla. El bajo contenido de oxígeno en la atmósfera oxidante permite la formación controlada de la fase estable de la alúmina, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, la cual presenta una baja cinética de crecimiento presentando un menor espesor en el TGO a diferencia de las muestras sin pre-oxidación y pre-oxidadas en aire. Además, mediante la pre-oxidación se previene la formación de la zona de intermezclado en el TGO, que aunque puede representar una zona de anclaje entre el TC y TGO, el desempeño de los sistemas sin pre-oxidar no mostró ser mejor que los pre-oxidados, sobre todo en la dispersión de los datos obtenidos.
- Bajo las condiciones de enfriamiento acelerado, utilizadas en el DLR durante los ensayos de fatiga térmica, se observó la formación de la fase martensítica (L1_0) en el BC así como de granos en fase L1_2 . Sin embargo, no se encontró ninguna correlación directa del contenido de éstas con el espesor del BC ni con número de ciclos cumplidos hasta la falla del sistema.
- Se estudió la anisotropía de propiedades mecánicas del recubrimiento unión en fase B2 utilizando dos tipos de punta. La anisotropía de módulo elástico es corroborada mediante ambas geometrías del indentador. Sin embargo, la anisotropía es más notable mediante el uso de la punta Cono-esférica. La combinación del modelo de mecánica de contacto de Hertz y un análisis estadístico Weibull es más sensible a efectos de anisotropía obteniendo valores de 118, 138 y 144 GPa para los planos (001), (101) y

(111), respectivamente para el BC en fase B2. Después de la fatiga térmica el módulo elástico incrementó a valores de 213, 263 y 239 GPa para la muestra de 1683 ciclos. La diferencia en estos valores están asociados principalmente al cambio de fases ocurrido en el BC y a la difusión de los elementos contenidos en éste afectando las propiedades mecánicas locales del BC.

- El estudio microestructural y mecánico filtrando composición química local y orientación cristalina no permitió entender los resultados de propiedades mecánicas locales haciendo referencia al comportamiento complejo del sistema Ni-Pt-Al en TBCs comerciales antes y después de oxidación o fatiga térmica.
- Es necesario un trabajo futuro en sistemas sinterizados de Ni-Al-X (X=Pt, Co, Cr, Mo, etc.) con composición química homogénea y controlada para entender las relaciones entre la estructura, microestructura y sus propiedades mecánicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Bose, *High Temperature Coatings*, no. January. Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [2] R. C. Reed, *The superalloys, fundamentals and applications*, 1st ed. Cambridge University Press, 2006.
- [3] D. R. Clarke and C. G. Levi, "Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 383–417, Aug. 2003.
- [4] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, and K. S. Murphy, "Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 146–147, pp. 124–131, Sep. 2001.
- [5] I. Spitsberg and K. More, "Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 417, no. 1–2, pp. 322–333, Feb. 2006.
- [6] N. M. Yanar, F. S. Pettit, and G. H. Meier, "Failure Characteristics during Cyclic Oxidation of Ytria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Deposited via Electron Beam Physical Vapor Deposition on Platinum Aluminide and on NiCoCrAlY Bond Coats with Processing Modifications for Improved Perfo," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37A, pp. 1563–1580, 2005.
- [7] M. Matsumoto, T. Kato, K. Hayakawa, N. Yamaguchi, S. Kitaoka, and H. Matsubara, "The effect of pre-oxidation atmosphere on the durability of EB-PVD thermal barrier coatings with CoNiCrAlY bond coats," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2743–2748, Mar. 2008.

-
- [8] I. T. Spitsberg, D. R. Mumm, and A. G. Evans, "On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, no. 1–2, pp. 176–191, Mar. 2005.
- [9] H. Lau, C. Leyens, U. Schulz, and C. Friedrich, "Influence of bondcoat pretreatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 165, pp. 217–223, 2003.
- [10] F. C. Campbell, *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*, First. Elsevier Ltd, 2006.
- [11] Y. Zhang, J. A. Haynes, W. Y. Lee, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley, and P. K. Liaw, "Effects of Pt Incorporation on the Isothermal Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposition Aluminide Coatings," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 32A, pp. 1727–1741, 2001.
- [12] G. R. Krishna, D. K. Das, V. Singh, and S. V. Joshi, "Role of Pt content in the microstructural development and oxidation performance of Pt – aluminide coatings produced using a high-activity aluminizing process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 251, pp. 40–47, 1998.
- [13] Y. Zhang, J. P. Stacy, B. A. Pint, J. A. Haynes, B. T. Hazel, and B. A. Nagaraj, "Interdiffusion behavior of Pt-diffused $\gamma+\gamma'$ coatings on Ni-based superalloys," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 5–7, pp. 417–421, Dec. 2008.
- [14] M. F. del Grosso, H. O. Mosca, and G. Bozzolo, "Atomistic modeling of Pt additions to NiAl," *Intermetallics*, vol. 16, no. 11–12, pp. 1305–1309, Nov. 2008.
- [15] N. M. Yanar, G. M. Kim, F. S. Pettit, and G. H. Meier, "Degradation of EBPVD YSZ Thermal Barrier Coatings on Platinum Aluminide and

