

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

***“DISEÑO Y APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTO CERÁMICO PARA
UN SENSOR DE TEMPERATURA INTERNA DE TURBINA DE UNA
AERONAVE PARA MEJORAR SU CAPACIDAD “***

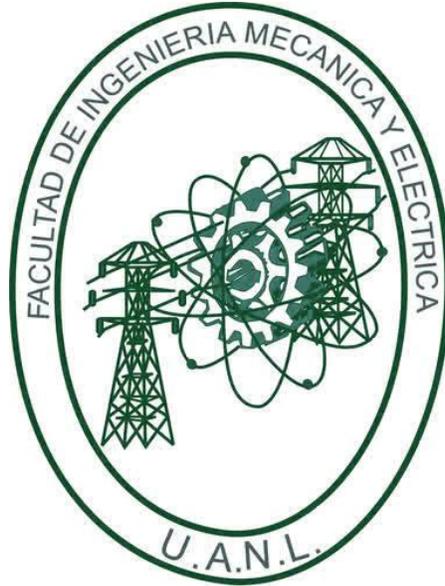
POR

DANIEL PÉREZ BANDA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA EN AERONÁUTICA CON ORIENTACIÓN
EN MATERIALES**

AGOSTO, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

***“DISEÑO Y APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTO CERÁMICO PARA UN SENSOR
DE TEMPERATURA INTERNA DE TURBINA DE UNA AERONAVE PARA
MEJORAR SU CAPACIDAD”***

POR

DANIEL PÉREZ BANDA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
INGENIERÍA EN AERONÁUTICA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

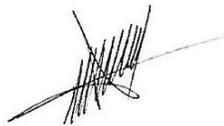
**DIRECTOR DE TESIS
DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERÓN**

AGOSTO, 2017

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “**Diseño y Aplicación de Recubrimiento Cerámico para un Sensor de Temperatura Interna de Turbina de una aeronave para mejorar su capacidad**” realizada por el alumno **Daniel Pérez Banda**, con número de matrícula **1391129**, sea aceptada para su defensa como opción al grado de **Maestro en Ingeniería en Aeronáutica con orientación en Materiales**.

El Comité de Tesis



Dr. Facundo Almeraya Calderón
Director



Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo
Revisor



Dr. Miguel Ángel Baltazar Zamora
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



FIME

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Agosto de 2017

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres, Francisco Perez y Margarita Banda, por su gran apoyo a lo largo de la vida y por su motivación a siempre querer más.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Facundo Almeraya Calderón por su apoyo y tutoría dentro y fuera de la maestría, le estaré agradecido por siempre.

De igual forma a la Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo por todo el apoyo mostrado a lo largo de mi carrera profesional y la persona que motivo a realizar estudios de posgrado.

A CONACyT por el sustento económico que me brindó a lo largo de la maestría.

A Mary, Ernesto, Estefany, Gabino, Jorge y todo el equipo del CIIA por su ayuda y constante tutoría.

A Josué, Paola, Mary y todos mis compañeros de clases.

Al Dr. Francisco Estupiñan, Dr. Jose Cabral y a la Dra. Citlalli Gaona por su asesoría en la maestría.

A todos los docentes de la Maestría en Aeronáutica los cuales brindaron asesoría, consejo y apoyo incondicional.

A todos mis amigos y familiares los cuales me brindaron de apoyo en los momentos difíciles.

INDICE

	Pág.
Introducción	1
Hipótesis	2
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO 1: Marco teórico	4
1. Fundamentos de Corrosión.	4
1.2 Formas de Corrosión	6
1.3 Corrosión Electroquímica	9
1.4. Recubrimientos	10
1.4.1 Fundamentos y técnicas de aplicación.	11
1.4.1 Granallado.	12
1.4.2 Bruñido con rodillo.	13
1.5 Deposición y revestimiento mecánico.	13
1.5.1 Deposición mecánica.	13
1.5.2 Revestimiento mecánico.	13
1.6 Endurecimiento superficial y recubrimiento duro.	13
1.6.1 Endurecimiento superficial.	13
1.6.2 Recubrimientos duros.	14
1.7 Rociado térmico.	14
1.8 Deposición de vapor.	15
1.8.1 Deposición física de vapor.	15
1.8.2 Deposición química de vapor.	17
1.9 Implantación de iones y recubrimiento por difusión.	18
1.10 Recubrimientos de conversión.	18
1.10.1 Anodizado	19
1.10.2 Cromado	19
1.11 Técnicas de evaluación de recubrimientos.	19
1.11.1 Pruebas de corrosión.	19
1.11.2. Medición del Potencial de Electrodo	20
1.11.3 Curvas de Polarización	21
1.11.4 Resistencia a la Polarización Lineal	21
1.11.5 Ruido Electroquímico	22
1.11.6 Pruebas en Cámara salina.	25
Capítulo 2: Metodología Experimental	26
2.1 Materiales.	26
2.2 Metodología	28
2.3 Inspección Visual.	29
2.4 Pruebas No Destructivas por medio de Ultrasonido.	29
2.5 Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X.	30
2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	30
2.7 Pruebas Aceleradas de Corrosión en Cámara Salina.	31

2.8 Caracterización electroquímica.	32
Capítulo 3. Resultados y Análisis.	34
3.1 Medición espesores por ultrasonido	34
3.2 Análisis químico por medio de FRX.	36
3.2 Análisis Superficial y transversal por MEB.	38
3.2.1 Análisis Superficial	38
3.2.2 Análisis Transversal	43
3.3 Medición de recubrimiento en sección transversal.	49
3.4 Pruebas aceleradas de corrosión en Cámara Salina.	51
3.5 Caracterización Electroquímica.	58
CAPÍTULO 4. Conclusiones	70
Referencias	72

CONTENIDO DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1. Formas de Corrosión.	7
Figura 1.2. Grupo I. Formas de Corrosión.	
Figura 1.3. Grupo II. Formas de Corrosión.	8
Figura 1.4. Grupo III. Formas de Corrosión.	9
Figura 1.5. Esquema dl concepto de recubrimiento.	10
Figura 1.6. Clasificación de recubrimientos.	11
Figura 1.7. Sección transversal de la primera antorcha de rociado térmico.	15
Figura 1.8. Fases de integración de una capa de recubrimiento PVD.	16
Figura 1.9. Algunos Tipos de recubrimientos de PVD.	17
Figura 1.10. Técnica de CVD.	18
Figura 1.11. Tratamiento de anodizado para Aluminio.	19
Figura 1.12. <i>Curva de Polarización.</i>	21
Figura 1.13. Gráfica típica de la resistencia de polarización.	22
Figura 1.14. Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado.	24
Figura 1.15. Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado.	24
Figura 1.16. Fluctuaciones del potencial de un sistema en corrosión severa.	25
Figura 2.1. Placa entregada con recubrimiento PVD.	26
Figura 2.2. Placa seccionada y prueba realizada en cada sección.	28
Figura 2.3. Estereoscopio Zeiss Discovery V12	29
Figura 2.4. Equipo Elcometer para medición de espesores.	29
Figura 2.5. Equipo de florescencia de rayos x.	30
Figura 2.6. Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM 6510LV.	31
Figura 2.7. Muestra preparada para exposición en cámara salina.	31
Figura 2.8. Distribución de muestras en la Cámara Salina.	32
Figura 2.9. Arreglo experimental de pruebas para caracterización electroquímica.	33
Figura 3.1. Medición del espesor por medio de UT.	34
Figura 3.2. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 1 y sus EDS.	38
Figura 3.3. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 2 y sus EDS.	39
Figura 3.4. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 3 y sus EDS.	39
Figura 3.5. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 4 y sus EDS.	40
Figura 3.6. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 5 y sus EDS.	40

Figura 3.7. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 6 y sus EDS.	41
Figura 3.8. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 7 y sus EDS.	41
Figura 3.9. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 8 y sus EDS.	42
Figura 3.10. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 9 y sus EDS.	42
Figura 3.11. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 1 y sus EDS.	43
Figura 3.12. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 2 y sus EDS.	44
Figura 3.13. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 3 y sus EDS.	44
Figura 3.14. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 4 y sus EDS.	45
Figura 3.15. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 5 y sus EDS.	46
Figura 3.16. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 6 y sus EDS.	47
Figura 3.17. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 7 y sus EDS.	47
Figura 3.18. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 8 y sus EDS.	48
Figura 3.19. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 9 y sus EDS.	48
Figura 3.20. Comparación entre las superficies de las muestras.	52
Figura 3.21. Muestras en cámara salina a 0 (a), 24 (b), 48 (c), 96 (d) y 168 (e) horas de exposición.	57
Figura 3.22. Muestras 8 después de 168 horas de exposición.	58

CONTENIDO DE TABLAS

	Pag.
Tabla 2.1. Composiciones químicas de las capas del recubrimiento	27
Tabla 3.1. Medición de recubrimiento por medio de Ultrasonido.	35
Tabla 3.2. Composición química de las muestras obtenidas por Fluorescencia de Rayos X.	37
Tabla 3.3. Medición de espesores por MEB de muestras 1 a 3.	50
Tabla 3.4. Medición de espesores por MEB de muestras 4 a 6.	50
Tabla 3.5. Medición de espesores por MEB de muestras 7 a 9.	51
Tabla 3.6. Fotografías tomadas a 20X de las muestras 1 a 3 antes y después de exposición en cámara salina.	53
Tabla 3.7. Fotografías tomadas a 20X de las muestras 4 a 6 antes y después de exposición en cámara salina.	54
Tabla 3.8. Fotografías tomadas a 20X de las muestras 7 a 9 antes y después de exposición en cámara salina.	55
Tabla 3.9. Fotografías tomadas a 20X de la muestra 0 (Sin recubrimiento) antes y después de exposición en cámara salina.	56
Tabla 3.10. Parámetros de corrosión obtenidos por RPL en H ₂ O de las 9 muestras.	58
Tabla 3.11. Parámetros de corrosión obtenidos por RPL en NaCl de las 9 muestras.	59
Tabla 3.12. Parámetros de corrosión obtenidos por RPL en H ₂ SO ₄ de las 9 muestras.	59

CONTENIDO DE GRÁFICAS

	Pag.
Gráfica 3.1. Potenciales de corrosión de las 10 muestras con recubrimiento PVD en los tres medios de prueba.	60
Gráfica 3.2. Velocidades de corrosión en H ₂ O en las 10 muestras.	61
Gráfica 3.3. Comparación de velocidades de corrosión en NaCl en las 10 muestras.	61
Gráfica 3.4. Comparación de velocidades de corrosión en NaCl en las 9 muestras sin considerar la muestra 8.	62
Gráfica 3.5. Comparación de velocidades de corrosión en H ₂ SO ₄ en las 4 muestras.	62
Gráfica 3.6. Curvas RPC de Muestra 0, 1, 2 y 3 en H ₂ O.	64
Gráfica 3.7. Curvas RPC de Muestra 0, 1, 2 y 3 en NaCl.	64
Gráfica 3.8. Curvas RPC de Muestra 0, 1, 2 y 3 en H ₂ SO ₄ .	65
Gráfica 3.9. Curvas RPC de Muestra 0, 4, 5 y 6 en H ₂ O.	66
Gráfica 3.10. Curvas RPC de Muestra 0, 4, 5 y 6 en NaCl.	66
Gráfica 3.11. Curvas RPC de Muestra 0, 4, 5 y 6 en H ₂ SO ₄ .	67
Gráfica 3.12. Curvas RPC de Muestra 0, 7, 8 y 9 en H ₂ O.	68
Gráfica 3.13. Curvas RPC de Muestra 0, 7, 8 y 9 en NaCl.	68
Gráfica 3.14. Curvas RPC de Muestra 0, 7, 8 y 9 en H ₂ SO ₄ .	69

Introducción

En la actualidad una de las más grandes industrias existentes es la aeronáutica. Desde sus inicios, grandes avances y desarrollos tecnológicos han ido ocurriendo para mejorar los diversos componentes que forman parte de las aeronaves, así como los procesos de manufactura involucrados y el control de calidad de los mismos.

La turbina, que es un dispositivo mecánico rotativo, es uno de los componentes más importantes ya que se encarga de generar de la fuerza de empuje (Thrust) necesaria para contrarrestar el arrastre (Drag) ocasionado por el fluido en el que el ambiente se encuentra, esto lo hace tomando energía del flujo del mismo fluido y la convierte en trabajo mecánico al hacerlo pasar a través de aletas rotativas (alabes) las cuales están unidas a un eje rotativo formando lo que se conoce como rotor [1].

Existen diferentes tipos de turbinas, siendo los turbo reactores, turbo ventiladores y turbo hélices los tipos más comunes usados en aviones. En términos generales el funcionamiento es el mismo, donde pasa por un ciclo el cual se compone de 4 etapas, admisión, compresión, combustión y escape [2].

El turbo reactor es de los más usados y este se encuentra compuesto por una entrada de aire, un compresor de flujo axial, una cámara de combustión, una turbina de gas y una tobera. Para el proceso de funcionamiento, el aire entra a la turbina a través de los alabes del compresor, lo que genera una reducción de la velocidad y un aumento de la presión del fluido. Después de esto, el aire ya comprimido entra a la cámara de combustión donde, al mezclarse con el combustible, se calienta y quema haciendo que los gases expulsados pasen a través de los alabes de la turbina que ocasionan que esta se expende y genere un aumento en su giro. Esto hace que el rotor gire, transmitiendo la energía necesaria para que el compresor, la bomba de gasolina y otros componentes funcionen. Para terminal el proceso y generar el empuje necesario para mover el avión, los gases son expedidos por la tobera [3].

Debido a que la turbina se encuentra expuesta a cambios drásticos de temperatura, sensores son colocados a lo largo de su estructura para permitir mantener vigilado el funcionamiento óptimo de la misma.

Dentro de estos sensores se encuentra uno llamado sensor ITT (interturbine temperature) el cual se encarga de medir la temperatura en la zona intermedia de la turbina.

Cada turbina cuenta con alrededor de 16 de estos sensores, localizados en la circunferencia interna, y sus datos son mostrados directamente en el Full Authority Digital Electronics Control (FADEC).

Si la temperatura medida por el sensor alcanza temperaturas de entre 960 °C a 1035 °C en un lapso de 10 a 15 segundos, o 925 °C a 1090 °C de 15 a 20 segundos, el avión necesita inspección visual, ya que los componentes que forman la turbina pueden estar dañados lo que podría ocasionar un desperfecto en la aeronave [4-5].

Esto ocasiona que el sensor ITT sea de gran importancia; sin embargo, debido a su exposición a altas temperaturas y atmosferas corrosivas, la vida útil de cada sensor es de alrededor de 6 meses, lo que ocasiona que tenga que ser cambiado frecuentemente.

Se han buscado formas alternativas para mejorar la eficacia de este sensor, sin tener que afectar sus propiedades de sensado. Debido a esto, la aplicación de nano recubrimientos por medio de PVD podría ayudar a evitar el desgaste térmico y proporcionar de una capa protectora hacia la corrosión, lo cual podría ampliar la vida útil del componente.

El propósito de esta investigación es realizar un estudio sobre la caracterización de diferentes recubrimientos multicapas aplicados en sensores ITT para aumentar su durabilidad hacia el desgaste, verificando su adherencia hacia el material base y su comportamiento ante agentes corrosivos. Este documento será realizado en conjunto con el grupo de investigación de Corrosión del Centro de Investigación e Innovación en ingeniería Aeronáutica (CIIA) de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Hipótesis

El correcto funcionamiento del Sensor ITT tiene gran importancia para el funcionamiento de la aeronave, ya que se encarga de medir la temperatura en uno de los componentes de mayor importancia de la aeronave, el cual es la turbina. La situación del rendimiento y la vida del sensor de Temperatura Interna de la Turbina podrán solucionarse al combinar las características óptimas que deben tener los sensores, tales como resistencia al calor y rápida respuesta a los cambios de temperatura

Objetivo General

El desarrollo de un procedimiento innovador para aumentar las características mecánicas y así aumentar la vida útil del sensor ITT mediante la utilización de materiales como inconel y aleaciones de platino. Dichos materiales se aplicarán en los elementos sensoriales y posteriormente se aplicará un recubrimiento mediante la técnica PVD en su modalidad de arco catódico, con la finalidad de incrementar en mayor medida la resistencia a las condiciones a las que está sometida la pieza.

Objetivos Específicos

- Se determinará la resistencia a la corrosión de los diferentes recubrimientos por medio de un análisis visual de muestras expuestas en una atmosfera de NaCl con un tiempo de 168 horas.
- Por medio de técnicas no destructivas (PND) se obtendrá una medición del espesor de cada recubrimiento haciendo uso del eco de pared posterior (ultrasonido).
- Con microscopía electrónica de barrido superficial y en sección transversal, se analizará la morfología de los productos de oxidación y se determinará la composición química por energía dispersiva de rayos X, así como la medición del recubrimiento multicapa.
- Difractometría de rayos X con técnica de haz rasante para identificar las especies generadas en la superficie de las muestras.
- Se realizará una caracterización electroquímica haciendo uso de técnicas como Resistencia a la Polarización lineal y Curvas de Polarización Cíclica en 3 diferentes medios los cuales fueron agua, cloruro de sodio y ácido sulfúrico, esto para obtener la velocidad de corrosión, así como definir si la picadura será generalizada o por picaduras.

1. Fundamentos de Corrosión.

Proporcionar una perspectiva adecuada para el estudio de la corrosión y su prevención resulta complejo, pero todo depende del enfoque que se pueda dar partiendo del idioma de la documentación, y la manera de explicar los términos técnicos y modismos que comúnmente se emplean al estudiar determinados campos, como es el caso de la corrosión.

El ingeniero dedicado al estudio de la corrosión necesita saber cómo resolver los problemas que se puedan presentar, por lo que requiere tener un conocimiento básico de los principios de la corrosión, cómo se produce, cómo evitarla, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan a la corrosión, selección de materiales y la forma de interpretar y aplicar la información en la solución a esos problemas; así como saber en dónde obtener ayuda.

El estudio de la corrosión puede resultar difícil si no se cuenta con las bases adecuadas, por lo tanto para aquellos estudiantes de ciencia e ingeniería que desean conocer el campo de la corrosión, y que además desconocen la documentación existente (principalmente de los libros de texto ya sea en castellano o bien en inglés), en el siguiente subtema se dará el enfoque de lo que los autores consideran una revisión bibliográfica adecuada y, fuera de lo habitual en lo que respecta a trabajos de investigación.

"La corrosión y sus efectos han estado presentes desde la prehistoria, en particular en los metales, a medida que fueron siendo beneficiados por el hombre primitivo. Aquello fue, y sigue siendo, una lucha establecida por y entre el hombre y la naturaleza, para ganar las batallas de la industrialización y avance tecnológico por el primero y la guerra ecológico-mineral por la madre naturaleza" [6].

La corrosión es un proceso electroquímico en el cual un metal reacciona con su medio ambiente para formar óxido o algún otro compuesto. La celda que causa este proceso está compuesta esencialmente por tres componentes: un ánodo, un cátodo y un electrolito (la solución conductora de electricidad). El ánodo es el lugar donde el metal es corroído: el electrolito es el medio corrosivo; y el cátodo, que puede ser parte de la misma superficie metálica o de otra superficie metálica que esté en contacto, forma el otro electrodo en la celda y no es consumido por el proceso de corrosión. En el ánodo el metal corroído pasa a través del electrolito como iones cargados positivamente, liberando electrones que participan en la reacción catódica.

Es por ello que la corriente de corrosión entre el ánodo y el cátodo consiste en electrones fluyendo dentro del metal y de iones fluyendo dentro del electrolito. [7-8]

La oxidación supone la reacción química directa entre el metal y el oxígeno atmosférico (O_2). Hay diversos mecanismos de formación de la capa de óxidos en los metales, y en algunos de ellos el recubrimiento de óxido proporciona protección hacia otros factores ambientales; pero en otros se generan zonas de agrietamiento lo que debilita la superficie del metal.

Sin embargo, el oxígeno no es el único factor ambiental que ocasiona un ataque químico, el nitrógeno y el azufre producen resultados similares.

En general los metales forman compuestos óxidos estables al ser expuestas a diversos factores o condiciones. La estabilidad de los óxidos metálicos se manifiesta en sus elevadas temperaturas de fusión con respecto a las del material base

La oxidación, que es la reactividad del metal con el oxígeno, es un factor determinante para la selección de materiales, principalmente en la industria aeronáutica.

Hay cuatro mecanismos relaciones comúnmente con la oxidación de los metales, los cuales son:

1. La película es suficiente porosa para permitir el acceso de oxígeno molecular a la superficie del metal.
2. Los cationes se difunden a través de la película y reacción con el oxígeno en la superficie exterior.
3. Los iones O_2 negativos se difunden hasta la superficie del metal.
4. Los cationes y los aniones se difunden a velocidades casi iguales, lo que ocasiona que la reacción de oxidación ocurra dentro de la película de óxido, en lugar de que sea en la interface.

La velocidad a la que tiene lugar la oxidación es de gran importancia para la selección del material. En un óxido no protector, el oxígeno gaseoso está disponible en la superficie del metal a una velocidad constante, como resultado, la velocidad a la que crece la película de óxido viene dada por $dy/dt = c_1 t$, donde y es el grosor de la capa de óxido, t es el tiempo y c_1 es una constante. Esta dependencia con el tiempo se denomina ley de crecimiento lineal [7-8].

Con el paso del tiempo, investigadores han visto que la corrosión presenta ciertas características similares y que gracias a ellas es posible dividir las en categorías.

La categorización más usada de la corrosión es probablemente la presentada por Fontana y Greene, la cual la divide en 8 etapas: ataque uniforme, corrosión por hendidura, corrosión por picadura, corrosión intergranular, lixiviación selectiva, corrosión por erosión, corrosión por esfuerzos y daño por hidrogeno [9].

Esta división se hizo basada en características visuales de la morfología del ataque corrosivo. Sin embargo, Greene y Fontana comentan que esta división es arbitraria ya que las características de los tipos de corrosión pueden estar relacionadas entre sí, por lo que esta división no es exacta. Otros autores no realizan una categorización sino que hablan acerca del comportamiento de la corrosión en metales y aleaciones específicas.

Otra forma de categorización se puede definir como la forma en que se presenta el ataque corrosivo involucrado, de esta manera obtenemos las siguientes categorías: Corrosión Generalizada, Corrosión localizada, Corrosión metalúrgicamente influenciada, Degradación asistida mecánicamente y Agrietamiento inducido por el ambiente, de las cuales hablaremos de las primeras dos a continuación.

1.2 Formas de Corrosión

La morfología empleada para clasificar los fenómenos que ocurren en la corrosión resulta muy variada, debido a los diferentes criterios que pueden emplearse [9].

- 1) *Por ataque:* Uniforme, localizada, intergranular, etc.
- 2) *Por el medio atacante:* Ácidos, sales fundidas, atmósfera, etc.
- 3) *Por las acciones físicas, mecánicas y químicas:* Corrosión bajo esfuerzo, por fatiga, por fricción, por acción de los iones cloruro, bióxido de carbono, sulfatos, etc.
- 4) *Por los mecanismos de reacción:* Oxidación directa o corrosión electroquímica.

Clasificar los tipos o formas de corrosión por las cuales un material metálico deja de ser útil a consecuencia de su inestabilidad en el medio en que se encuentre, resulta ser compleja por los diferentes puntos de vista que emplean la mayoría de los autores. Fontana, habla de las ocho formas de la corrosión (ataque general, intergranular, selectiva por disolución, bajo esfuerzo, por hendiduras, por picaduras, galvánica y erosión).

Sin embargo, una de las clasificaciones más aceptadas se divide en sólo dos tipos: Corrosión General/Uniforme y Localizada; donde la segunda se subdivide en macroscópica y microscópica (Ver figura 1.1) [7-8].