- NiCoCrAlY Bond Coats During High Temperature Exposure," *Dep. Mater. Sci. Eng. Univ. Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261. USA.*, 2002.
- [16] B. M. Warnes and D. C. Punola, "Clean diffusion coatings by chemical vapor deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 94–95, pp. 1–6, 1997.
- [17] C. Jiang, D. J. Sordelet, and B. Gleeson, "Effects of Pt on the elastic properties of B2 NiAl: A combined first-principles and experimental study," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 9, pp. 2361–2369, May 2006.
- [18] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi, and D. J. Sordelet, "Effects of Platinum on the Interdiffusion and Oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 461–464, pp. 213–222, 2004.
- [19] D. Pan, M. W. Chen, P. K. Wright, and K. J. Hemker, "Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling," *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 2205–2217, 2003.
- [20] J. L. Smialek and R. F. Hehemann, "Transformation Temperatures of Martensite in β -phase Nickel Aluminide," *Metall. Trans.*, vol. 4, no. June, pp. 1571–1575, 1973.
- [21] M. W. Chen, M. L. Glynn, R. T. Ott, T. C. Hufnagel, and K. J. Hemker, "Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings," *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 4279–4294, 2003.
- [22] L. C. Zhang and A. H. Heuer, "Microstructural Evolution of the Nickel Platinum – Aluminide Bond Coat on Electron-Beam Physical-Vapor Deposition Thermal-Barrier Coatings during High-Temperature Service," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. January, pp. 43–53, 2005.

- [23] M. Clancy, M. J. Pomeroy, and C. Dickinson, "Characterization of 3R martensite in a Ni-40Al-15Pt bulk alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 523, pp. 11–15, May 2012.
- [24] R. W. Cahn and P. Haasen, *Physical Metallurgy Vol.2*, 4th edit. 1996.
- [25] M. W. Brumm and H. J. Grabke, "The oxidation behavior of NiAl I. Phase transformation in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys," *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 11, pp. 1677–1690, 1992.
- [26] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides," *Microsc. Oxid.*, pp. 59–70, 2000.
- [27] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum-aluminide bond coats," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1276–1281, Nov. 2005.
- [28] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, "The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 1405–1419, 2008.
- [29] S. Datta, R. Filipek, and M. Danielewski, "Interdiffusion Issues in Pt-modified NiAl coatings," *Defect Diffus. Forum*, vol. 203–205, pp. 47–60, 2002.
- [30] V. Deodshmukh and B. Gleeson, "Evaluation of the hot corrosion resistance of commercial β -NiAl and developmental γ' -Ni₃Al+ γ -Ni-based coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 643–647, Dec. 2007.
- [31] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, R. S. Lima, and P. C. Patnaik, "Pre-oxidation and TGO growth behaviour of an air-plasma-sprayed thermal

- barrier coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 16, pp. 3787–3796, May 2008.
- [32] S. Bose and J. DeMasi-Marcin, "Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, no. March, pp. 99–104, 1997.
- [33] C. G. Levi, "Emerging materials and processes for thermal barrier systems," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 77–91, Jan. 2004.
- [34] H. Bhatnagar, S. Ghosh, and M. E. Walter, "Parametric studies of failure mechanisms in elastic EB-PVD thermal barrier coatings using FEM," *Int. J. Solids Struct.*, vol. 43, no. 14–15, pp. 4384–4406, Jul. 2006.
- [35] X. Chen, R. Wang, N. Yao, A. G. E, J. W. Hutchinson, and R. W. Bruce, "Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations," vol. 352, 2003.
- [36] X. Chen, J. W. Hutchinson, M. Y. He, and a. G. Evans, "On the propagation and coalescence of delamination cracks in compressed coatings: with application to thermal barrier systems," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 7, pp. 2017–2030, Apr. 2003.
- [37] A. G. Evans, D. R. Mumm, and J. W. Hutchinson, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, pp. 505–553, 2001.
- [38] Q. Cinvestav and C. General Electric, "C2008-2 Formación de óxidos crecidos térmicamente (TGO) por tratamientos de pre-oxidación y evaluación de su efecto sobre las propiedades de adhesión en recubrimientos para barreras térmicas de álabes de turbinas de gas para la industria aeronáutica Pro," 2008.