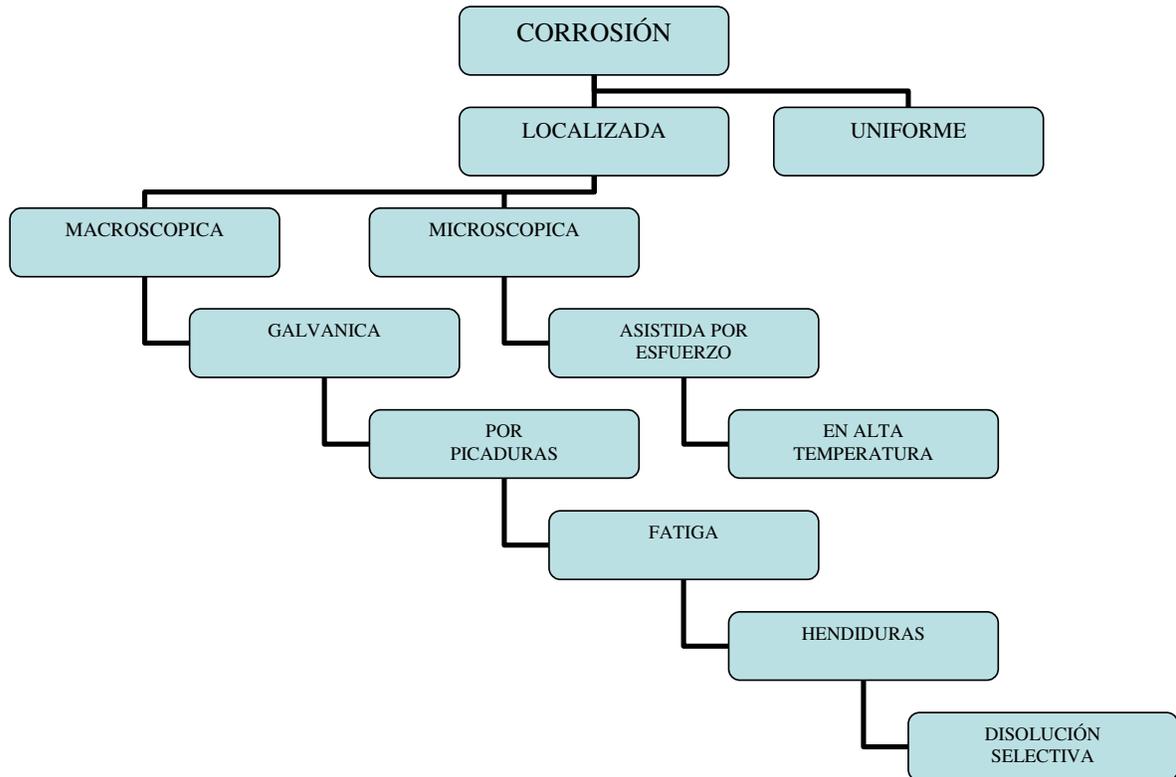


Figura 1.1. Formas de Corrosión [9].

Las ocho formas de la corrosión pueden dividirse en tres categorías:

- Aquellas identificables por examinación visual.
- Las que pueden requerir formas suplementarias de examinación.
- Aquellas que usualmente deben ser analizadas por microscopía (óptica, electrónica de barrido, etc.).

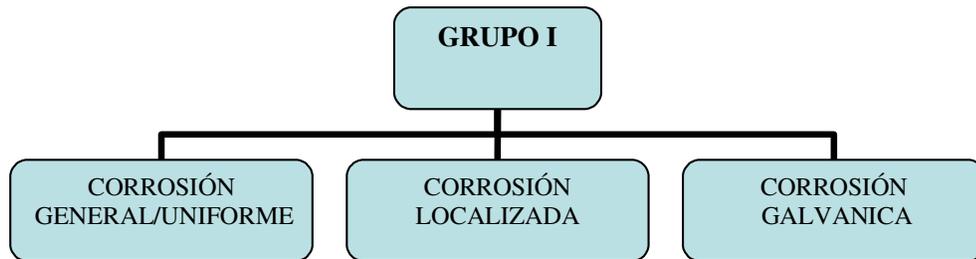


Figura 1.2. Grupo I. Formas de Corrosión.

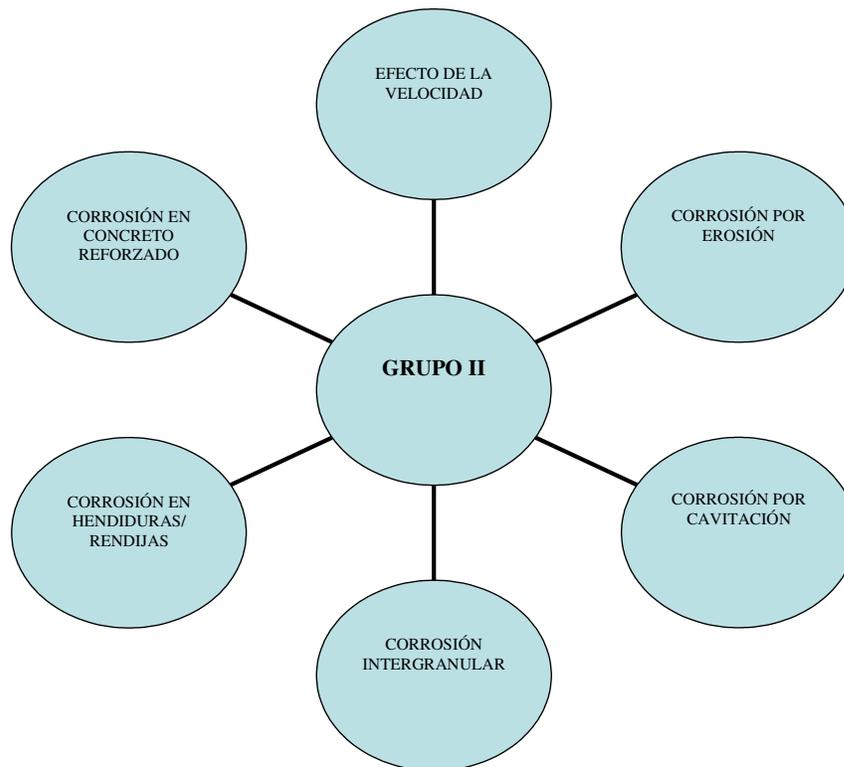


Figura 1.3. Grupo II. Formas de Corrosión.

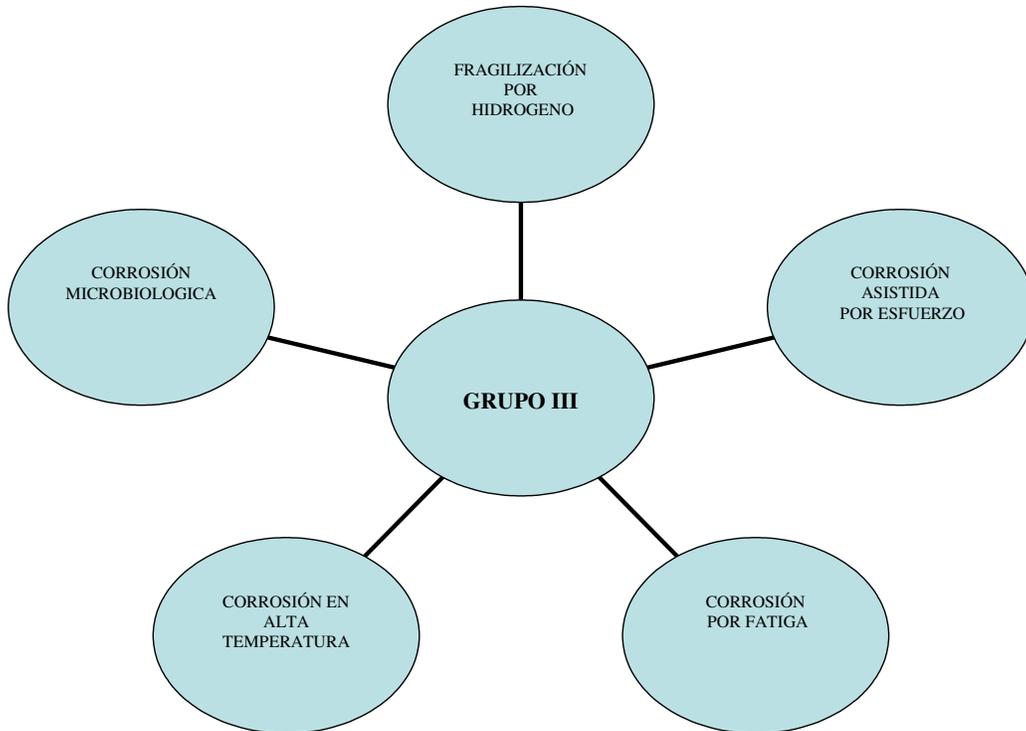


Figura 1.4. Grupo III. Formas de Corrosión.

1.3 Corrosión Electroquímica

La naturaleza electroquímica del proceso espontáneo de corrosión siempre denota la existencia de una zona anódica (zona que sufre corrosión), zona catódica y un electrolito, además de un buen conductor eléctrico entre el ánodo y cátodo. La esencia de corrosión y en sí de los procesos es la existencia de esos tres elementos imprescindibles. Por su naturaleza se dice que la corrosión resulta ser un proceso electroquímico (siempre que los metales se encuentren en ambientes húmedos como: el suelo, la atmósfera, el agua de mar, las soluciones ácidas, sales fundidas, etc., y en presencia de gases a altas temperaturas).

Por la valoración de los procesos de corrosión electroquímica, se han aplicado diferentes técnicas de medición con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Pero es importante mencionar que todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente [10].

Las primeras hipótesis acerca de la naturaleza electroquímica de la corrosión datan del siglo XVIII. Concretamente en 1771, el físico italiano Luigi Galvani publica sus estudios sobre la acción electroquímica, diciendo que la combinación de dos conductores eléctricos (electrodos), sumergidos en un electrolito es lo que hoy en día se denomina *Pila Galvánica*, ésta convierte la energía química en energía eléctrica. Cuando se cierra el circuito de una de estas pilas (uniendo ambos polos con un alambre de baja resistencia), fluye corriente positiva por la unión metálica desde el electrodo positivo al negativo. Un año más tarde Frabroni, relaciona la corrosión con las pilas galvánicas, idea reforzada por los estudios de Thenard (1819) y De la rive (1830) entre otros. Tuvieron que pasar unos 100 años hasta que Evans y Hoar lograsen demostrar, en 1932, la correlación cuantitativa existente entre las pilas de corrosión y la magnitud de ésta, dentro del marco de las leyes de Faraday.

1.4. Recubrimientos

Es un material el cual es depositado sobre otro material (sustrato) u objeto. Este material tiene como propósito hacer generar una barrera para mejorar alguna(s) propiedades de la superficie del objeto a recubrir como: aislante térmico, características dieléctricas, barrera acústica, adhesión, mojabilidad, resistencia a la corrosión, el desgaste y/o rayadura o simplemente por estética. Los recubrimientos en su gran mayoría es parte fundamental en la funcionalidad de un producto terminado. En la figura 1.5 se muestra un esquema básico de los diferentes recubrimientos que puede llevar un componente. [11].

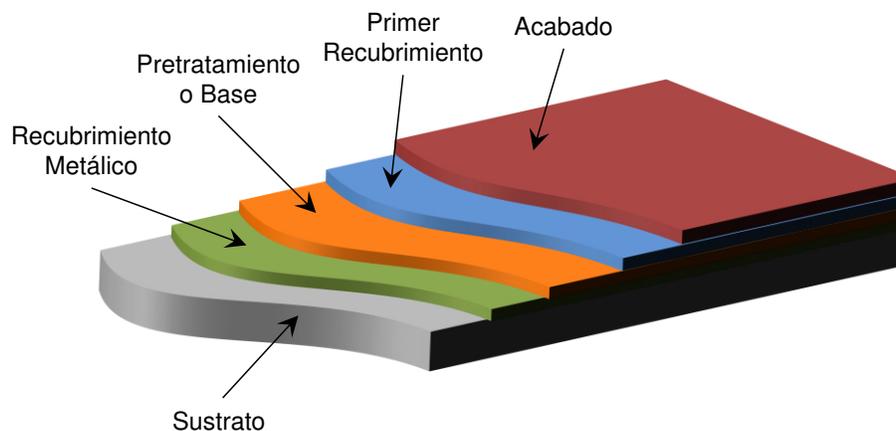


Figura 1.5. Esquema dl concepto de recubrimiento.

Los recubrimientos se pueden clasificar bajo diferentes parámetros y características según el tipo de investigación y el material a usar, sin embargo, se pueden clasificar de forma general según.

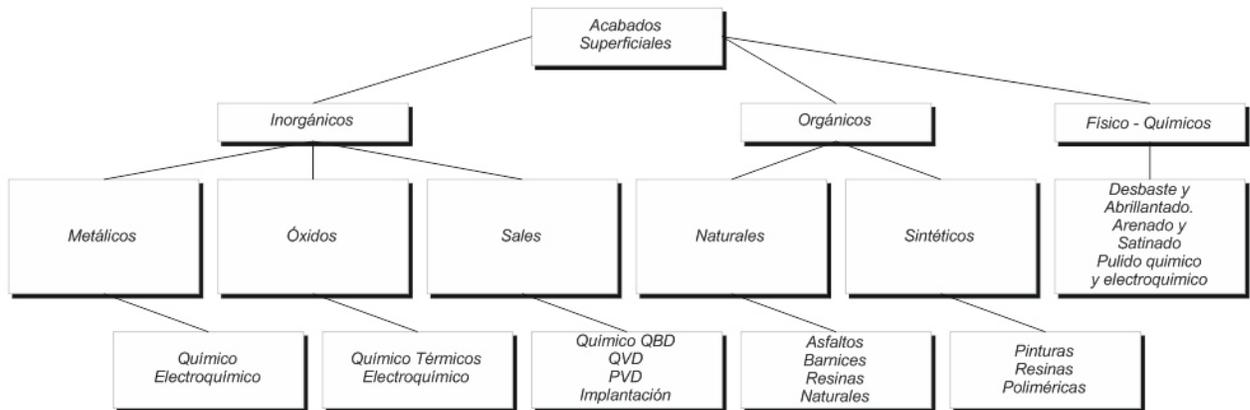


Figura 1.6. Clasificación de recubrimientos.

- a) Los recubrimientos inorgánicos proporcionan acabados tersos y duraderos, los más usados son el vidrio y los cerámicos.
- b) Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficies delgadas en materiales del sustrato. Un ejemplo de estos son los recubrimientos de pinturas.
- c) Los recubrimientos metálicos se aplican mediante capas finas que separen el ambiente corrosivo del metal, es decir que puedan servir como ánodos sacrificables que puedan ser corroídos en lugar del metal subyacente.

1.4.1 Fundamentos y técnicas de aplicación.

Después de manufacturar una parte, es necesario procesar su superficie para asegurar ciertas propiedades y características como:

- Mejorar la resistencia al desgaste, erosión y penetración.
- Controlar la fricción.
- Mejorar la resistencia a la corrosión y oxidación.

- Modificar texturas superficiales.

Para realizar este procesamiento se utilizan numerosas técnicas las cuales trabajan bajo diversos mecanismos como la deformación plástica de la superficie de la pieza de trabajo, reacciones químicas, medios térmicos, deposición, implantación y recubrimientos orgánicos y pinturas.

Estas se pueden englobar en las siguientes categorías:

- Tratamientos superficiales mecánicos.
- Deposición y revestimiento mecánico.
- Endurecimiento superficial y recubrimiento duro.
- Rociado térmico.
- Deposición de vapor
- Implantación de iones y recubrimiento por difusión.
- Tratamientos laser.
- Recubrimientos de conversión.

Dentro de las técnicas para mejorar mecánicamente las propiedades superficiales de los componentes manufacturados. Dentro de las más comunes podemos encontrar:

1.4.1 Granallado.

En el granallado, la superficie de la pieza de trabajo recibe impactos repetidos de una gran cantidad de granallas las cuales pueden ser de acero fundido, vidrio o cerámico, las cuales producen penetraciones traslapadas en ella. Esta acción causa deformación plástica de la superficie la cual genera esfuerzos residuales compresivos sobre la superficie, mejorando así la vida a la fatiga del componente al retardar el inicio de grietas por fatiga.

Otra variación de este proceso llamada, granallado con láser, funciona sometiendo la superficie de trabajo a impactos por pulsos de un láser de alta potencia, el cual logra el mismo efecto que el impacto de granallas.

Este mismo efecto puede ser logrado con un chorro de agua a presiones altas (400 Mapa), el cual en contacto con la superficie propicia la generación de esfuerzos residuales a compresión y el endurecimiento superficial.

1.4.2 Bruñido con rodillo.

Este proceso, también llamado laminado superficial, se logra trabajando la superficie del componente en frío con un rodillo duro y altamente pulido. Este proceso mejora el acabado superficial eliminando raspaduras, marcas de herramientas y picaduras e induce esfuerzos residuales superficiales a compresión.

1.5 Deposición y revestimiento mecánico.

1.5.1 Deposición mecánica.

En esta, partículas metálicas finas son compactadas sobre la superficie de la pieza con perlas de cerámicos que se impéleme por medios giratorios.

1.5.2 Revestimiento mecánico.

En este proceso, los metales se unen con una capa delgada de metal anticorrosivo mediante la aplicación de presión utilizando rodillos u otros medios. Una aplicación típica es el revestimiento metálico de aluminio, en el que una capa anticorrosiva de aleación de aluminio recubre un cuerpo de aleación de aluminio.

1.6 Endurecimiento superficial y recubrimiento duro.

1.6.1 Endurecimiento superficial.

Los principales métodos de endurecimiento superficial son carburación, carbonitruración, cianuración, nitruración, endurecimiento por flama y endurecimiento por inducción. Estos utilizan gas o calor para lograr una capa superficial endurecida. Esta capa induce esfuerzos residuales sobre la superficie los cuales mejoran la vida a la fatiga de los componentes y retrasan la iniciación de grietas por fatiga.

1.6.2 Recubrimientos duros.

En este proceso una punta de metal duro resistente al desgaste se deposita sobre la superficie de la pieza de trabajo por medio de algún método de soldadura. Con este recubrimiento duro se mejora la resistencia al desgaste de los materiales. Un beneficio de esta técnica es que las superficies de partes gastadas también se pueden endurecer para prolongar su uso.

1.7 Rociado térmico.

El rociado térmico es una serie de procesos importantes en los que recubrimientos de diversa matriz se aplican a superficies metálicas mediante una pistola de rociado con una corriente de flama de oxiacetileno, arco eléctrico o arco de plasma. Este recubrimiento es duro y resistente al desgaste con una estructura en capas del material depositado.

Uno de los problemas de esta técnica es que se puede llegar a tener hasta un 20% de porosidad debido al aire atrapado y a las partículas de óxido generadas por las altas temperaturas.

Este proceso puede ser de dos naturalezas, de combustión y/o eléctrico.

Una variación de este proceso, conocida como rociado en frío, se lleva a cabo a temperaturas inferiores donde las partículas a rociar no están fundidas. Para lograr el mismo efecto, el roció es angosto, de alta concentración de partículas y con una muy elevada velocidad de impacto.

El proceso de proyección térmica fue originalmente conocido como rociado por llama o metalización, inicialmente usado para reparar piezas desgastadas y aplicación de recubrimientos protectores. Un primer uso práctico de este proceso se hizo en Francia y en Alemania durante la primera guerra mundial, pero el desarrollo comercial se lleva a cabo en Inglaterra en los años 20. La figura 1.6 muestra el esquema de las primeras antorchas usadas para el proceso de rociado térmico [12-13].

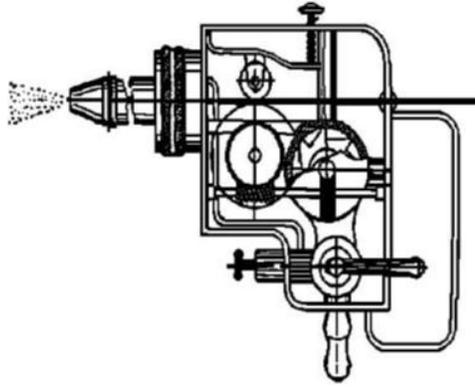


Figura 1.7. Sección transversal de la primera antorcha de rociado térmico.

1.8 Deposición de vapor.

La deposición de vapor es un proceso en el que la superficie de la pieza de trabajo (sustrato) se somete a reacciones químicas mediante gases que contienen compuestos químicos del material a depositar. El recubrimiento generado por este proceso es de micras de espesor, y en ocasiones, se consiguen multicapas micrométricas formadas de distintos elementos.

Este proceso es usado principalmente en herramientas de corte, brocas, rimas, fresas, punzones, matrices y superficies de desgaste.

Los dos principales métodos de deposición de vapor son: deposición física de vapor y deposición química de vapor.

1.8.1 Deposición física de vapor.

La deposición física en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés) es un proceso de recubrimiento termofísico en el que los materiales de revestimiento se vaporizan en una cámara de vacío que contiene gas reactivo y se depositan en la pieza a tratar. Existen varios métodos de PVD entre los que se incluyen la evaporación en arco y la dispersión por magnetrón, con los que se depositan una variedad de elementos o compuestos [14].

Estos procesos se realizan en cámaras de alto vacío y a temperaturas que van de 200 a 500°C. En estos procesos las partículas a depositar se transportan físicamente a la pieza de trabajo en lugar de hacerlo mediante reacciones químicas.

En la deposición de vacío, el metal se evapora a una temperatura alta y se deposita en el sustrato. En la deposición de arco, el material de recubrimiento (cátodo) se evapora mediante varios evaporadores de arco utilizando arcos eléctricos altamente localizados.

Los arcos producen un plasma altamente reactivo, el cual está formado por vapor ionizado de material del recubrimiento. Este vapor se condensa en el sustrato, el cual actúa como ánodo, y lo recubre.

En la pulverización catódica, un campo eléctrico ioniza un gas inerte, estos iones positivos bombardean el material del recubrimiento y producen chisporroteo de sus átomos. Estos se condensan después sobre la pieza de trabajo, la cual es calentada para mejorar la unión.

La deposición iónica es un término genérico que describe diversos procesos combinados de chisporroteo y evaporación al vacío. Este funciona por medio de un campo eléctrico que genera un plasma.



Figura 1.8. Fases de integración de una capa de recubrimiento PVD.

La evolución constante de la industria aeronáutica exige mejoras en las características de los componentes estructurales y funcionales de las aeronaves en base a las investigaciones científicas realizadas sobre nuevos materiales. Desde los años 50's se han aplicado recubrimientos como método de protección de las superficies que no tienen suficiente resistencia intrínseca a la corrosión a altas temperaturas **14**. Inicialmente, fueron recubrimientos de difusión de aluminio sobre superaleaciones a base de Ni por la técnica de cementación por empaquetamiento **16**. Tales caracterizaciones demostraron un mejor comportamiento frente a los sustratos ante agentes corrosivos. Subsecuentemente, nuevas formas de deposición como por pulverización de plasma y deposición en fase vapor para aplicaciones de calor excesivo como barreras térmicas en las turbinas de gas de las aeronaves fueron usadas **17**.

DENOMINACION	TIPO	COLOR	DUREZ HV	COEF. DE FRICCION	ESPESOR DE CAPA	Tº DE OXIDACION	PRINCIPALES APLICACIONES
Nitruro de titanio	TiN	Amarillo	2.300 2.500	0,55	2-6 Micras	500 °C	Mecanizado por arranque de viruta, punzonado, estampación en frío, plegado, embutición, extrusión, inyección de plástico, implantes e instrumentos quirúrgicos.
Carbonitruro de Titanio	TiCN	Gris Azulado	3.000 3.400	0,40	1-4 Micras	400 °C	Mecanizado por arranque de virutas de materiales de baja mecanibilidad, mecanizado para molde y fundición, punzonado.
Aluminio Nitruro de Titanio	AlTiN	Violeta Gris	4.000 4.500	0,4	3-6 Micras	800 °C	Mecanizado por arranque de viruta de materiales de baja mecanibilidad, mecanizado de materiales templados, aceros inoxidable, fundiciones y aleaciones de titanio, mecanizado en seco o con lubricación restringida, mecanizado de alta velocidad, en forja y estampación en caliente.
Aluminio Nitruro de Titanio PREMIER	AlTiN	Violeta Gris	3.300	0,25	3-6 Micras	900 °C	
Aluminio Nitruro de Titanio	TiAlN	Violeta Gris	3.300	0,30 - 0,35	3-6 Micras	900 °C	
Aluminio Nitruro de Titanio PLUS	TiAlN	Violeta Gris	3.300	0,25	3-6 Micras	900 °C	
Nitruro de Cromo	CrN	Gris	2.000 2.400	0,5	Hasta 20 Micras	700 °C	Mecanizado de plásticos con carga mineral, mecanizado de aluminio, embutición, plegado de chapa gruesa, inyección de caucho y plástico, sobre piezas de desgaste. Permite aplicar capas gruesas.
PG-CUT	TiAlCN	Burdeos	2.800	0,25	3-6 Micras	800 °C	
Nalcro	AlCrN	Negro	3.200	0,30-0,35	2-6 Micras	1100 °C	

Figura 1.9. Algunos Tipos de recubrimientos de PVD.

La técnica con la que se va llevar a cabo la deposición es PVD. Esta técnica presenta ventajas entre las que se encuentran una alta velocidad de deposición, propiedades mejoradas de las películas y la posibilidad de replicado para su uso a escala industrial. El recubrimiento mediante PVD en un ambiente de hidrógeno permitirá que una vez que los iones sean extraídos del target y dirigidos hacia el sustrato, estos puedan formar enlaces con los átomos de hidrógeno para lograr una fijación más permanente entre la película y el sustrato, lo que a la vez reducirá el nivel de estrés en la pieza. Se buscará entonces optimizar la resistencia a la corrosión del sensor de temperatura de frenos de un tren de aterrizaje fabricado en Inconel 718 de una aeronave Embraer 145.

1.8.2 Deposición química de vapor.

La deposición química de vapor, o CVD, es un proceso termoquímico en el cual el sustrato se coloca en una charola de granito y se calienta a altas temperaturas a presión atmosférica en una atmósfera inerte. Des pues de esto, un vapor, hidrogeno y nitrógeno son introducidos a la cámara, y las reacciones químicas creadas por estos componentes generaran un recubrimiento en el sustrato.

Por lo general los recubrimientos logrados por esta técnica son más gruesos que los obtenidos por PVD. Otra desventaja de este proceso es que el proceso es largo ya que consiste en 3 horas de calentamiento, 4 horas de recubrimiento y de 6 a 8 horas de enfriamiento a temperatura ambiente [18].

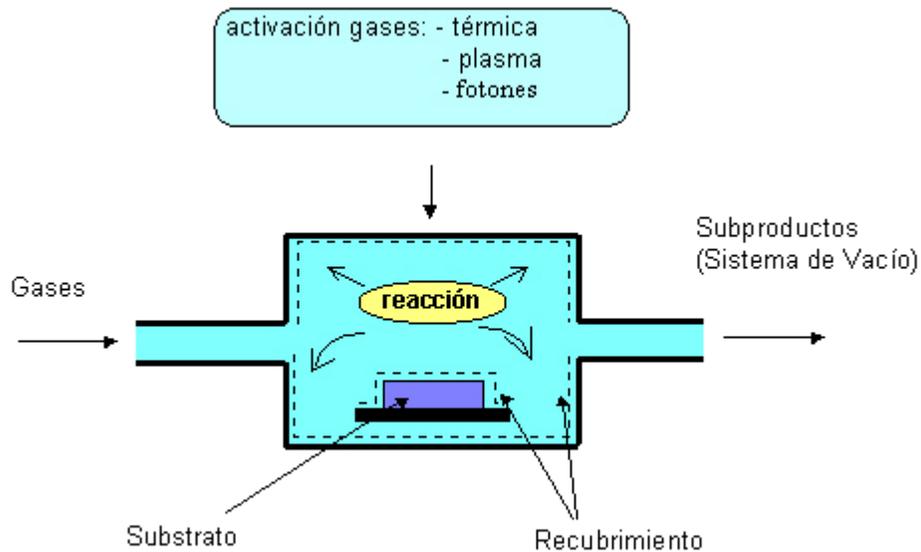


Figura 1.10. Técnica de CVD.

1.9 Implantación de iones y recubrimiento por difusión.

En la implantación de iones, los iones se aceleran en vacío de manera que penetran el sustrato de una profundidad de unas cuantas micras. Esto modifica las propiedades superficiales aumentando la dureza superficial y mejorando la resistencia a la fricción, al desgaste y a la corrosión. Este proceso se puede controlar de manera precisa.

El recubrimiento por difusión es un proceso en el cual un elemento de aleación se difunde en la superficie del sustrato, alterando sus propiedades superficiales.

1.10 Recubrimientos de conversión.

Este es el proceso de producción de un recubrimiento que se forma sobre superficies metálicas como resultado de reacciones químicas o electroquímicas. Para producir estos recubrimientos se hace uso de fosfatos, cromatos y oxalatos cuya función es la de proteger contra la corrosión, principalmente. Los dos métodos más comunes de recubrimiento son la inmersión y el rociado [19].

1.10.1 Anodizado

El anodizado es un proceso de oxidación anódica en el que las superficies de la pieza de trabajo se convierten en una capa dura y porosa de óxido que proporciona resistencia a la corrosión. Esta pieza es el ánodo en una celda electrolítica inmersa en un baño de ácido que produce una adsorción de oxígeno del baño. En la industria aeronáutica el proceso de anodizado es muy utilizado en la fabricación de aviones principalmente en el fuselaje donde el aluminio se le realiza un recubrimiento por conversión, se pueden obtener espesores desde las $5\mu\text{m}$ hasta las $20\mu\text{m}$ dependiendo la aplicación [20].

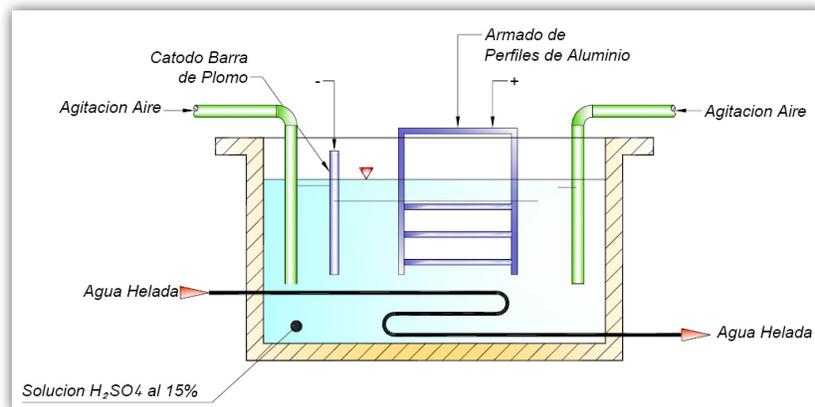


Figura 1.11. Tratamiento de anodizado para Aluminio.

1.10.2 Cromado

El cromo es un material que permite ser aplicado a metales y polímeros mediante la galvanoplastia electrolítica, dando al objeto una fina capa con el objeto de mejorar propiedades como: la resistencia a la corrosión, desgaste, rugosidad más fina, incremento su dureza superficial y un aspecto decorativo.

1.11 Técnicas de evaluación de recubrimientos.

1.11.1 Pruebas de corrosión.

La corrosión es la reacción de un material (metálico, polímero, cerámico), con el medio ambiente que le rodea, con el consiguiente consumo de material o la disolución en el propio material de un componente del medio. Los procesos exclusivamente físicos o mecánicos, como evaporación, abrasión o fractura mecánica, no se consideran incluidos en el término corrosión.

Es bien conocido que la inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión son de naturaleza electroquímica, con un proceso parcial anódico, de oxidación metálica, y otro catódico, de reducción, que equilibra eléctricamente el anterior [21].

Para el estudio y control de la corrosión metálica se han propuesto distintos métodos electroquímicos. La mayor parte de ellos se basan en imponer al sistema en estudio, desde el exterior, una pequeña excitación eléctrica y analizar la respuesta.

1.11.2. Medición del Potencial de Electrodo

El potencial de electrodo de un metal en presencia de un electrolito es el potencial de aquel con respecto a un electrodo de referencia. Como es sabido, el potencial del electrodo de referencia debe ser lo más estable posible, y no experimentar variaciones importantes con la temperatura, ni polarizarse sensiblemente con el paso de corrientes débiles. Debe tener, además, una pequeña resistencia interna y sus propiedades no deben cambiar con el tiempo. Potencial de corrosión, E_{corr} , es el potencial de electrodo que espontáneamente adquiere un metal en un medio determinado.

La corriente galvánica ocasionada por dos metales distintos sumergidos en un electrolito se puede medir mediante la utilización de un amperímetro de resistencia cero. El fundamento consiste en medir la caída de potencial entre dos materiales en los cuales hay un paso de corriente, e imponer una corriente igual y opuesta a aquella de tal forma que anule la caída de potencial.

En corrosión, la termodinámica de reacciones en equilibrio permite determinar si el proceso de corrosión se llevará a cabo. Sin embargo, la termodinámica nunca dará ninguna idea acerca de la velocidad de la reacción, por lo que se requiere introducir factores cinéticos, que predicen la velocidad a la cual el metal se va a corroer, con esto se busca que la cinética diga qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, esto contempla cuando un sistema se encuentra desplazado de una situación de equilibrio [22].

Técnicas electroquímicas que suministran información acerca de la cinética de corrosión son las curvas de polarización, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica, basadas en la teoría de *Stern-Geary* de cinética de corrosión. De estas técnicas las últimas dos son las más empleadas en la actualidad.

1.11.3 Curvas de Polarización

Cuando se hace actuar a un metal como electrodo de trabajo en una célula electroquímica, el potencial del mismo cambia con el tiempo, en función del propio sistema metal-medio y de la polarización que se aplica externamente, es el llamado procedimiento potenciostático. En el procedimiento galvánico lo que se mantiene constante es la densidad de corriente aplicada. Las gráficas que relacionan el cambio de potencial con la densidad de corriente en cada instante, se denominan curvas de polarización.

Las curvas de polarización resultan ser una importante herramienta en corrosión debido a que se puede obtener información valiosa acerca de los procesos que ocurren, y además se puede obtener la velocidad de corrosión (ver figura 1.11).

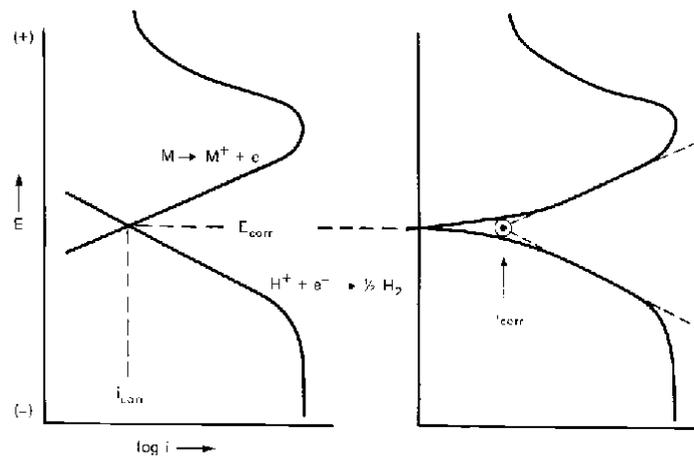


Figura 1.12. Curva de Polarización.

1.11.4 Resistencia a la Polarización Lineal

Esta técnica se utiliza para medir la Resistencia de Polarización (R_p), que se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión está relacionada directamente con la R_p y se puede calcular de ella. Además, esta técnica se encuentra fundamentada en la ecuación de Butler-Volmer. En esta ocasión la contribución anódica y catódica tiene simultáneamente importancia, no como en el caso de extrapolación Tafel en que una de las contribuciones se podía despreciar, dado que esta técnica opera a bajos sobrepotenciales [23].

En un experimento de Resistencia de Polarización, se obtienen los datos variando un rango de ± 20 mV alrededor del E_{corr} . Un barrido típico inicia a -20 mV vs. E_{corr} y termina a $+20$ mV vs. E_{corr} . La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/seg. Se gráfica el potencial aplicado vs. la corriente medida.

La aplicación más útil de la medición de R_p está en el cálculo de la velocidad de corrosión. La R_p se determina calculando la pendiente de la región lineal de la curva, figura 1.12. Se puede observar que la pendiente tiene unidades de resistencia, por ello el nombre de Resistencia de polarización.

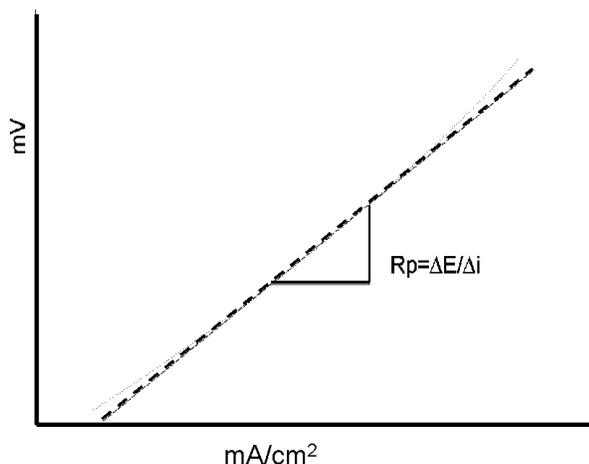


Figura 1.13. Gráfica típica de la resistencia de polarización.

1.11.5 Ruido Electroquímico

Ruido electroquímico se le denomina a las fluctuaciones aleatorias del potencial o de la corriente de un material sujeto a corrosión. Con este método no se altera el estado del sistema en estudio, ya que no se aplica ninguna perturbación externa para realizar las mediciones.

El concepto de ruido electroquímico es un comportamiento inversamente proporcional al intervalo de frecuencia, a menor frecuencia mayor amplitud. Uruchurtu Ch. en 1984 [24] menciona que "el ruido electroquímico parece reflejar la suma individual de los eventos aleatorios, y el valor cuadrado medio (raíz cuadrática r.m.s.) de amplitud de estos eventos o desviación estándar se ha visto que provee la *huella dactilar* de la cantidad de metal disuelto, dependiendo de la combinación metal-medio ambiente".

La señal de ruido es de baja frecuencia y se requiere de instrumentación digital muy sensible para registrar correctamente la información obtenida. El intervalo de muestreo debe seleccionarse con mucho cuidado, ya que pueden presentarse dos fenómenos: muestreo rápido, que origina resultados erróneos a bajas frecuencias; y muestreo lento, que origina que las componentes de alta frecuencia no se resuelvan en el dominio de la frecuencia [25].

La *frecuencia de Nyquist* es el límite de alta frecuencia que se obtiene en el espectro, cuya ecuación está dada por:

$$f_{\text{máx}} = 1 / 2Dt$$

Donde:

Dt = intervalo de muestreo

La resolución en baja frecuencia está dada por:

$$f_{\text{mín}} = 1 / N Dt$$

Donde:

N = número de muestras

Generalmente se hace un análisis espectral del ruido electroquímico que provee información adicional cualitativa acerca del proceso de corrosión, y con ello se determina un número posible de factores que describen el comportamiento del sistema. Para analizar el espectro se utilizan dos métodos: se gráfica el logaritmo de la amplitud de la densidad espectral vs. el logaritmo de la frecuencia utilizando *la transformada rápida de Fourier (FFT)*, y *el método de máxima entropía (MEM)* que maximiza la información obtenida y no supone los registros de tiempo como periódicos [26-27].

Las fluctuaciones del potencial se explican en términos de un sistema en proceso de corrosión. En un material pasivo el potencial se mantiene constante (ver figura 1.13) cualquier inicio de corrosión localizada ocasionará variaciones intermitentes del potencial, caída lineal seguida de una recuperación exponencial, (ver figura 1.14) Conforme el medio sea más agresivo y el sistema entre en un proceso de corrosión localizada, los *transitorios* serán más frecuentes (ver figura 1.15).

La técnica de ruido electroquímico es sensible a las fluctuaciones de potencial causadas por fenómenos de repasivación-depasivación y es ideal para una evaluación rápida de la susceptibilidad de un material a la corrosión por picaduras antes de que aparezca el primer indicio de que se esté formando alguna [28].

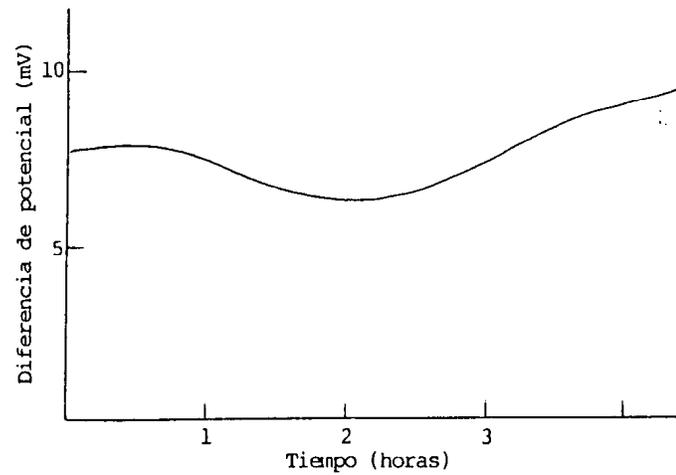


Figura 1.14. Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado.

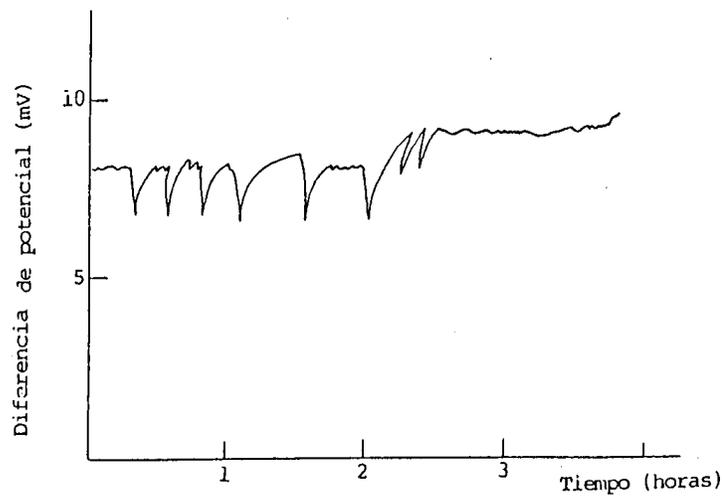


Figura 1.15. Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado.

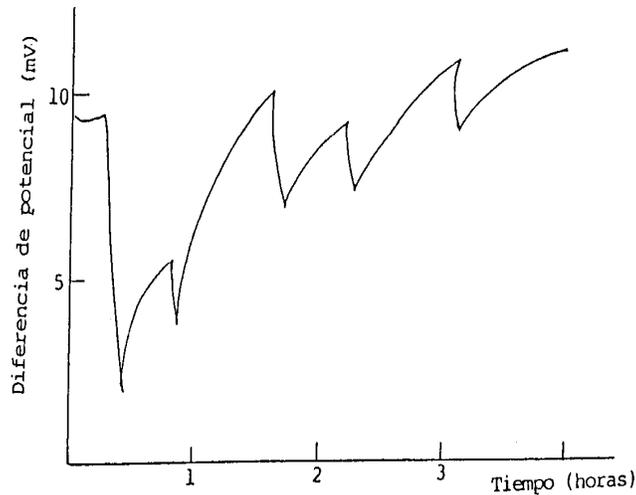


Figura 1.16. Fluctuaciones del potencial de un sistema en corrosión severa.

Hladky y colaboradores publicaron en 1982 [29] los resultados de las mejoras realizadas en la técnica de medición e interpretación de datos.

1.11.6 Pruebas en Cámara salina.

Para obtener información del comportamiento a corrosión en largos periodos, Las pruebas aceleradas se llevan a cabo. En estas pruebas se simulan atmosferas corrosivas, que se usan para producir tipos de corrosión que se dan al exponer las aleaciones a los distintos tipos de atmósferas en su uso normal.

Esta prueba se ha usado desde hace tiempo para determinar la corrosividad de los metales y el grado de protección otorgado por los recubrimientos. Estas pruebas se usan para evaluar los recubrimientos en uniformidad, espesor y grado de porosidad.

Los ensayos con Atmosferas Húmedas, son especiales para simular condiciones en regiones tropicales por medio de condensación de agua, debido a cambios ostensibles de temperatura, y así estudiar efectos de agentes corrosivos que secos son inofensivos al metal. Entre los de este tipo se encuentran los ensayos de niebla salina.

Las pruebas aceleradas de corrosión se rigen sobre normatividad internacional ya sea ISO 9227 o ASTM B-117.

Capítulo 2: Metodología Experimental

A continuación, se describe la metodología experimental empleada en la realización del proyecto, detallando los equipos utilizados, así como los parámetros bajo los cuales se llevaron a cabo.

2.1 Materiales.

Los materiales empleados fueron un total de 9 muestras de una superaleación de inconel 718 en forma de placa con medidas de 100x100x5 mm. (Figura 2.1), a las cuales se les aplicó un recubrimiento por Deposición Física en Fase Vapor (PVD, Physical vapor deposition) compuesto por dos capas de diferente composición cada una. La tabla 2.1 muestra las diferentes combinaciones de recubrimientos aplicadas en las placas.

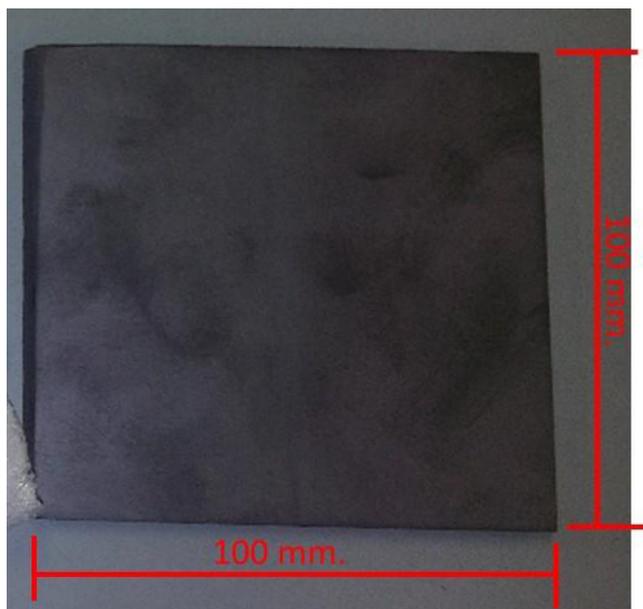


Figura 2.1. Placa entregada con recubrimiento PVD.

Tabla 2.1. Composiciones químicas de las capas del recubrimiento

Muestras	Capa	Composición
1	a	Cr
	b	TiAl(50/50)+Ti
2	a	TiAl(50/50)+TiSi(85/15)
	b	TiAl(50/50)+Ti
3	a	AlCr(70/30)+TiSi(70/30)
	b	TiAl(50/50)+Ti
4	a	Ti+Cr
	b	TiAl(50/50)+Ti
5	a	AlCr(70/30)+TiSi(85/15)
	b	TiAl(50/50)+Ti
6	a	TiSi(85/15)+Cr
	b	TiAl(50/50)+Ti
7	a	Ti
	b	TiAl(50/50)+Ti
8	a	TiSi(85/15)+AlCrSiW
	b	TiAl(50/50)+Ti
9	a	AlCr(70/30)+Cr
	b	TiAl(50/50)+Ti

La capa “a” se refiere a la capa que se encuentra en contacto con el sustrato, mientras que la capa “b” es la que se encuentra en contacto con el exterior.

La capa “b” contiene la misma composición en los 9 casos, esto debido a que es uno de los recubrimientos más usados comercialmente y se busca obtener una combinación que pueda ser usado para la industria aeronáutica.