- [39] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, and M. Caliez, "Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings," *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 73–80, 2003.
- [40] I. für W.-F. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, "Comunicación privada," 2013.
- [41] P. Watermeyer and K. Kelm, "Vibrator polishing of a Nickel-Based Superalloy (MAR 247) Using Vibromet2.pdf," *Pract. Metallogr.*, vol. 49, no. 7, pp. 412–427, 2012.
- [42] J. M. Alvarado-Orozco, R. Morales-Estrella, M. S. Boldrick, J. L. Ortiz-Merino, D. G. Konitzer, G. Trápaga-Martínez, and J. Muñoz-Saldaña, "First Stages of Oxidation of Pt-Modified Nickel Aluminide Bond Coat Systems at Low Oxygen Partial Pressure," *Oxid. Met.*, vol. 78, no. 5–6, pp. 269–284, May 2012.
- [43] V. K. Tolpygo and D. R. Clark, "Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al Bond Coat induced by cyclic oxidation," *Acta Mater.*, vol. 48, pp. 3283–3293, 2000.
- [44] M. J. Stiger, N. M. Yanar, M. G. Topping, F. S. Pettit, and G. H. Meier, "Thermal Barrier Coatings for the 21st century," *Z. Met.*, vol. 90, pp. 1069–1078, 1999.
- [45] K. S. Murphy, K. L. More, and M. J. Lance, "As-deposited mixed zone in thermally grown oxide beneath a thermal barrier coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 146–147, pp. 152–161, 2001.
- [46] U. Schulz, M. Menzebach, C. Leyens, Y. Q. Yang, and M. Mar, "Influence of substrate material on oxidation behavior and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems," *sur*, vol. 146–147, pp. 117–123, 2001.

- [47] J. L. Smialek and C. E. Lowell, "Effects of Diffusion on Aluminum Depletion and Degradation of NiAl Coatings," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 121, no. 6, pp. 800–805, 1974.
- [48] D. Balint and J. Hutchinson, "An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 53, no. 4, pp. 949–973, Apr. 2005.
- [49] S. Dryepondt, J. R. Porter, and D. R. Clarke, "On the initiation of cyclic oxidation-induced rumpling of platinum-modified nickel aluminide coatings," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 6, pp. 1717–1723, Apr. 2009.
- [50] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Temperature and cycle-time dependence of rumpling in platinum-modified diffusion aluminide coatings," *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 563–566, Oct. 2007.
- [51] C. Jiang, D. Sordélet, and B. Gleeson, "A first-principles study of the site preference of Cr in B2 NiAl," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 3, pp. 405–410, Feb. 2006.
- [52] Y. Zhang, J. . Haynes, B. . Pint, I. . Wright, and W. . Lee, "Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 19–24, Jan. 2003.
- [53] O. Instruments, *Channel 5*. .
- [54] C. N. Krieger Lassen, "Automated Determination of Crystal Orientations from Electron Backscattering Patterns," 1994.
- [55] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*. 2011.

- [56] K. Durst, B. Backes, and M. Göken, "Indentation size effect in metallic materials: Correcting for the size of the plastic zone," *Scr. Mater.*, vol. 52, no. 11, pp. 1093–1097, Jun. 2005.
- [57] G. M. Pharr and W. C. Oliver, "Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation," *MRS Bull.*, pp. 28–33, 1992.
- [58] G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. MIT Press, Cambridge, MA, 1971.
- [59] J. D. Sullivan and P. H. Lauzon, "Experimental probability estimators for Weibull plots," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 5, pp. 1245–1247, 1986.
- [60] I. Baker, "A review of the mechanical properties of B2 compounds," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 192–193, pp. 1–13, Feb. 1995.
- [61] J. M. Alvarado-Orozco, A. G. Mora-García, H. Ruiz-Luna, L. A. Cáceres-Díaz, J. E. García-Herrera, J. Muñoz-Saldaña, J. L. Ortiz-Merino, L. G. Trapaga-Martínez, R. Morales-Estrella, D. G. Konitzer, and E. Samaniego-Benitez, "Effect of oxidation treatments on the mechanical properties of (Ni,Pt)Al systems measured by nanoindentation," *Eur. Congr. Exhib. Adv. Mater. Process. EUROMAT*, 2011.
- [62] K. Durst, O. Franke, and M. Göken, "Nanoindentation as a local probe for mechanical properties and alloying influences in Nickel-base superalloys and aluminide coatings," *Miner. Met. Mater. Soc.*, pp. 467–476, 2004.
- [63] L. A. Cáceres Díaz, "Estudio las propiedades estructurales, morfológicas y químicas de recubrimientos de enlace B2-(Ni,Pt)Al y su transformación a la fase L10-(Ni,Pt)Al," 2011.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. ALMA GABRIELA MORA GARCIA TITULADA: "ANÁLISIS DE FALLA EN SISTEMAS TBC PRE-OXIDADOS RENÉN5/(NI,PT)AL/7YSZ -SOMETIDOS A ENSAYOS DE FATIGA TÉRMICA". FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTIUN DIAS DEL MES DE MARZO DEL AÑO DOS MIL CATORCE.



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. LUIS GERARDO TRÁPAGA MARTÍNEZ



DR. JUAN ZARATE MEDINA



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012395