A cada placa se le realizaron cortes para obtener los especímenes empleados en los diversos estudios. La Figura 2 muestra los cortes hechos en cada placa y el experimento realizados en ellos.

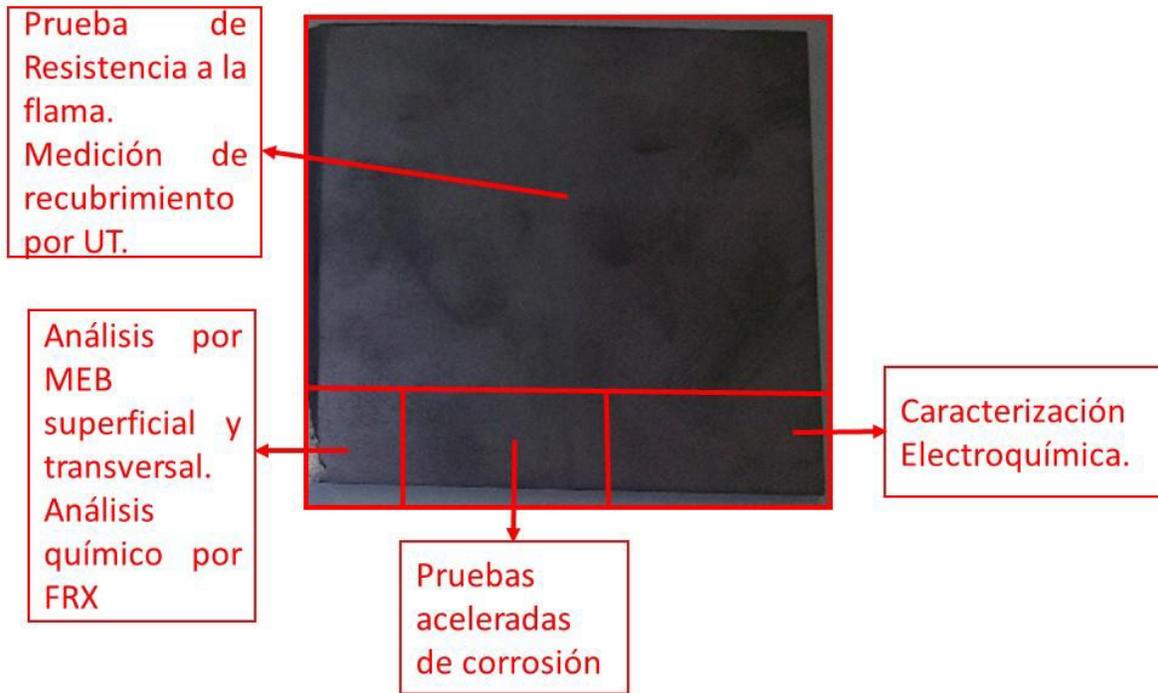
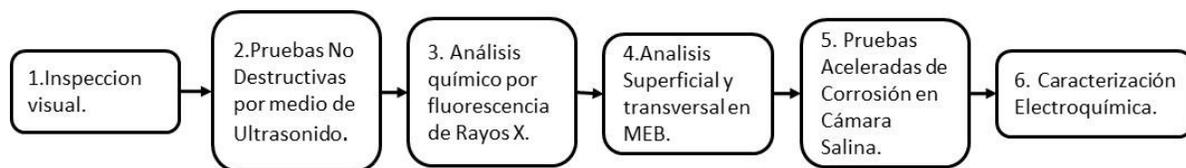


Figura 2.2. Placa seccionada y prueba realizada en cada sección.

2.2 Metodología

Las pruebas realizadas en este estudio fueron llevadas a cabo como se muestran en el siguiente diagrama:



Los parámetros y equipos que se utilizaron para cada prueba se muestran a continuación:

2.3 Inspección Visual.

Se realizó una inspección visual sobre las muestras para observar su estado a nivel macroscópico. Se tomaron fotos en un estereoscopio Zeiss Discovery V12 (Figura 2.3) a 10x y 20x.



Figura 2.3. Estereoscopio Zeiss Discovery V12

2.4 Pruebas No Destructivas por medio de Ultrasonido.

Las mediciones de espesores se obtuvieron mediante el promedio de 10 mediciones en diferentes puntos de la muestra, haciendo uso de la Prueba No Destructiva (PND) del Ultrasonido (UT). El principio utilizado por esta técnica es el reflejo de pared posterior, el cual mide el tiempo en el cual la onda ultrasónica tarda en llegar a la interface sustrato-recubrimiento y lo traduce en un valor de distancia.

El equipo utilizado para esta prueba fue un medidor de espesores por ultrasonido Elcometer (Figura 2.4) y fue calibrado usando una galga de calibración de 24.9 μm .



Figura 2.4. Equipo Elcometer para medición de espesores.

2.5 Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X.

Se realizó el análisis químico por medio de fluorescencia de rayos X, mediante el cual se obtuvo un porcentaje cuantitativo de los elementos presentes en las 9 muestras. Se tomaron 3 lecturas en cada muestra y después se promediaron. El equipo utilizado fue un Olympus Delta X (Figura 2.5) y el patrón de calibración fue un estándar de acero inoxidable 316.



Figura 2.5. Equipo de fluorescencia de rayos x.

2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía (ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.) [30], para observar la superficie de las muestras, así como la sección transversal.

Se realizó un análisis haciendo uso de la técnica de Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) para obtener un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en las zonas escaneadas.

En estas imágenes se realizaron mediciones del espesor de cada una de las capas presentes en los recubrimientos.

Se tomaron micrografías a 2000X y 5000X para el análisis superficial; y a 3000X y 5000X en sección transversal. El equipo utilizado fue un MEB marca Jeol modelo JSM 6510LV (Figura 6)



Figura 2.6. Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM 6510LV.

2.7 Pruebas Aceleradas de Corrosión en Cámara Salina.

Se expusieron las 9 muestras con distintos recubrimientos y 1 sin recubrimiento en cámara de niebla salina con solución de Cloruro de Sodio al 5 % para observar el proceso de corrosión. Los tiempos a los cuales se monitorearon las muestras fueron de 24, 48, 96 y 168 horas de exposición.

Esta prueba se realizó de acuerdo a lo estipulado en la norma ASTM B 117-07a. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus [31]. Cada muestra se preparó colocando cinta sobre los cantos para evitar escurrimientos, dejando descubierta la cara que será expuesta a la atmosfera corrosiva como indica la Figura 2.7.

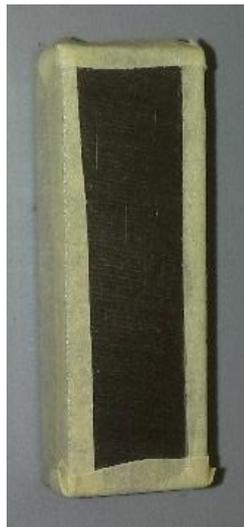


Figura 2.7. Muestra preparada para exposición en cámara salina.

Se colocaron dos muestras de cada tipo de recubrimiento a 45 grados con respecto a la base de la cámara.

Las muestras fueron colocadas como se muestra en la Figura 2.8, siendo la muestra identificada como M0, el material base de superaleación inconel 718.

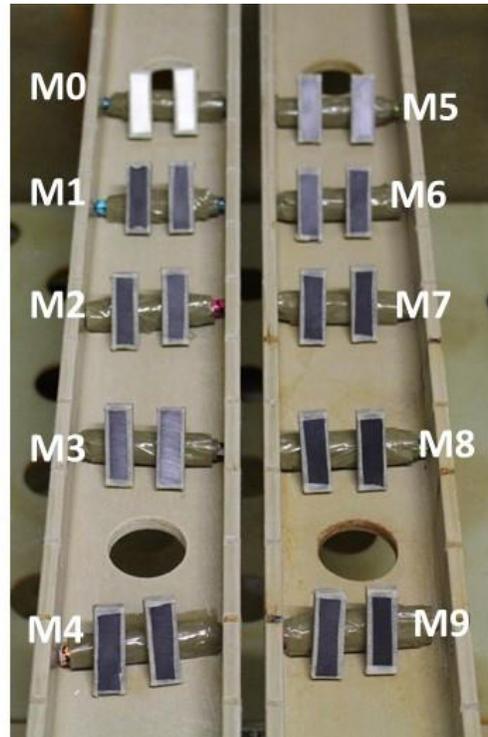


Figura 2.8. Distribución de muestras en la Cámara Salina.

2.8 Caracterización electroquímica.

Se registraron los potenciales a circuito abierto (OCP, Open Circuit Potential) al inicio de cada prueba. Se realizaron pruebas electroquímicas para la determinación de la velocidad y mecanismo de corrosión.

Las técnicas empleadas fueron Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) para determinar la velocidad con la cual el material es corroído (ASTM G5 “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements”)[32] y Curvas de Polarización Cíclica con la cual se obtienen el mecanismo por medio del cual se lleva a cabo la corrosión (ASTM G59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements) [33].

Estas pruebas se realizaron en 3 diferentes medios, los cuales son: agua destilada, cloruro de sodio (NaCl) al 3.5 % y ácido sulfúrico al 2%.

El equipo empleado fue un Potenciostato de la marca Gill ACM Instrument y una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se emplearon las muestras con recubrimiento, el electrodo de referencia fue de calomel saturado y como electrodo auxiliar una rejilla de platino. El arreglo experimental se muestra en la Figura 2.9.

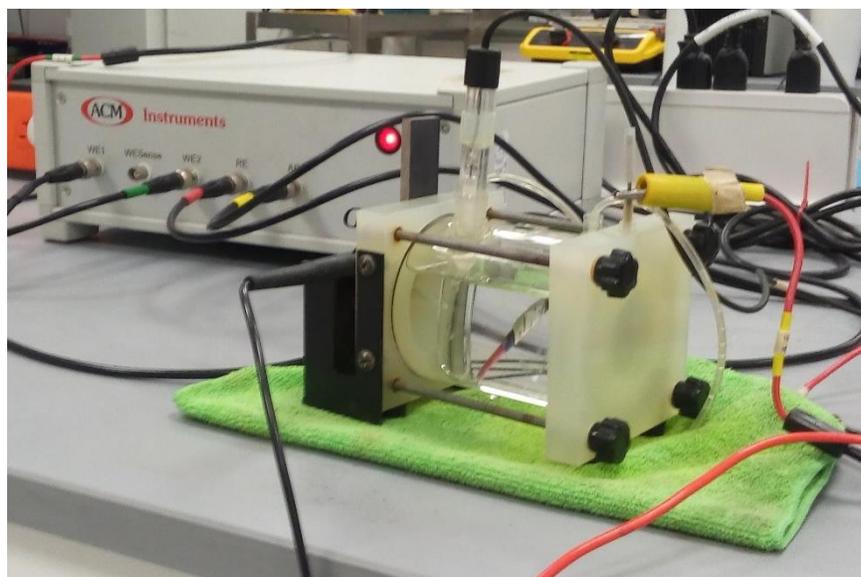


Figura 2.9. Arreglo experimental de pruebas para caracterización electroquímica.

Los parámetros empleados en las técnicas electroquímicas fueron para la RPL un barrido de potencial de ± 20 mV a partir del OCP con una velocidad de barrido de 10 mV/min. Las curvas de polarización cíclica, se realizaron con un barrido de potencial de ± 800 mV a partir del OCP con una velocidad de barrido de 60 mV/min [34-35].

Capítulo 3. Resultados y Análisis.

Los resultados mostrados a continuación se encuentran organizados de acuerdo a la experimentación, mostrándose de la siguiente manera:

- Pruebas No destructivas por medio de Ultrasonido.
- Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X.
- Análisis superficial y transversal por MEB.
- Pruebas aceleradas de corrosión en cámara salina.
- Caracterización electroquímica.

3.1 Medición espesores por ultrasonido

Se realizó un muestreo de 10 puntos del área de la placa. La medición se llevó a cabo colocando un transductor en contacto con la placa y registrando los datos mostrados en la pantalla del dispositivo (Figura 3.1).



Figura 3.1. Medición del espesor por medio de UT.

Los resultados obtenidos mediante este análisis se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Medición de recubrimiento por medio de Ultrasonido.

Medición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9
1	7.4	5.6	6.5	1.8	4	5.3	5.1	2.8	5.3
2	7.5	4.2	7.6	2.2	4	6.2	5.7	1.7	4.7
3	8.3	4.8	2.3	1.1	5.6	8.3	6.8	3.3	4.8
4	6.2	3.9	7.8	2.5	2.9	7	5.8	1	4
5	7.1	4.7	2.8	1.8	2.3	9.1	7.4	2.4	4.1
6	5.9	3.8	7.9	2	2.2	7.3	7.1	0.9	4.4
7	6.8	5.3	5.3	2.5	4.7	6.4	6.4	0.8	2.4
8	5.3	4.7	9.1	0.5	2.7	5.5	6.1	3.3	3.9
9	6.2	5.9	6.5	0.7	3.1	6.8	5.7	3.2	5
10	6.4	5.1	7.1	2	1.1	5.9	6.3	4.2	3.9
Promedio	6.71	4.8	6.29	1.71	3.26	6.78	6.24	2.36	4.25

La medición del recubrimiento es muy variable en cada una de las muestras, fluctuando entre los 9.10 y 0.80 μm , para la mayor y menor capa total de recubrimiento respectivamente. Los valores esperados en este tipo de recubrimiento son de 6 μm , por lo que la muestra 1, 3, 6 y 7 si cumplen con este valor.

3.2 Análisis químico por medio de FRX.

Por medio de un analizador por fluorescencia de rayos X, se obtuvo la composición de elementos químicos en porcentajes de peso presentes en cada muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Los 4 elementos principales son Al, Ti, Cr y Ni. Los primeros dos, corresponden a los elementos que componen los 3 tipos de capa “a” de los recubrimientos y que forman parte en su totalidad de la capa “b”.

Por otro lado, el Cr y el Ni se encuentran en gran cantidad debido a que son la base del material base, y el haz de fluorescencia de rayos X, penetra hasta él. Es importante mencionar que las muestras contienen un porcentaje considerable de Fe (6.43-9.24 %), y es el quinto elemento con mayor porcentaje en las muestras.

Tabla 3.2. Composición química de las muestras obtenidas por Fluorescencia de Rayos X.

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9
Al	28.83	28.42	28.66	25.84	29.24	26.41	24.88	27.98	29.33
Cr	26.77	27.4	16.9	18.26	13.01	18.66	4.91	11.37	26.09
Ni	17.61	22.03	23.61	21.47	22.17	20.61	16.4	26.08	19.48
Ti	15.99	8.82	17.5	23.17	20.47	21.06	42.73	18.19	12.62
Fe	6.43	8.25	9.24	7.61	8.92	7.82	6.17	10.58	7.16
Nb	2.39	2.47	2.61	2.4	2.46	2.44	2.17	2.57	2.55
Mo	1.31	1.34	1.42	1.3	1.34	1.32	1.18	1.4	1.38
Co	0.35	0.17	0.35	0.34	0.32	0.35	0.32	0.32	0.36
Cu	0.26	0.35	0.24	0.29	0.26	0.27	0.26	0.24	0.29
Mn	0.3	0.32	0.32	0.31	0.29	0.31	0.29	0.3	0.16
Si	0.03	0.27	0.44	0.05	0.14	0.19	0.05	0.22	0.06
Mg	0.61	0.18	0.39	0.67	1.13	0.39	0.6	0.36	--

3.2 Análisis Superficial y transversal por MEB.

3.2.1 Análisis Superficial

En las figuras 3.2 a 3.10 correspondientes a las 9 muestras con recubrimiento de PVD presentan una morfología similar con partículas esféricas y aglomerados, la cual pertenece al recubrimiento de la capa “b” superficial con composición química de Al-Ti (50/50)+Ti y que mediante el análisis de EDS en todas las muestras son identificados estos elementos de Ti y Al.

De igual forma, se encuentran pequeñas porosidades y discontinuidades a lo largo de la superficie de las muestras.

El análisis químico en estas discontinuidades muestra una combinación entre los elementos presentes en la capa “b” y capa “a”.

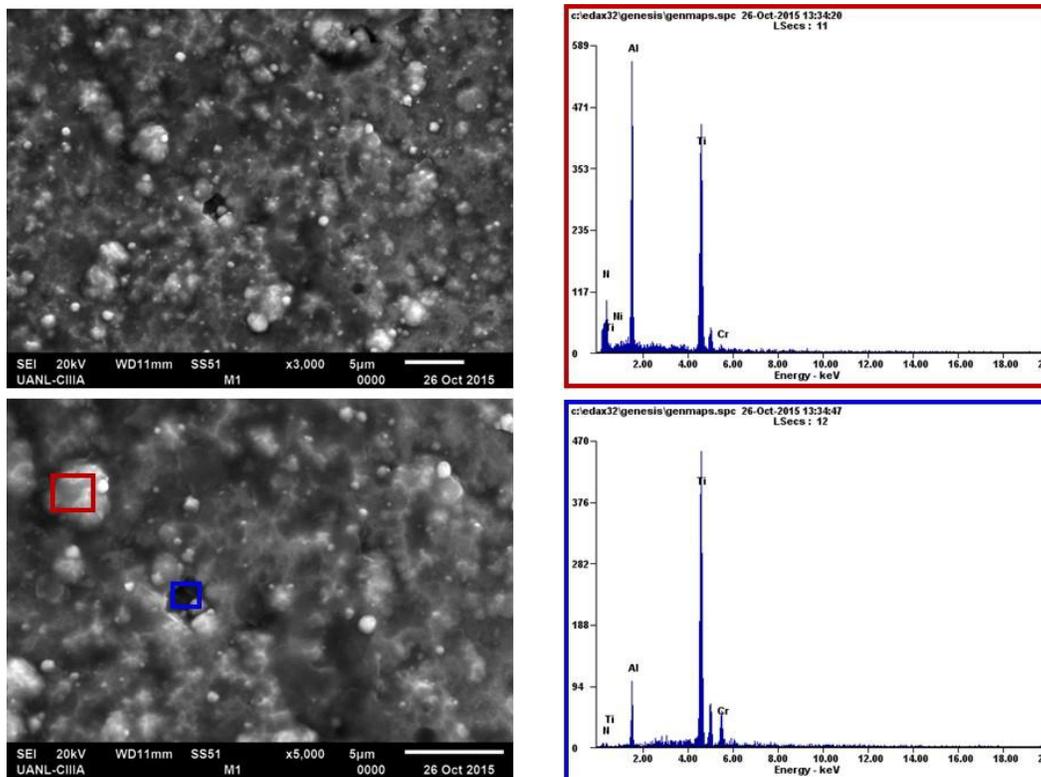


Figura 3.2. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 1 y sus EDS.

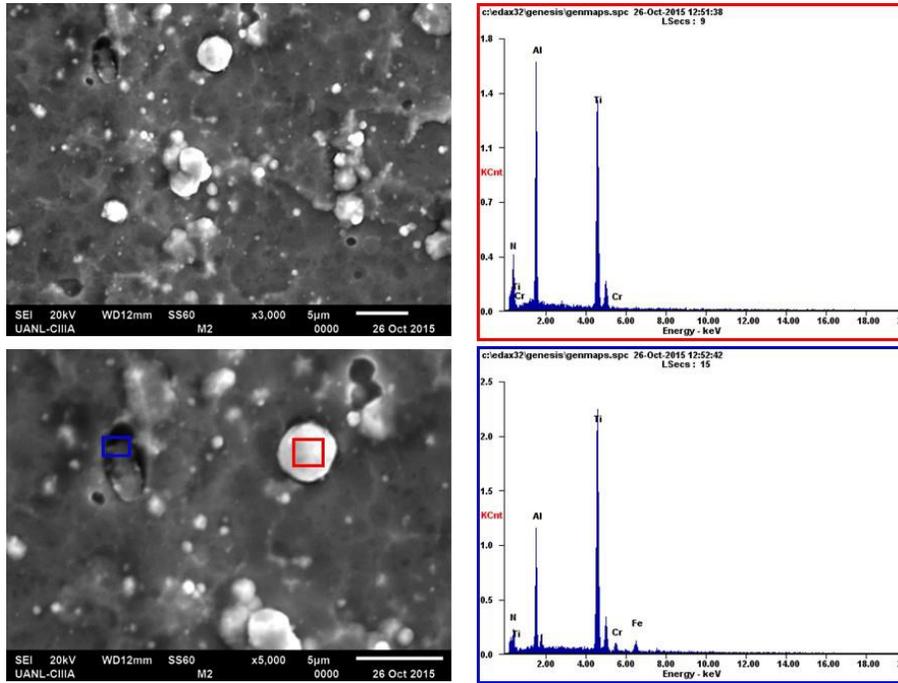


Figura 3.3. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 2 y sus EDS.

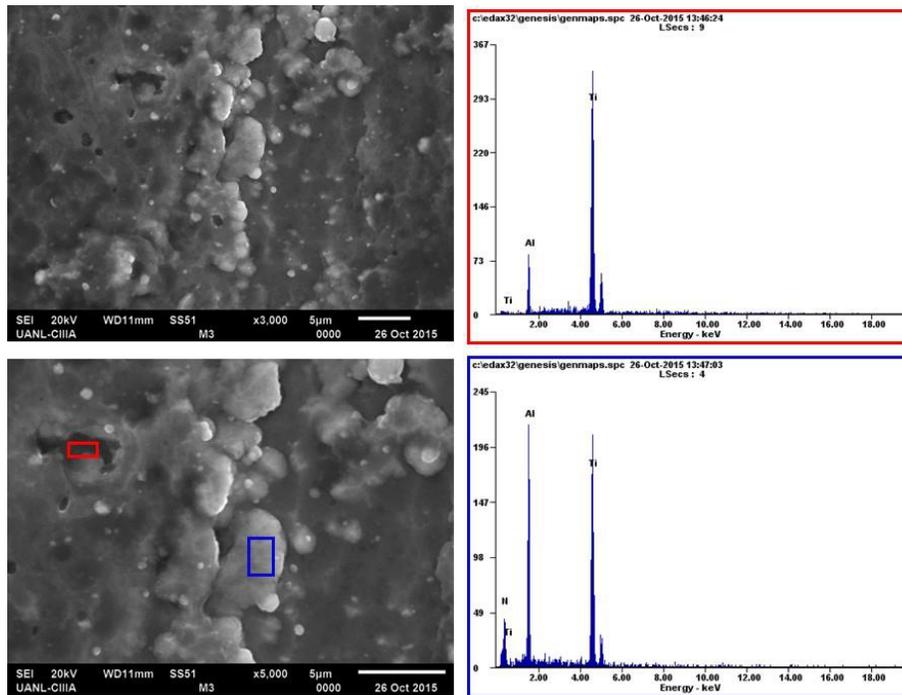


Figura 3.4. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 3 y sus EDS.

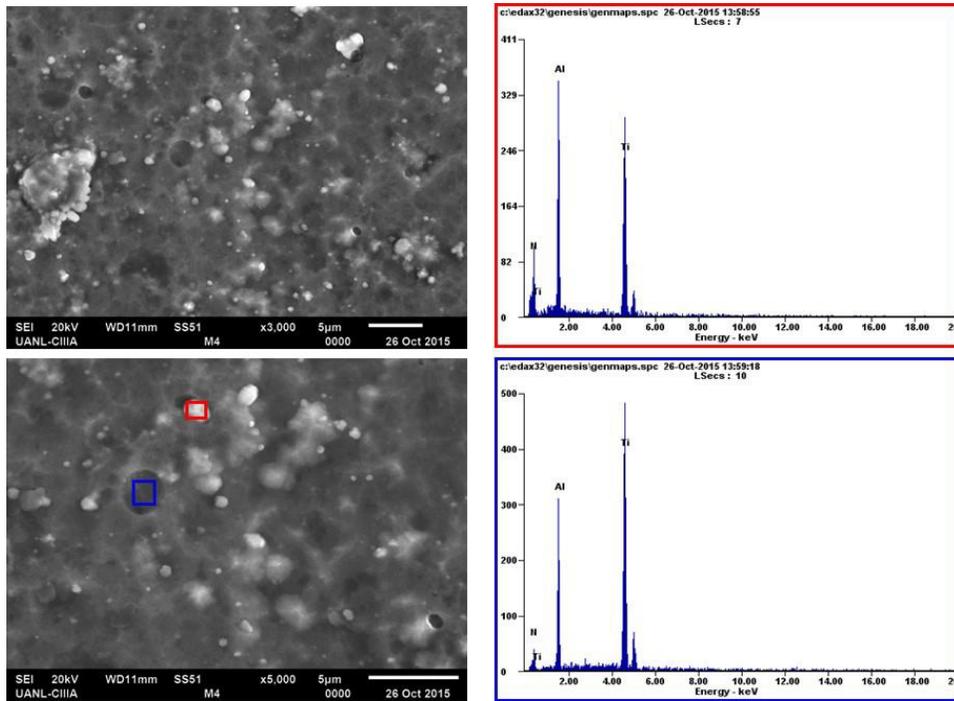


Figura 3.5. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 4 y sus EDS.

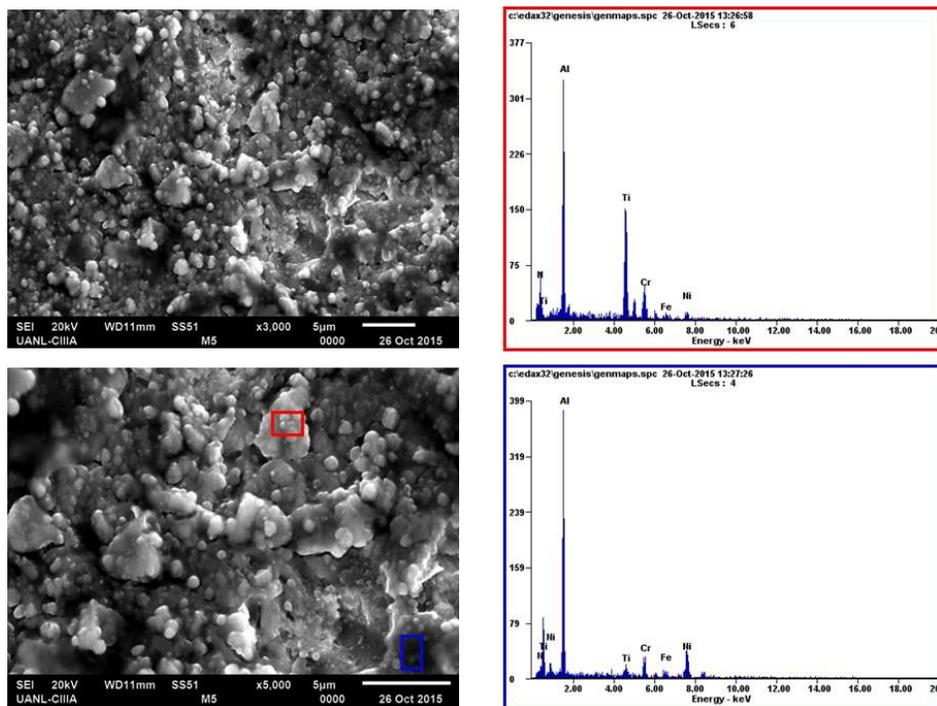


Figura 3.6. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 5 y sus EDS.

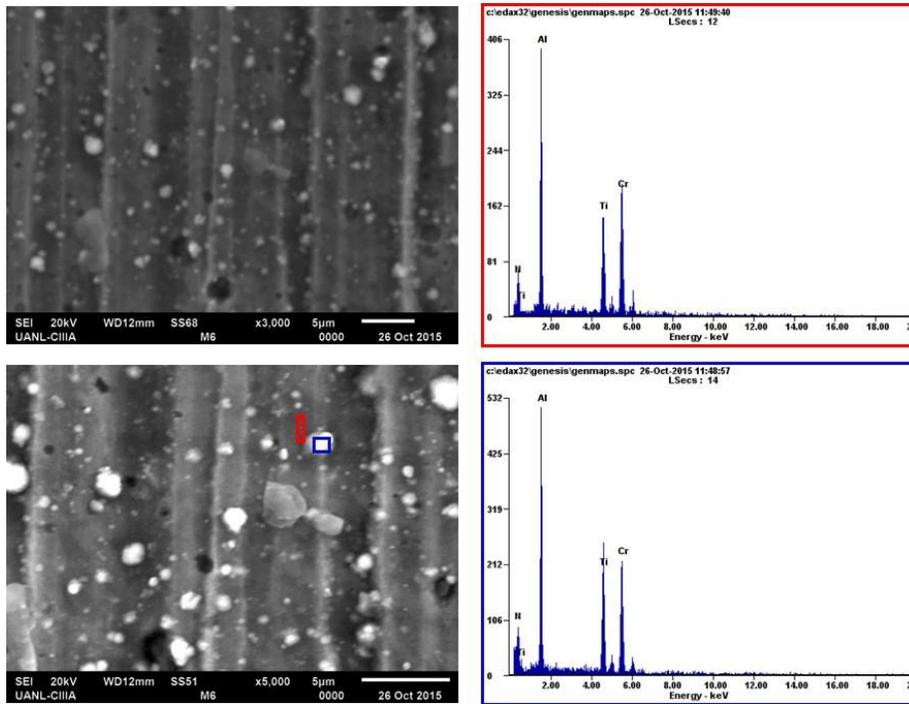


Figura 3.7. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 6 y sus EDS.

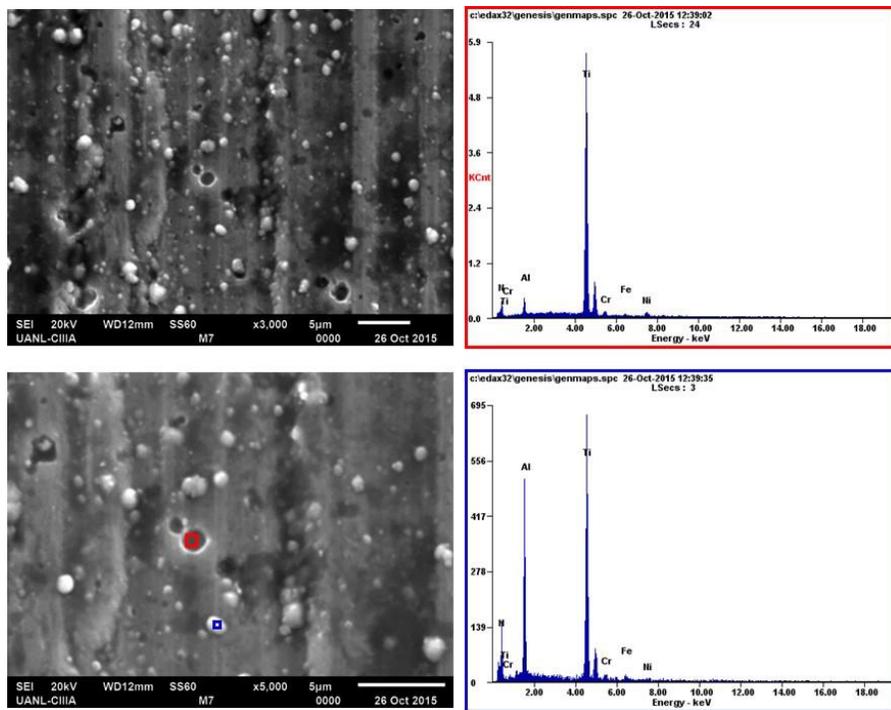


Figura 3.8. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 7 y sus EDS.

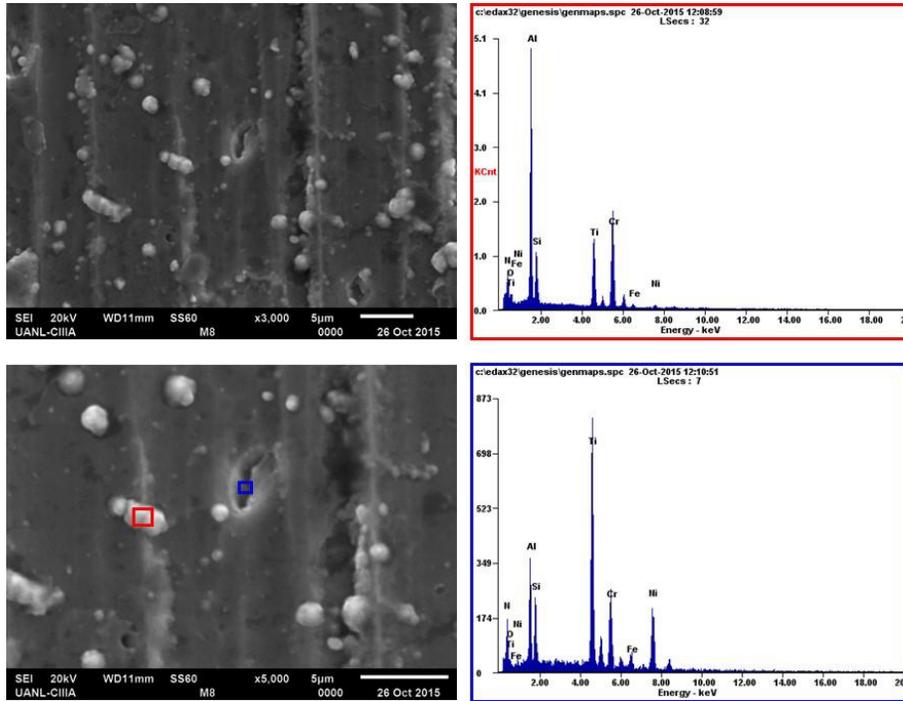


Figura 3.9. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 8 y sus EDS.

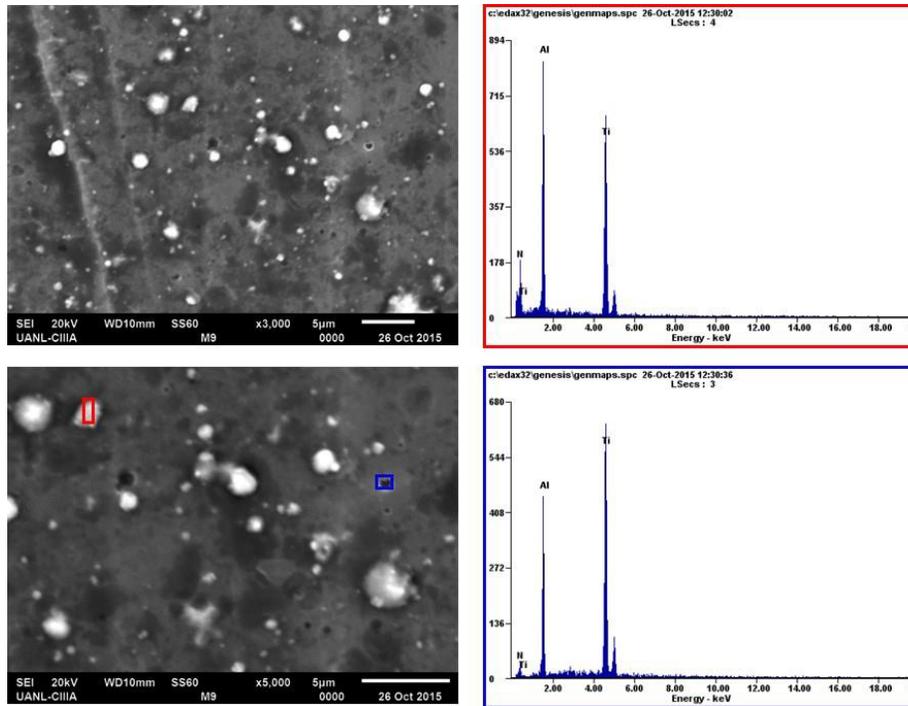


Figura 3.10. Microfotografía a 3000X y 5000X de la muestra 9 y sus EDS.

3.2.2 Análisis Transversal

Los análisis de sección transversal de las 9 muestras realizadas mediante MEB se llevaron a cabo con el objetivo de identificar las capas de recubrimiento “a” y “b”, así como su espesor. Las microfotografías fueron tomadas a magnificaciones de 2000X y 5000X y se realizó análisis de EDS para la identificación de elementos en las diferentes capas del recubrimiento de todas las muestras.

En la figura 3.11 se presenta la microfotografía de la muestra 1 con recubrimiento de cromo (Cr) para la capa “a”. En la figura se observa un recubrimiento de la capa “a” con buena adherencia, continuo y compacto hacia el sustrato y la capa “b”. En el análisis de EDS para la capa “a” se identifica la presencia mayormente de Cr con trazas de Al, Ti y Fe mientras que en la capa B se identifican Ti, Al como elementos principales y trazas de Cr.

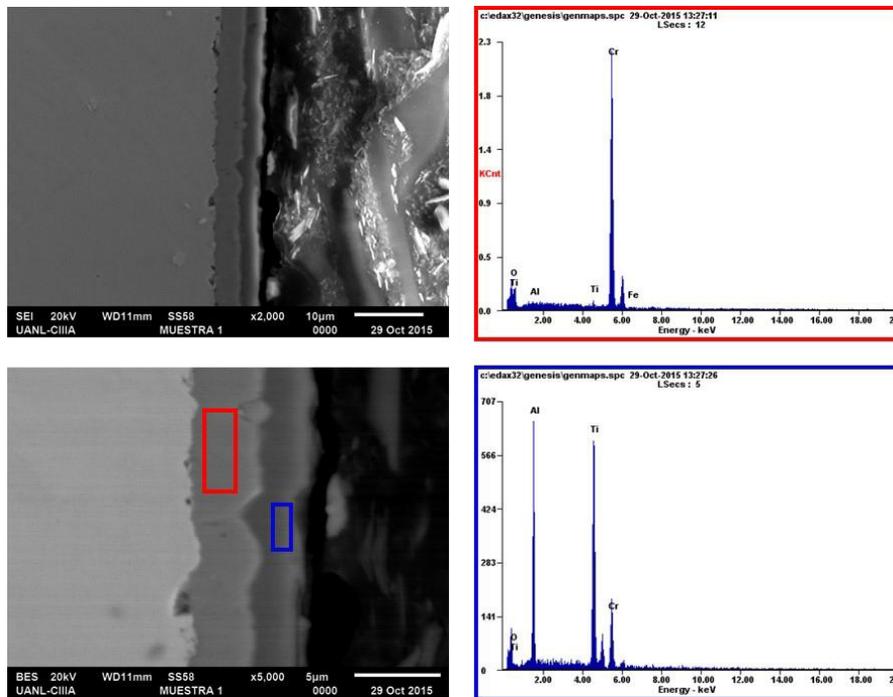


Figura 3.11. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 1 y sus EDS.

Los recubrimientos de las muestras 2 y 3 presentan una gran cantidad de discontinuidades en la interfase de la capa “a” y la capa “b”. Con respecto al sustrato, la capa a muestra una buena adherencia, presentando, también, un comportamiento compacto y continuo.

El análisis semicuantitativo muestra que la capa a está compuesta principalmente por aluminio y titanio y por aluminio-cromo en la muestra 2 y 3, respectivamente.

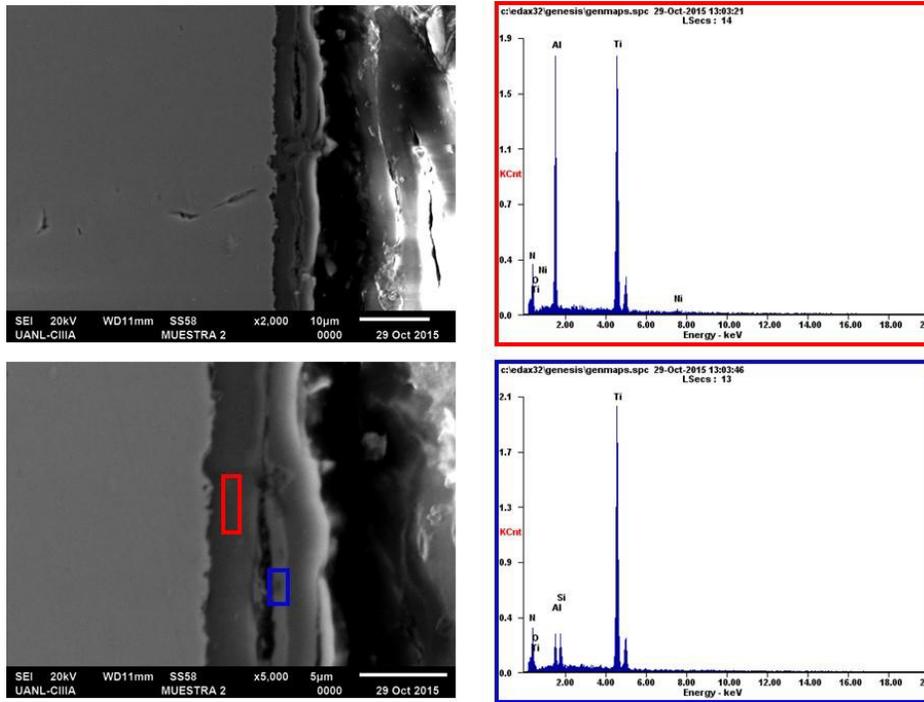


Figura 3.12. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 2 y sus EDS.

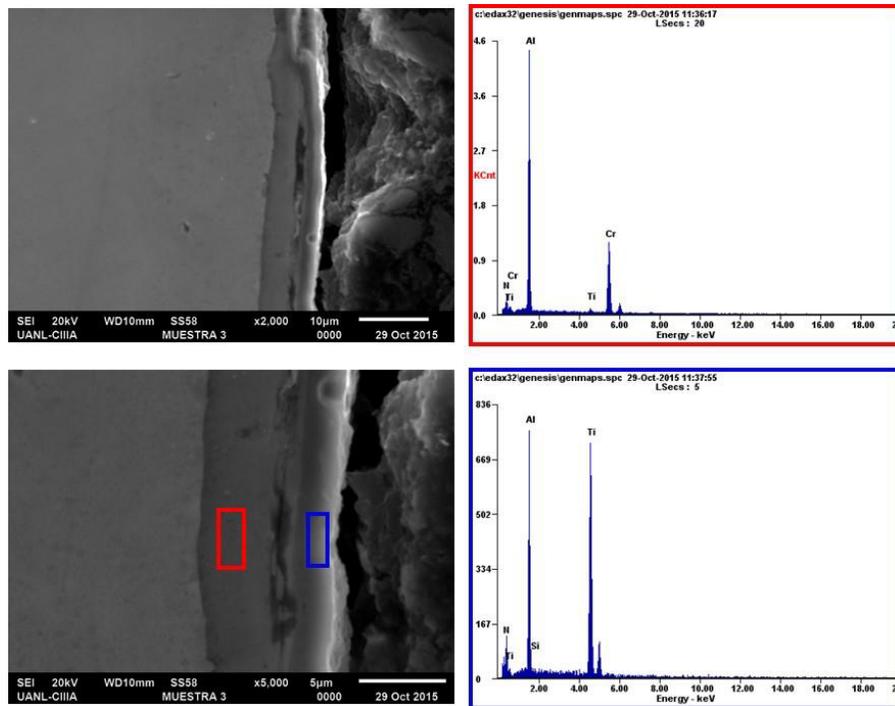


Figura 3.13. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 3 y sus EDS.

A diferencia de las muestras 2 y 3, el recubrimiento de la muestra 4 presenta una separación entre la capa “a” y el sustrato, mientras que en la interface capa “a”-capa “b”, se dificulta visualizar una separación entre las dos capas de recubrimiento.

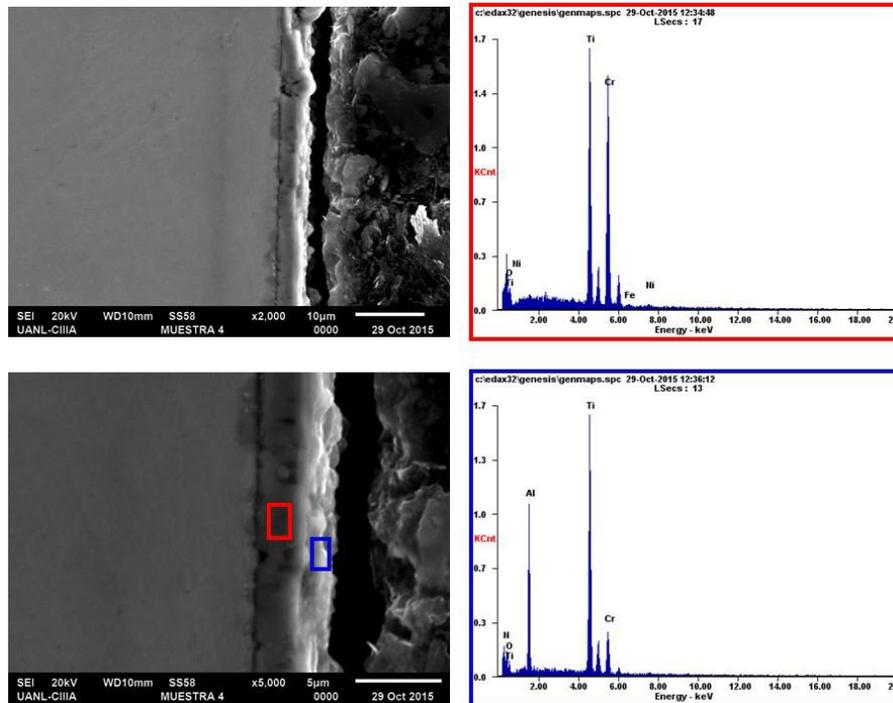


Figura 3.14. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 4 y sus EDS.

La muestra 5 presenta un recubrimiento con pequeñas porosidades situadas en la interface sustrato-capla “a”, así como en la interface capa “a”-capa “b”.

La capa a muestra un recubrimiento multicapas delgadas de Al y Cr más Ti y Si.

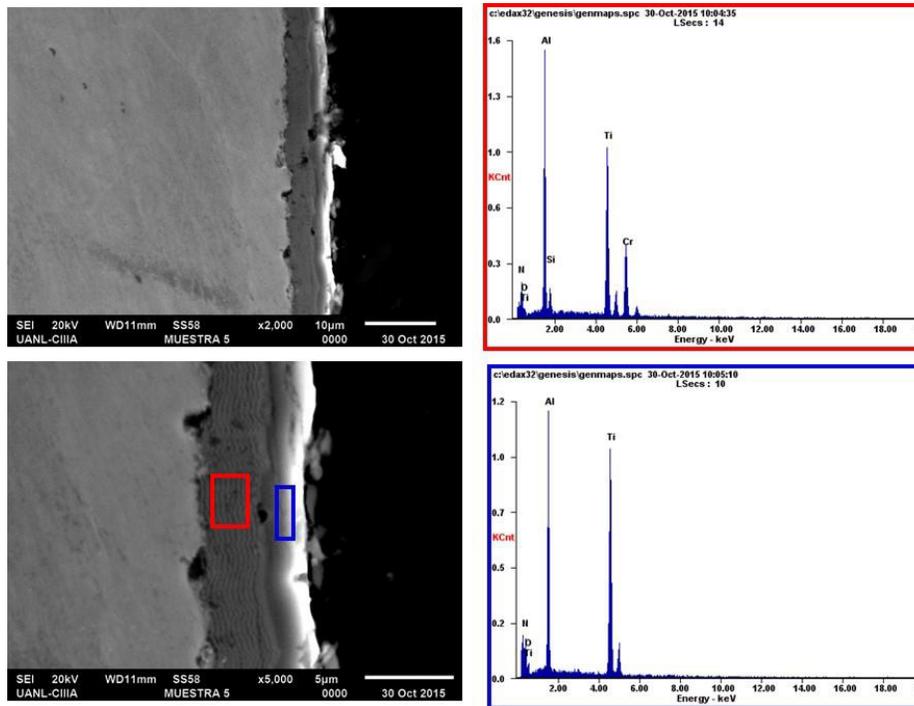


Figura 3.15. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 5 y sus EDS

La muestra 6 igual que la muestra 5 presenta un recubrimiento multicapa en la capa “a”, compuesto por Aluminio y cromo, mientras que la capa “b” se compone de TiAl como la composición original nos indica.

El recubrimiento muestra una muy buena adherencia en todas sus interfaces, así como un comportamiento compacto y continuo. La imagen muestra partículas en forma de cristales, compuestas de silicio, las cuales se pueden atribuir a partículas de lija de desbaste que se usó en la preparación de la muestra.

El recubrimiento de la muestra 7(Figura 3.17) y 8 (Figura 3.18) es continuo compacto y muestra una mínima cantidad de poros, lo que representa una buena adherencia. El único elemento presente en la capa a de ambos recubrimientos es el Titanio, lo cual coincide con lo esperado por el proceso.

La Muestra 9 (Figura 3.19) presenta una buena adherencia en todas sus interfaces, así como un comportamiento compacto y continuo. Los elementos presentes en la capa a son Titanio y Cromo con algunas trazas de otros elementos, lo que no coincide con la composición esperada.

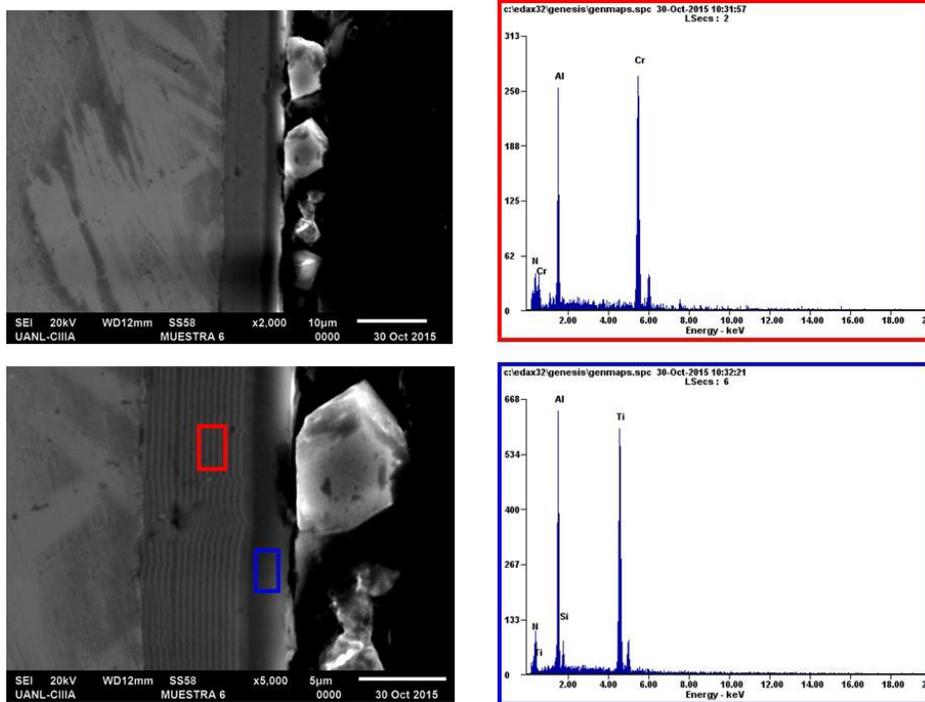


Figura 3.16. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 6 y sus EDS.

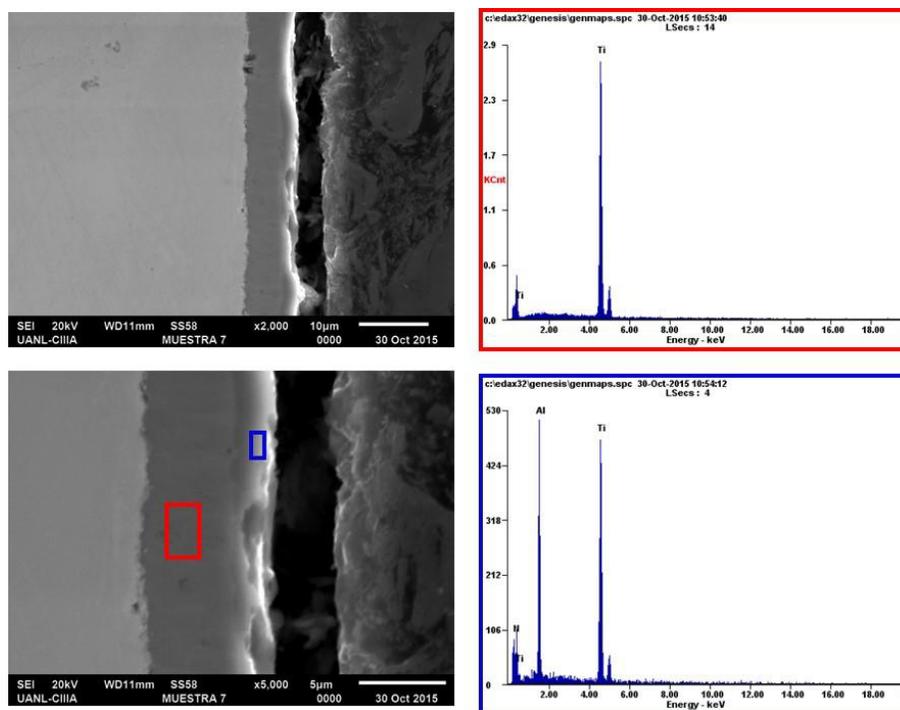


Figura 3.17. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 7 y sus EDS.

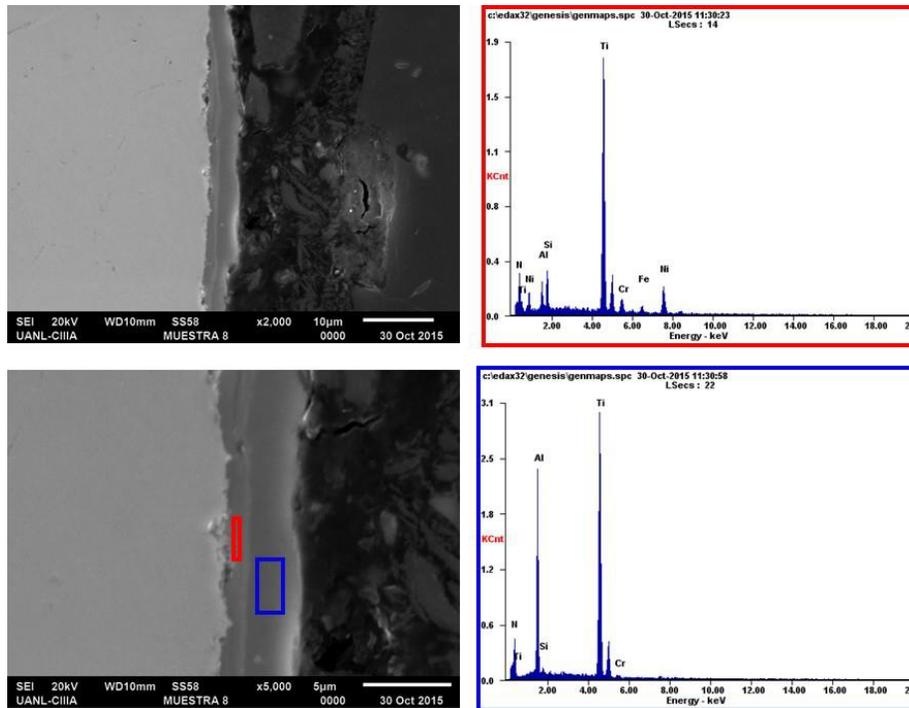


Figura 3.18. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 8 y sus EDS.

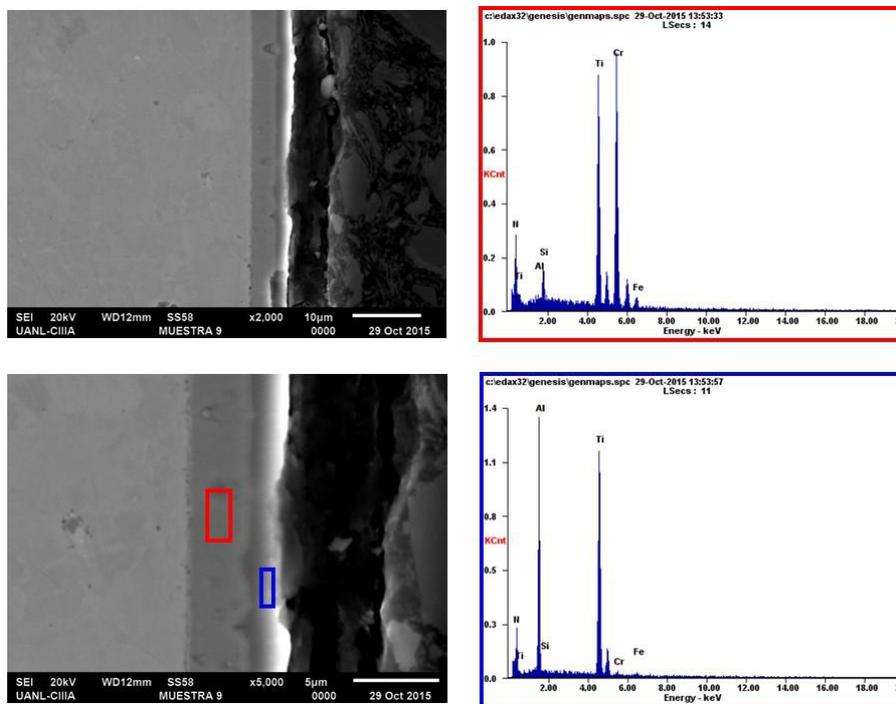


Figura 3.19. Microfotografía a 2000X y 5000X de la muestra 9 y sus EDS.

Se ha comprobado que la resistencia a la oxidación de películas de $Ti_{1-x}Al_xN$ y $Cr_{1-x}Al_xN$ se vincula con el contenido de aluminio sobre el sistema.

Se reportó a partir de la técnica Difracción de Rayos X (DRX) un mejor comportamiento en la resistencia a la oxidación en $Cr_{1-x}Al_xN$ para $x=0.7$ que en películas de $Ti_{1-x}Al_xN$. Esto se cree que se debe a la presencia de óxido de aluminio y óxido de Cr sobre la superficie **37**.

Se reporta que los recubrimientos Ti-Cr-Si-N aumentan significativamente la dureza de 28 Gpa hasta 42 Gpa con un con un contenido de Si de 8 at% debido al refinamiento de los cristalitas y características de la microestructura **39**.

En sistemas que componen este recubrimiento se ha estudiado el comportamiento de oxidación a alta temperatura de las películas CrN y Cr-Si-N. Allí se encontró una mejora en la resistencia a la oxidación de CrN con la adición de Si **38**.

3.3 Medición de recubrimiento en sección transversal.

Se realizó la medición del espesor de cada capa de los recubrimientos para obtener de una manera visual los valores de estos.

Las tablas 3.3-3.5 se muestra las mediciones hechas en cada muestra, así como los valores obtenidos.

Las mediciones de espesores varían en la capa “a” y capa “b” de 2 a 6.50 μm y de 1.00 a 4.4 μm , respectivamente. El recubrimiento de la Muestra 6, presenta pequeñas multicapas con espesores de 0.28 μm .

Se destaca que al igual que en las mediciones por UT, los recubrimientos están cerca de las 6 μm que se espera en cada uno.

Tabla 3.3. Medición de espesores por MEB de muestras 1 a 3.

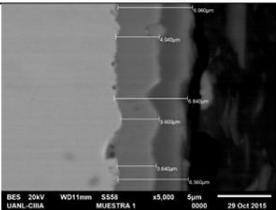
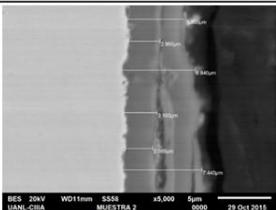
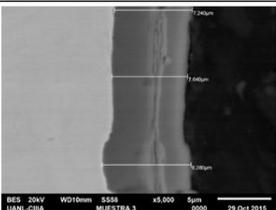
Imagen Sección transversal A B	Medición Recubrimiento A	Medición Recubrimiento B	Espesor Total
Muestra 1 	4 μm	3 μm	7 μm
Muestra 2 	3 μm	3.5 μm	6.5 μm
Muestra 3 	4.23 μm	3.5 μm	7.7 μm

Tabla 3.4. Medición de espesores por MEB de muestras 4 a 6.

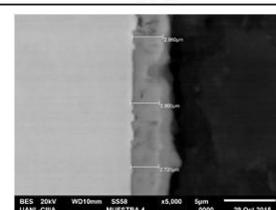
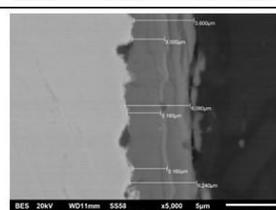
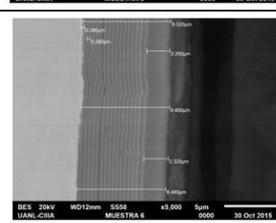
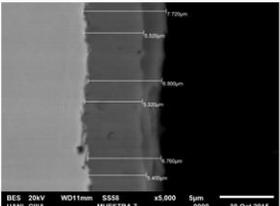
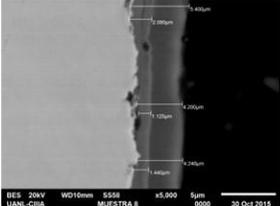
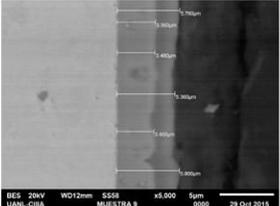
Imagen Sección transversal A B	Medición Recubrimiento A	Medición Recubrimiento B	Espesor Total
Muestra 4 	3 μm	1 μm	4 μm
Muestra 5 	3 μm	3 μm	6 μm
Muestra 6 	6.5 μm Presenta multicapas de 0.28 μm	2 μm	8.5 μm

Tabla 3.5. Medición de espesores por MEB de muestras 7 a 9.

Imagen Sección transversal A B	Medición Recubrimiento A	Medición Recubrimiento B	Espesor Total
<p>Muestra 7</p> 	5.3 μm	1.5 μm	6.8 μm
<p>Muestra 8</p> 	2 μm	4.4 μm	6.4 μm
<p>Muestra 9</p> 	3.5 μm	2 μm	5.5 μm

3.4 Pruebas aceleradas de corrosión en Cámara Salina.

El comportamiento de las muestras frente a corrosión acelerada se evaluó en cámara salina bajo la norma ASTM B117, este estudio se realizó con la finalidad de identificar qué tipo de recubrimiento presenta un mejor desempeño.

Previo a la exposición en cámara salina se realizó un registro fotográfico de las 3 muestras para tener una referencia de comparación (Tabla 3.6 – 3.8).

Se observó que las muestras, con excepción de la 8, no mostraron algún cambio considerable, y que, a pesar de estar contaminadas con Fe, estas no muestran algún indicio de corrosión.

Para comprobar el estado de las muestras, se tomaron micrografías en un microscopio óptico para observar el efecto producido por la atmosfera corrosiva (figura 3.20). La micrografía de la muestra 8 se tomó en una zona no corroída para poder obtener un parámetro de comparación.

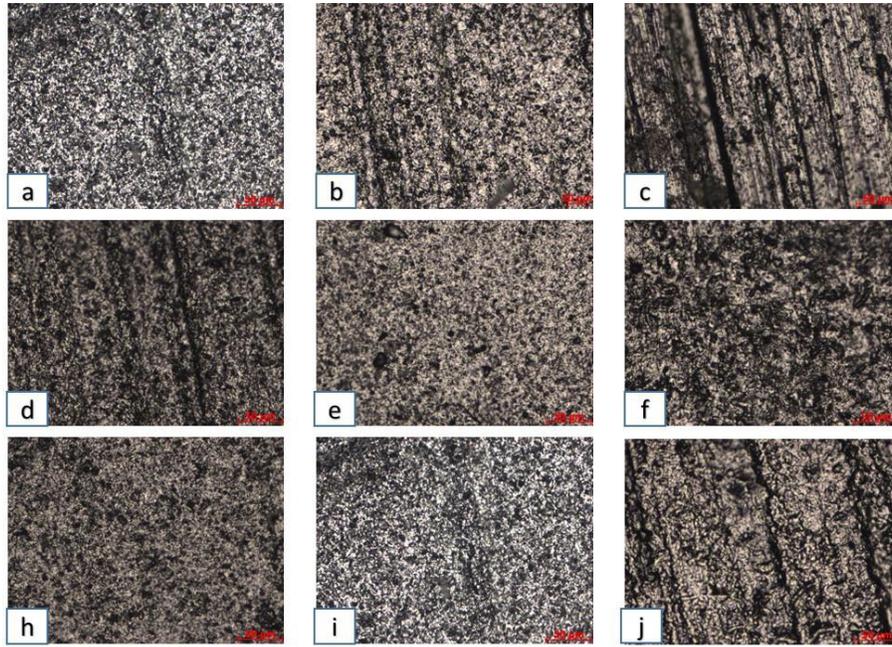


Figura 3.20. Comparación entre las superficies de las muestras.

Tabla 3.6. Fotografías tomadas a 20X de las muestras 1 a 3 antes y después de exposición en cámara salina.

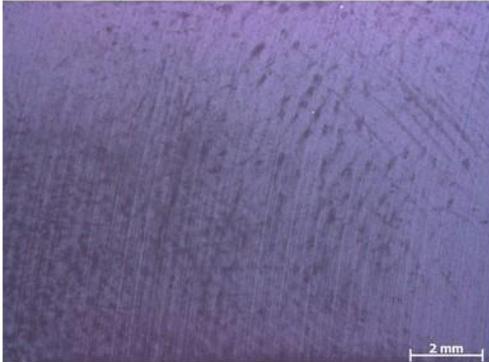
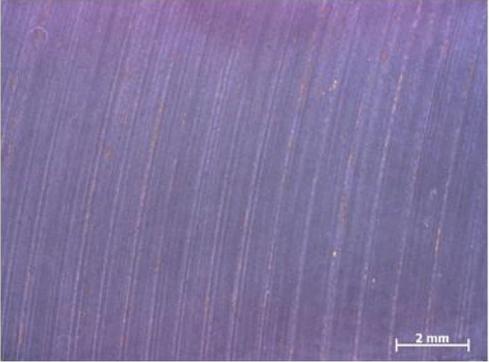
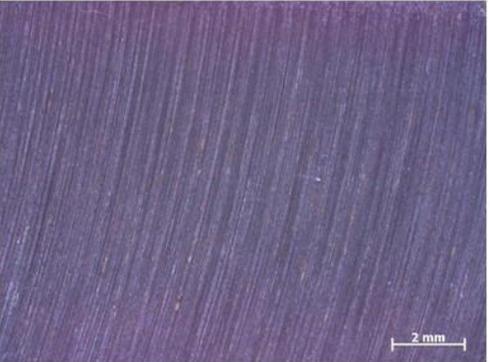
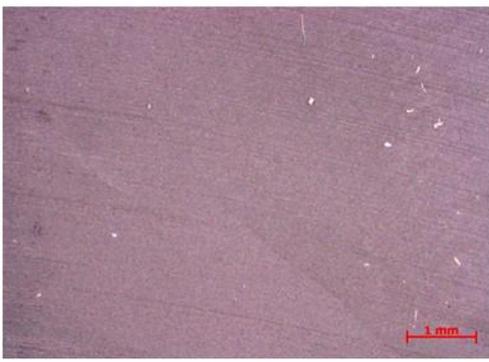
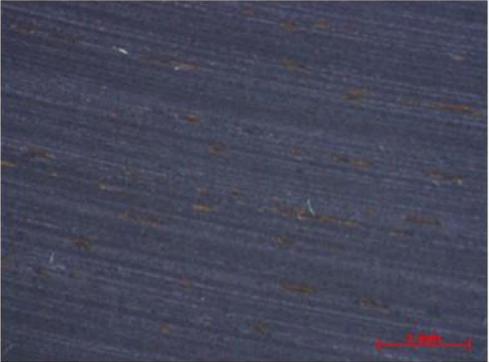
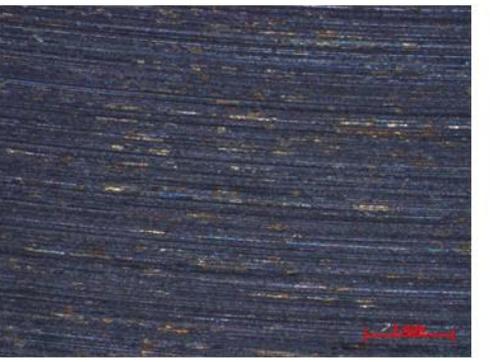
Nombre	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Antes de Cámara Salina			
Después de Cámara Salina			

Tabla 3.7. Fotografías tomadas a 20X de las muestras 4 a 6 antes y después de exposición en cámara salina.

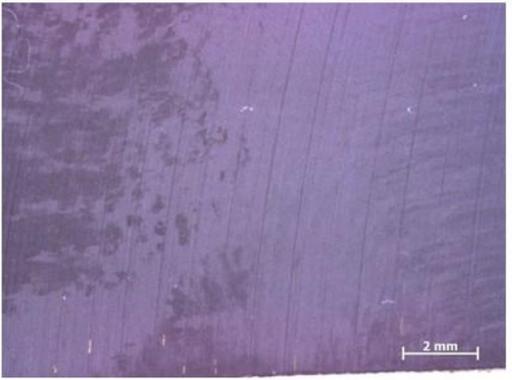
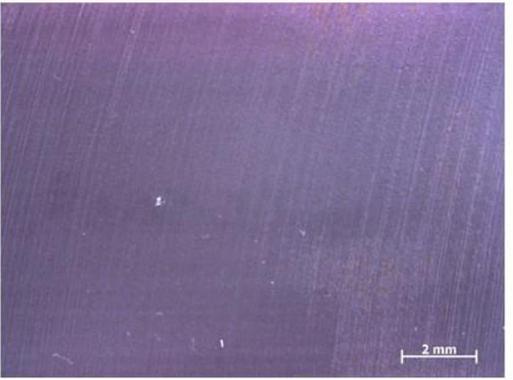
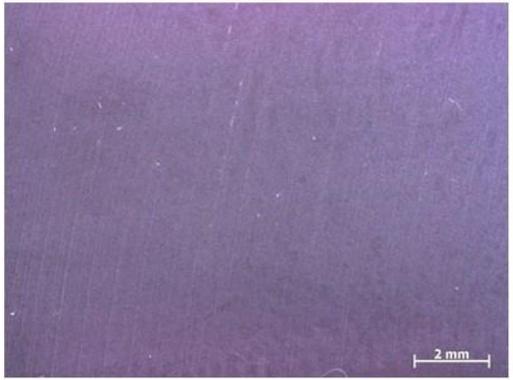
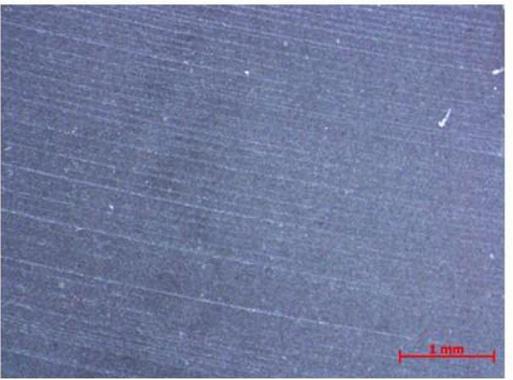
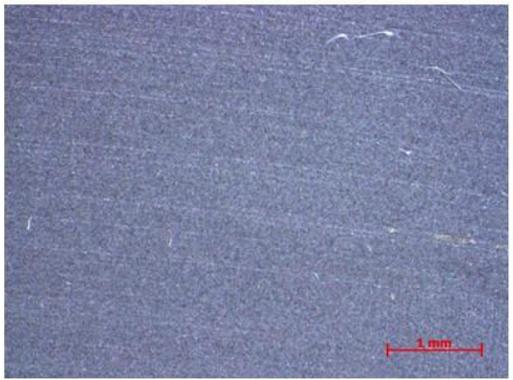
Nombre	Muestra 4	Muestra 5	Muestra 6
Antes de Cámara Salina			
Después de Cámara Salina			

Tabla 3.8. Fotografías tomadas a 20X de las muestras 7 a 9 antes y después de exposición en cámara salina.

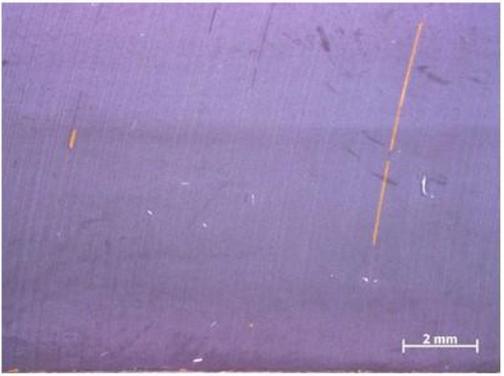
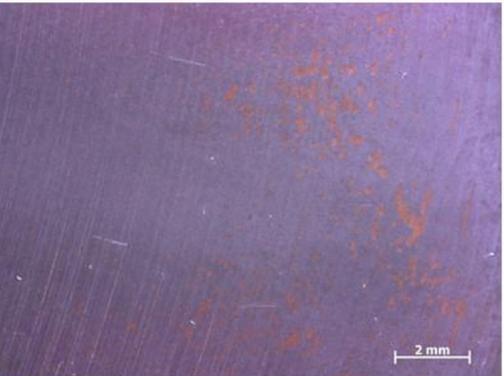
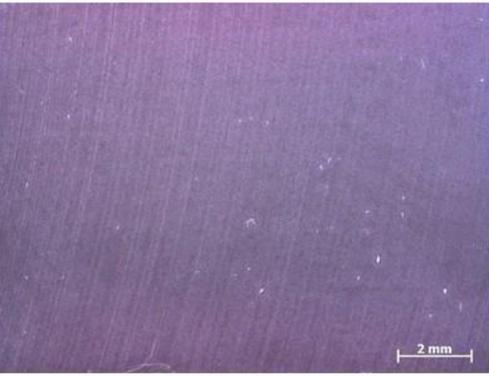
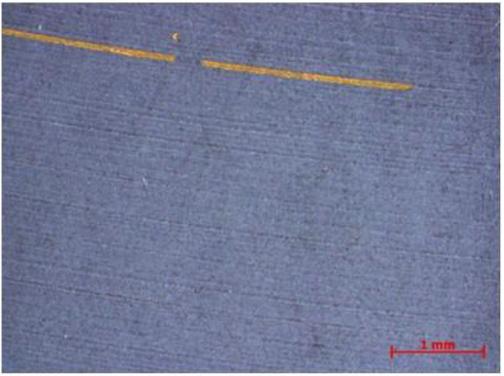
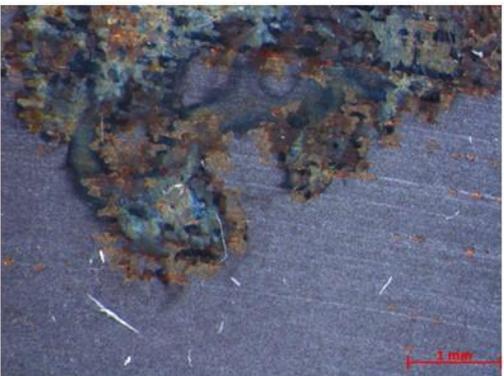
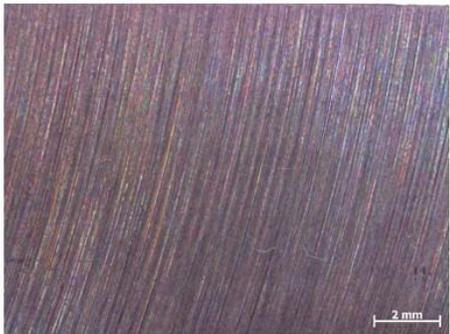
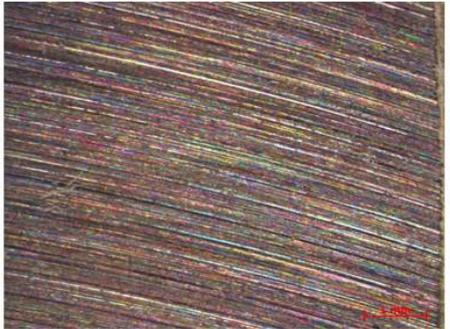
Nombre	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9
Antes de Cámara Salina			
Después de Cámara Salina			

Tabla 3.9. Fotografías tomadas a 20X de la muestra 0 (Sin recubrimiento) antes y después de exposición en cámara salina.

Nombre	Sin Recubrimiento
Antes de Cámara Salina	
Después de Cámara Salina	

Las muestras 0-7 y 9 expuestas en cámara salina a 24, 48, 96 y 168 hr no presentaron puntos de oxidación mediante observación visual (Figura 3.21). Sin embargo, la muestra 8 presento oxidación roja a las 48 hr (Figura 3.22).

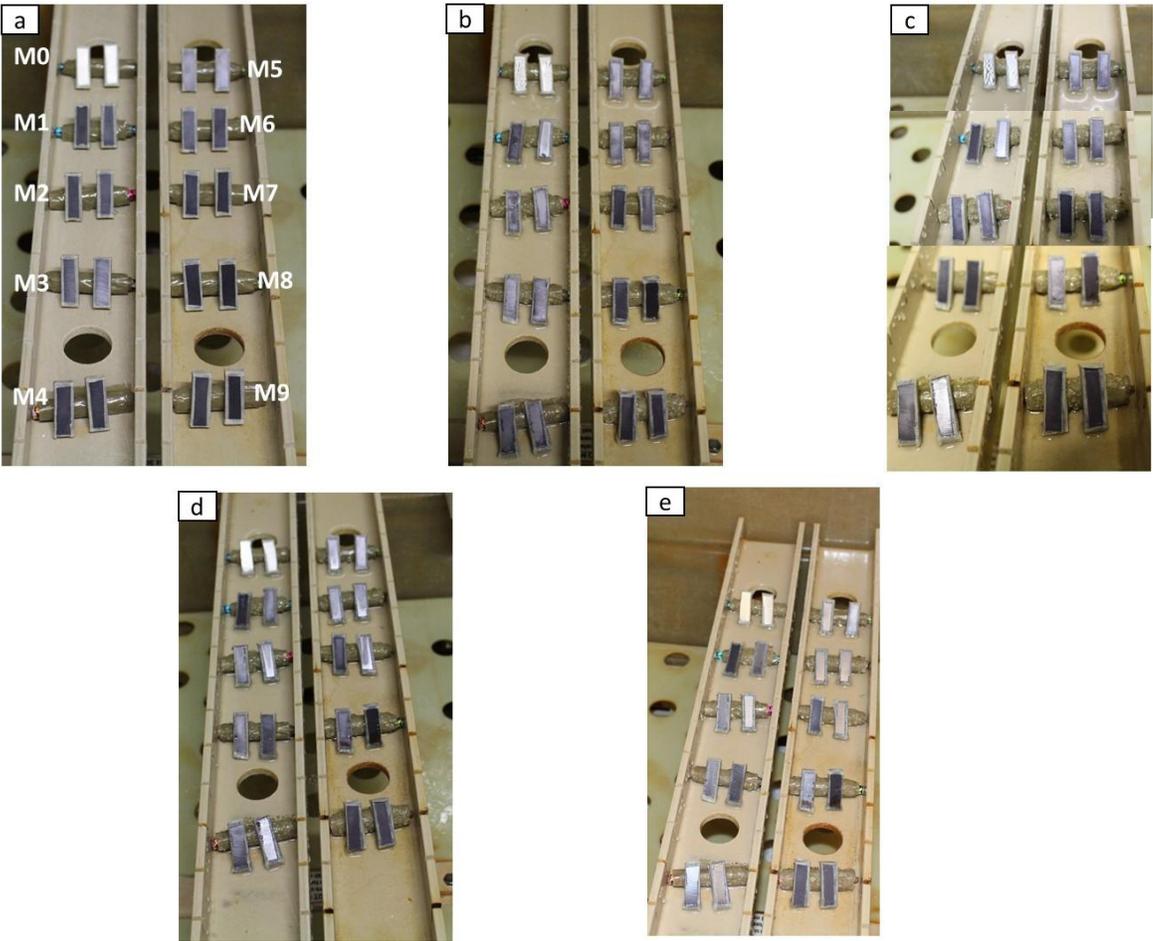


Figura 3.21. Muestras en cámara salina a 0 (a), 24 (b), 48 (c), 96 (d) y 168 (e) horas de exposición.

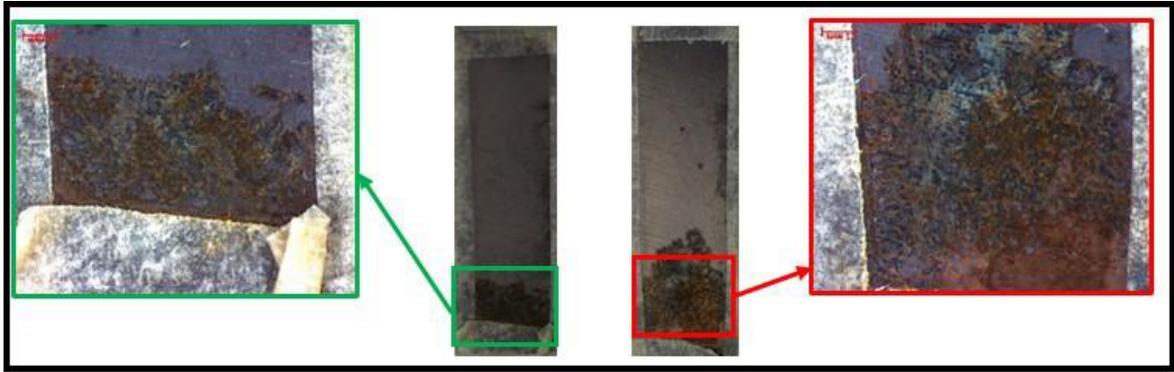


Figura 3.22. Muestras 8 después de 168 horas de exposición.

3.5 Caracterización Electroquímica.

Con la prueba de Resistencia a la velocidad lineal se obtuvieron los parámetros mostrados en la Tabla 3.10. Como se observa en la tabla, la muestra 8 en el medio de NaCl obtuvo la mayor velocidad de corrosión con 46 ,69 mm/año. En cuanto a la menor velocidad de corrosión, los 9 recubrimientos se comportan de diferente manera en cada medio, siendo los menores la muestra 4 para H₂O y NaCl; y la muestra 5 para H₂SO₄.

Tabla 3.10. Parámetros de corrosión obtenidos por RPL en H₂O de las 9 muestras.

H2O				
	OCP (mV)	LRP (Ohm.cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)	Velocidad de corrosion (mm/year)
Muestra 1	-69.46	903970	0.0002845	0.0002845
Muestra 2	-88.8	588910	0.00004277	0.0004367
Muestra 3	-65.82	493510	0.00005104	0.0005211
Muestra 4	-40.63	3890800	0.000006473	0.00006609
Muestra 5	-30.44	1846100	0.00001364	0.0001393
Muestra 6	23.601	2123700	0.00001186	0.0001211
Muestra 7	-34.01	1534900	0.00001641	0.0001675
Muestra 8	-125.11	602050	0.00004183	0.0004271
Muestra 9	-403.79	129000	0.0001952	0.0019933

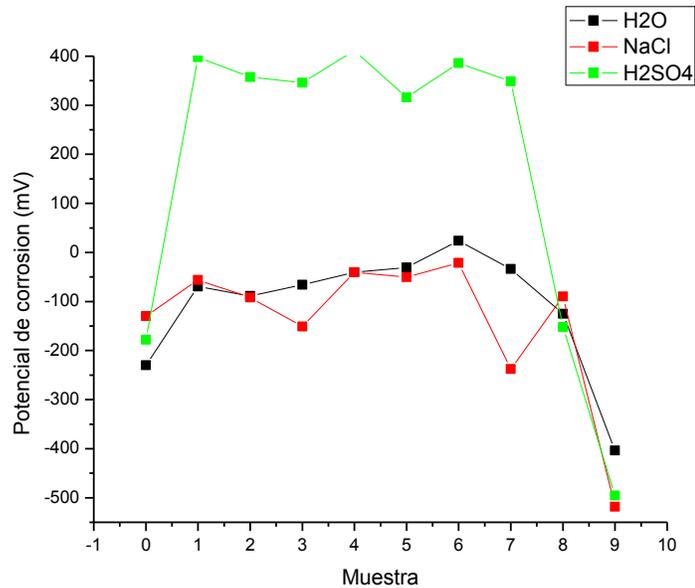
Tabla 3.11. Parámetros de corrosión obtenidos por RPL en NaCl de las 9 muestras.

	NaCl			
	OCP (mV)	LRP (Ohm.cm ²)	Icorr (mA/cm ²)	Velocidad de corrosion (mm/year)
Muestra 1	-56.218	8689.6	0.0028985	0.0295933
Muestra 2	-91.805	137190	0.0001836	0.0018744
Muestra 3	-151.12	66554	0.0003784	0.0038638
Muestra 4	-40.507	350710	0.00007182	0.0007332
Muestra 5	-50.34	62973	0.0004	0.0040836
Muestra 6	-21.106	31561	0.000798	0.0081478
Muestra 7	-237.57	177040	0.0001423	0.0014525
Muestra 8	-90.038	5.5697	4.522	46.169
Muestra 9	-518.47	12654	0.0019903	0.0203208

Tabla 3.12. Parámetros de corrosión obtenidos por RPL en H2SO4 de las 9 muestras.

	H2SO4			
	OCP (mV)	LRP (Ohm.cm ²)	Icorr (mA/cm ²)	Velocidad de corrosion (mm/year)
Muestra 1	398.14	229000	0.00011	0.0011229
Muestra 2	357.43	35907	0.0007014	0.0071616
Muestra 3	346.18	85201	0.0002956	0.0030182
Muestra 4	411.34	23325	0.0010798	0.0110246
Muestra 5	316.18	143880	0.000175	0.0017872
Muestra 6	385.87	27116	0.0009288	0.0094834
Muestra 7	348.49	60387	0.0004171	0.0042584
Muestra 8	-151.91	4604	0.0054705	0.0558543
Muestra 9	-495.46	726.35	0.0346753	0.3540349

Con la prueba de Resistencia a la Polarización lineal (RPL) se obtuvieron los valores de potencial de reposo en cada una de las 10 muestras por cada medio, los cuales se muestran en la Gráfica 3.1.



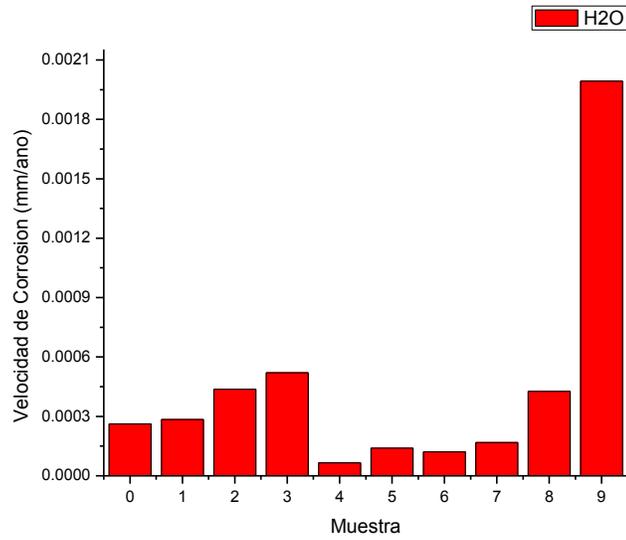
Gráfica 3.1. Potenciales de corrosión de las 10 muestras con recubrimiento PVD en los tres medios de prueba.

Los siguientes gráficos muestran un comparativo entre las diferentes velocidades de corrosión en cada medio.

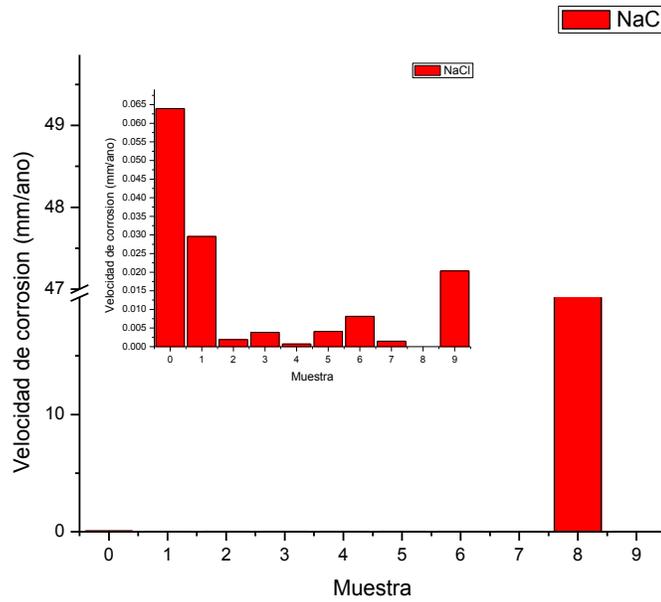
En la gráfica 3.2 se puede observar que las 10 muestras tienen valores similares de velocidad de corrosión en H₂O los cuales rondan de 0.00006609 a 0.00199 mm/año siendo la muestra 9 la más afectada.

La gráfica 3.3, que muestra la velocidad de corrosión en las 9 muestras bajo NaCl, se puede apreciar una velocidad de corrosión por arriba de los 46 mm/año, lo que comprueba los resultados obtenidos en la cámara salina. Con respecto a las demás muestras, todos los valores se encuentran entre .007332 y .02959 mm/año.

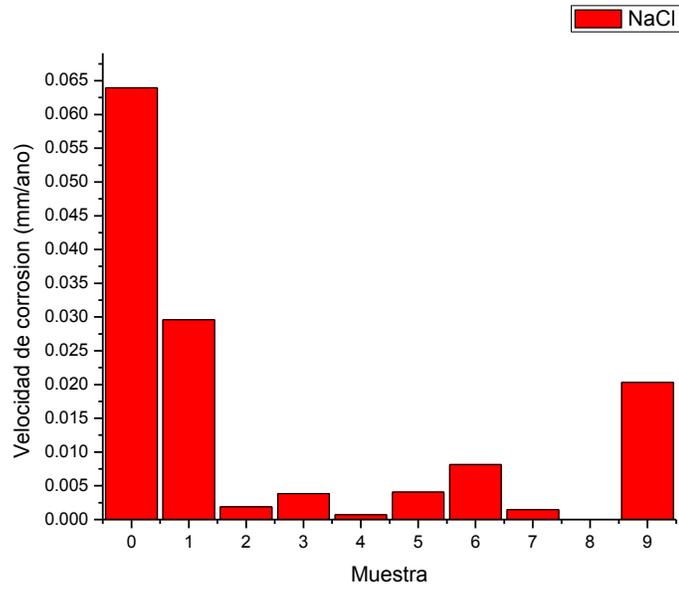
Los resultados mostrados en la gráfica 3.4 -3.5 demuestran una mayor velocidad de corrosión en este medio, debido a su agresividad. Los valores de las 10 muestras rondan entre .00112 y .35403 mm/año. Siendo la muestra 1 la que muestra una mayor resistencia a la corrosión y la 9 la tiene una velocidad de corrosión mayor.



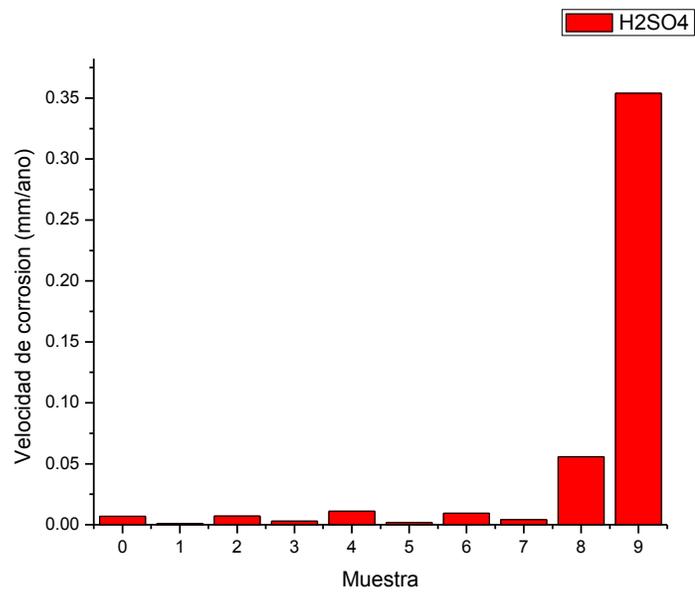
Gráfica 3.2. Velocidades de corrosión en H₂O en las 10 muestras.



Gráfica 3.3. Comparación de velocidades de corrosión en NaCl en las 10 muestras.



Gráfica 3.4. Comparación de velocidades de corrosión en NaCl en las 9 muestras sin considerar la muestra 8.



Gráfica 3.5. Comparación de velocidades de corrosión en H₂SO₄ en las 4 muestras.

Los siguientes gráficos presentan los resultados y el comportamiento de las pruebas de resistencia a la polarización cíclica. En cada grafico hay los resultados de 3 muestras y la muestra 0, esto para observar una comparación entre resultados

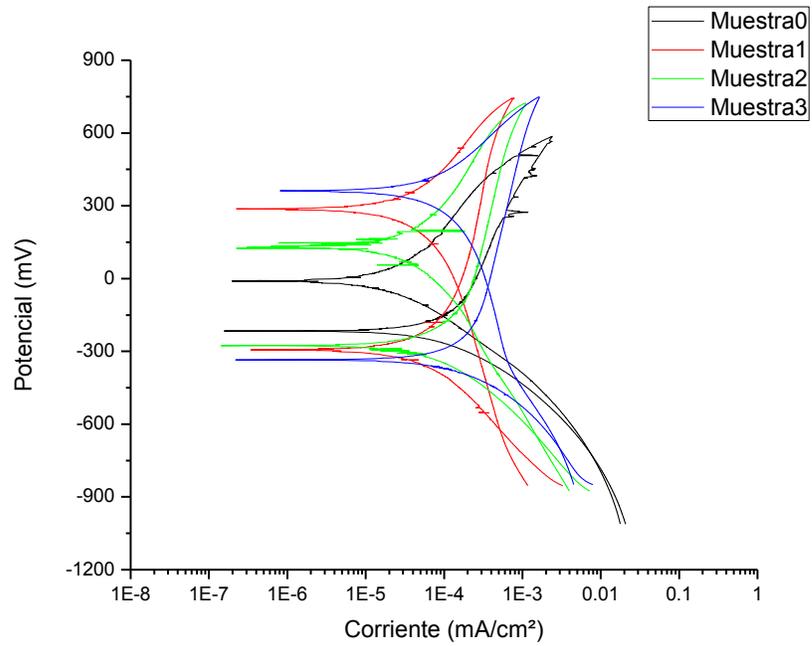
Las curvas de resistencia a la polarización cíclica presentadas en la Gráfica 3.6 bajo el H₂O muestran un comportamiento parecido en donde las ramas catódicas y anódicas presentan una tendencia a la pasivación, además que el regreso es por fuera con respecto al potencial de picadura.

Sin embargo, la Gráfica 3.7 muestra diferencias considerables en cuanto a sus curvas, por ejemplo, la Muestra1 tiende a la pasivación pero contiene zonas de activación la cual comienza a -200 mV y que termina en 500 mV.

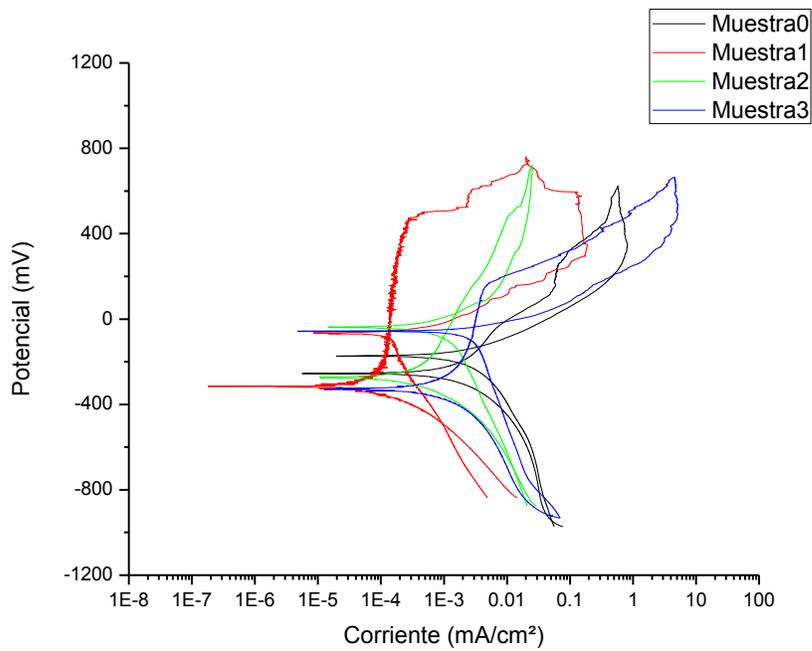
Las 3 muestras restantes varían solo en la corriente consumida, pero su comportamiento es similar. Las ramas catódicas de las 4 muestras tienen a la pasivación y el regreso es por dentro a partir del potencial de picadura, lo que indica una corrosión por picadura en este medio.

Las curvas mostradas en la Gráfica 3.8 muestran un comportamiento muy diverso. Las muestras 1, 2 y 3 tienen un regreso por dentro del potencial de picadura, mientras que la 4 regresa por fuera.

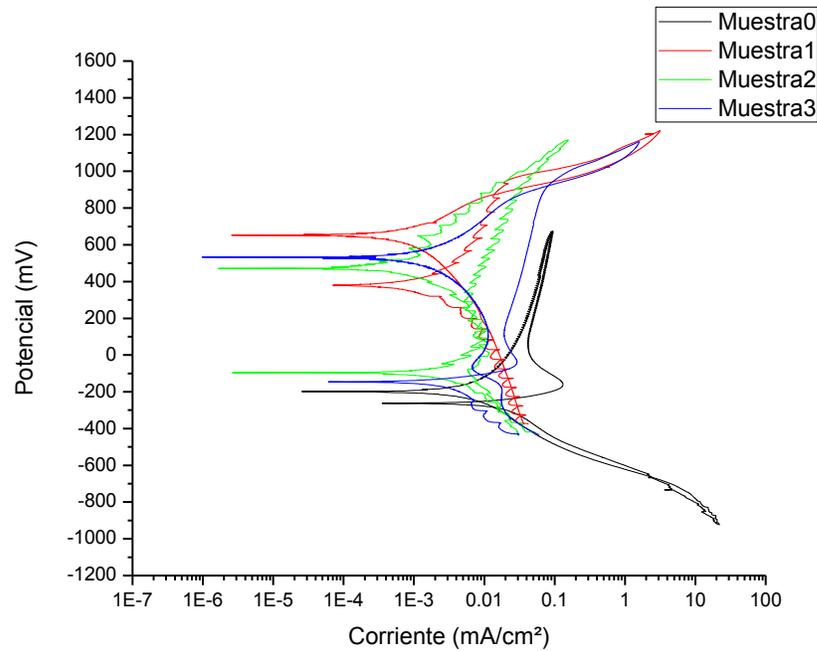
Las 4 muestras presentan una pasivación en la rama catódica; sin embargo, la muestra 1 presenta ruido en esta zona, al igual que la muestra 2. La Muestra0 presenta una pequeña zona de activación la cual se presenta a 450 mV y termina en el potencial de picadura, localizado a 600 mv.



Gráfica 3.6. Curvas RPC de Muestra 0, 1, 2 y 3 en H₂O.



Gráfica 3.7. Curvas RPC de Muestra 0, 1, 2 y 3 en NaCl.



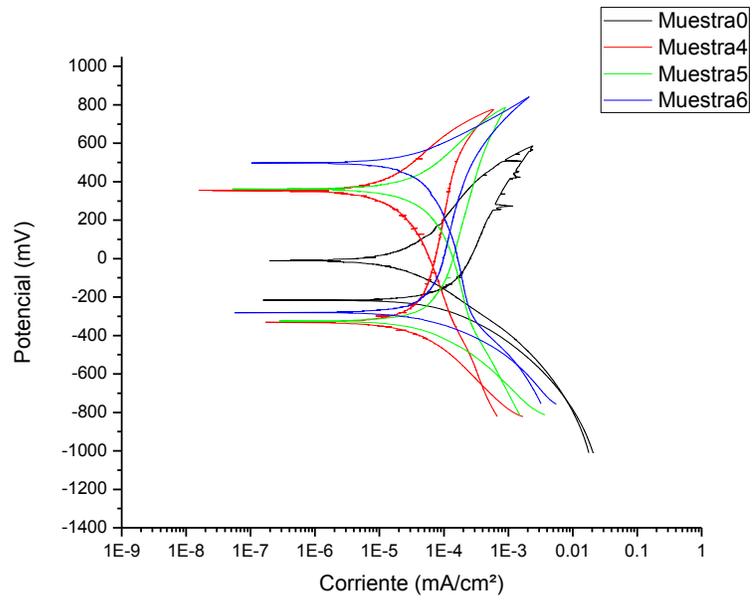
Gráfica 3.8. Curvas RPC de Muestra 0, 1, 2 y 3 en H₂SO₄.

Las curvas de resistencia a la polarización cíclica presentadas en la Gráfica 3.9 bajo el H₂O muestran un comportamiento parecido en donde las ramas catódicas y anódicas presentan una tendencia a la pasivación, además que el regreso es por fuera con respecto al potencial de picadura.

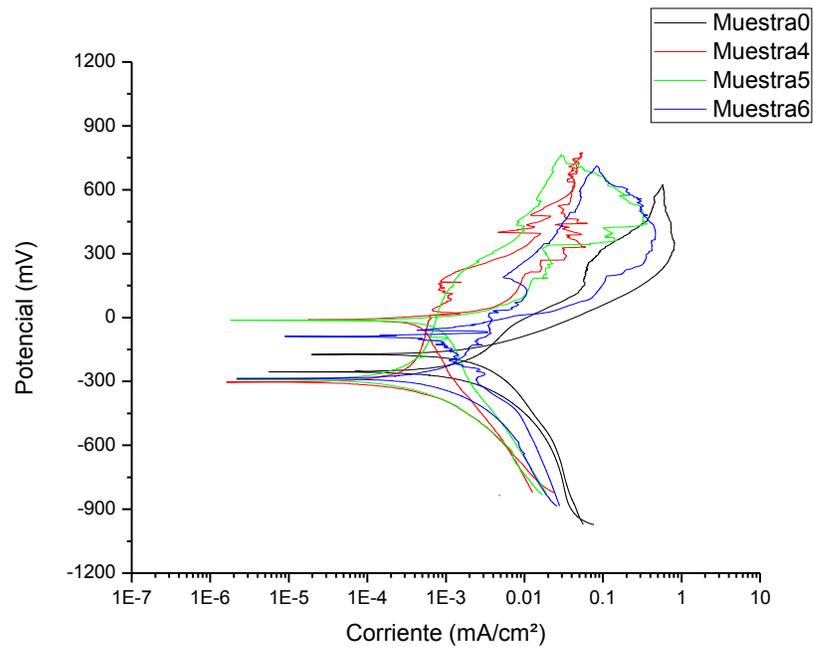
En la Gráfica 3.10, se observa que el regreso de las 4 curvas es por dentro del potencial de picadura, lo que representa una corrosión por picadura y no generalizada. De igual forma, la rama catódica tiende a la pasivación en las 4 muestras y la rama anódica difiere una de otra, mostrando una activación en diferentes áreas de cada curva.

Las curvas de polarización cíclica presentadas en la Gráfica 3.11 tienen un comportamiento muy diverso. Las ramas catódicas de las 4 muestras presentan una tendencia a la pasivación; sin embargo, la muestra 0 presenta una pequeña zona de activación, la cual se presenta a 450 mV y termina en el potencial de picadura.

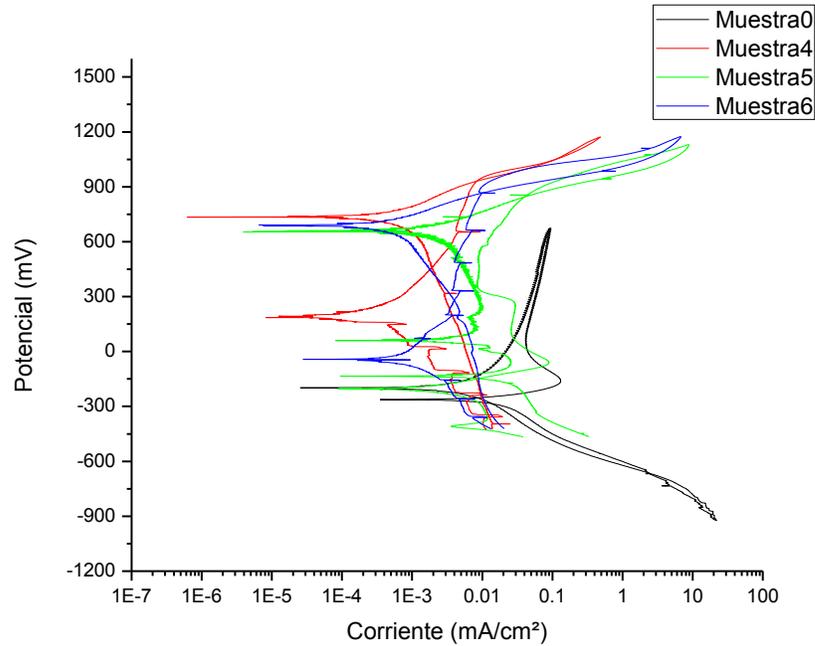
La muestra 5 y 6 presentan un retorno por la parte interna de la gráfica, diferente a la muestra 4 en donde el regreso es por fuera, esta última indicando que la corrosión es generalizada y no por picaduras.



Gráfica 3.9. Curvas RPC de Muestra 0, 4, 5 y 6 en H₂O.



Gráfica 3.10. Curvas RPC de Muestra 0, 4, 5 y 6 en NaCl.



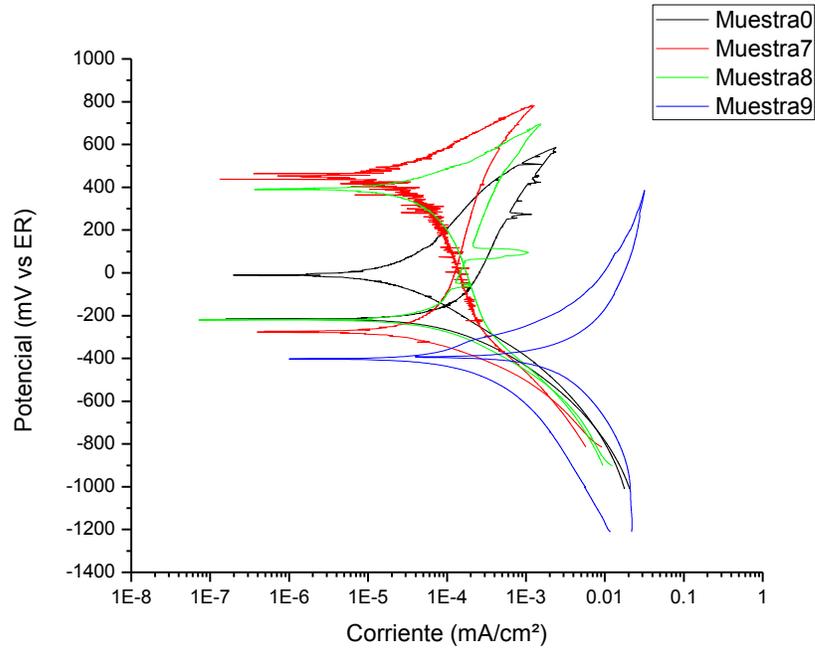
Gráfica 3.11. Curvas RPC de Muestra 0, 4, 5 y 6 en H_2SO_4

Las curvas mostradas por la Gráfica 3.12 para las 4 muestras presentan una rama catódica la cual tiende a la pasivación, de igual forma que las ramas anódicas. De igual forma, las 4 muestras presentan un regreso hacia afuera a partir del potencial de picado, lo que indica que la corrosión será generalizada. La Muestra 9 presenta un comportamiento donde el potencial de corrosión coincide con el valor de potencial de protección a la picadura.

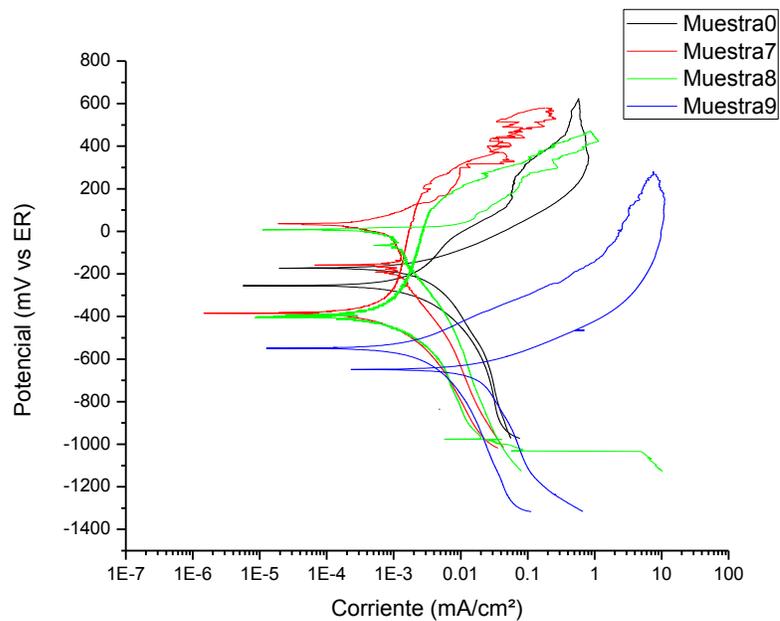
La Gráfica 3.13, que presenta el efecto de NaCl en las cuatro muestras, señala una tendencia a la pasivación en la rama catódica de las muestras, sin embargo, la rama anódica tiene comportamientos diferentes en la rama anódica. La Muestra 1 y 2 presentan una activación la cual comienza en -100 mv y a -200 mv respectivamente, además que presentan un regreso hacia dentro de la curva a partir del potencial de picado, lo que indica una posible corrosión por picadura. Las muestras 0 y 9 tienden a la pasivación en su rama anódica y un regreso por fuera de la curva.

Las curvas de resistencia a la polarización cíclica de la Gráfica 3.14 presentan comportamientos variados. Las muestras 0, 8 y 9 tienden a la pasivación en la rama catódica, mientras que la muestra 1 también presenta un comportamiento pasivante, pero con ruido constante. El regreso

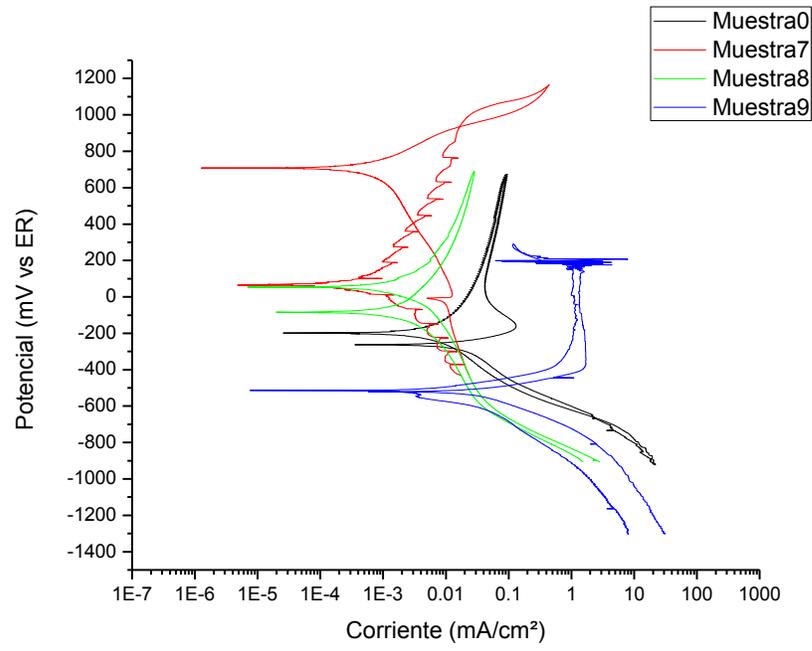
de estas 3 muestras es por fuera, con excepción de la muestra 7 el cual es por dentro con respecto al potencial de picadura. La muestra 7 tiene una zona de activación la cual comienza en -300 mv y que, al llegar al potencial de picadura, tiene un comportamiento variable.



Gráfica 3.12. Curvas RPC de Muestra 0, 7, 8 y 9 en H₂O.



Gráfica 3.13. Curvas RPC de Muestra 0, 7, 8 y 9 en NaCl.



Gráfica 3.14. Curvas RPC de Muestra 0, 7, 8 y 9 en H₂SO₄.

CAPÍTULO 4. Conclusiones

- Con las mediciones realizadas por medio de ultrasonido podemos determinar que esta técnica nos da una relación con respecto de cual recubrimiento es mayor comparando con otro, sin embargo, los valores deben de ser complementados con otras técnicas como microscopia óptica.
- Esto puede ser ocasionado a que solo se mide algunas capas y no todas del recubrimiento lo cual nos puede dar un valor impreciso.
- Todos los recubrimientos muestran una buena adherencia con respecto al material base formando secciones de los dos elementos muy bien definidas. En algunos casos, se presentan pequeñas capas menores a 2 micras de Ti y Al, elementos principales en las diferentes recetas de recubrimientos.
- La fluorescencia de rayos X nos da resultados que coinciden con los mostrados en el MEB, teniendo mayores contenidos de Al y Ti debido a que son elementos que conforman el primer nivel de cada recubrimiento.
- Con respecto a la exposición de los 9 recubrimientos a una atmosfera salina, se observó que existen mínimos productos de corrosión con respecto a la muestra sin recubrimientos, sin embargo, la muestra 8, donde su capa “a” se muestra conformada por AlCrSiW, muestra un comportamiento muy diferente a las demás, teniendo productos de corrosión desde las 24 horas expuesto. Debido a que este recubrimiento es el único que contiene tungsteno y que la muestra sin recubrimiento no presento tanta afectación, se puede determinar que este elemento afecta el comportamiento electroquímico lo cual se ve reflejado en una corrosión muy localizada.
- Esto se ve complementado con los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica, ya que fue la única muestra que mostro una velocidad de corrosión por encima de 1 mm/año.

- Cabe mencionar que una mala adherencia del recubrimiento se descarta, debido a que este comportamiento solo se presenta cuando se encuentra en contacto con NaCl, mostrando un comportamiento similar al de las demás muestras con H₂O y/o H₂SO₄.
- Los 9 recubrimientos tienen diferentes comportamientos bajo cada medio. Mientras que para en H₂O y NaCl el recubrimiento de la muestra 4, conformado por TiCr en su capa "a", muestra la menor cantidad de velocidad de corrosión, en H₂SO₄ es la muestra 1, compuesta por Cr, es la que tiene mejor comportamiento. Sin embargo, el recubrimiento de la muestra 1 muestra un pobre comportamiento en NaCl presentando la velocidad más alta de corrosión con 0.0295933 mm/año, esto sin considerar la muestra 8 que está por encima de los 46 mm/año.
- La muestra 9 cuya composición del recubrimiento es de AlCr(70/30)+Cr, es el de mas alta velocidad de corrosión en H₂O y H₂SO₄.

Referencias

1. Hunecke, K. "Jet engines: Fundamentals of theory, design and operation" Motorbooks international (2003)
2. Royce, R. "The jet engine" Rolls-Royce plc (1986)
3. Khanna A. "High temperature oxidation and corrosion" ASM International (2000)
4. Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006)
5. Lai, G. "High temperature corrosion and materials applications" ASM International (2007).
6. Gaona T. C. y Almeraya C. F. II Simposio Internacional de Electroquímica Aplicada. 13-17 Junio. 1993.
7. Genescá LI. J. Y Avila M.J.: "Más Allá de la Herrumbre", La Ciencia desde México/9. Fondo de Cultura Económica, México (1986)
8. Martínez M. E. y Avila J. Corrosión Localizada, IMICORR. 1991.
9. Fontana M.G.: "Corrosion Engineering", Mc. Graw-Hill Internacional, Third Edition (1987)
10. Gaona T. C. [et al.] Construcción y Tecnología. Vol. VI, No. 72. Mayo 1994.
11. Pere Molera Sola, «Recubrimiento de los Metales,» de *Recubrimiento de los Metales*, Barcelona, España, Productica, Marcopolo, 1990, pp. 11-24, p 117, ISBN 84-267-0762-9.
12. Khan. A., Lu. J., 2007., thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates., *Surface and Coatings Technology.*, 201., 4653 – 4658.
13. Lasheras y Esteban. J. M., 1978., Tecnología del Acero., Tercera Edición., CEDEL (eds.), Barcelona – España.
14. Kumar, T. Sampath, et al. Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2014, vol. 21, no 8, p. 796-805.
15. Tiong, Ung Hing; CLARK, Graham. The structural environment as a factor affecting coating failure in aircraft joints. *Procedia Engineering*, 2010, vol. 2, no 1, p. 1393-1401.
16. Bianco, Robert; RAPP, Robert A. Pack cementation diffusion coatings. *Metallurgical and ceramic protective coatings*. Springer Netherlands, 1996. p. 236-260.
17. Zhang, Sam; Zhao, Dongliang. *Aerospace materials handbook*. CRC Press, 2012.

18. S. Kalpakjian, S.R. Chmid, *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*, Quinta Edición, Pearson Educación, México, 2008, pp 1067.
19. S. Kalpakjian, S.R. Chmid, *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*, Quinta Edición, Pearson Educación, México, 2008, pp 1073.
20. S. Kalpakjian, S.R. Chmid, *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*, Quinta Edición, Pearson Educación, México, 2008, pp 1089.
21. Bastidas Rull José Maria; "Técnicas Electroquímicas de estudio de la corrosión"; UEI de corrosión y protección del centro nacional de investigaciones Metalúrgicas (CSIC); Madrid. pp 71 – 79.
22. Sykes J. M. "25 Years of Progress in Electrochemical Methods" *Br. Corrs J.* Vol. 25. No. 3, 1990. pp. 175-183.
23. Trethewey K.R. and Chamberlain J. "Corrosion for Students of Science and Engineering" Longman Scientific & Technical, U.K. 1988.
24. Uruchurtu Ch. J. Ph. D. Thesis UMIST. Manchester England, 1984.
25. Gabrielli C., Huet F. and Keddam M. "Investigacion of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques" 1991. pp. 135-189.
26. Hladky K., Lomas J.P., John D.G., Eden D.A. and Dawson J. L., "Corrosion Monitoring Using Electro-chemical Noise: Theory and Practice" Corrosion and Protection Center Industrial Services UMIST, England, 1988. pp. 227-230.
27. Searson P. C. Ph. D. Thesis. Manchester England UMIST. 1983.
28. Dawson J. L., Cox W. M., Eden D.A., Hladky K. and John D.G. "Corrosion Monitoring in Process Plant Using Advanced Electrochemical Techniques" First International Conference on On-Line Surveillance and Monitoring. Venice. May. Vol. 2. 1986.
29. Hladky K., Lomas J.P., John D.G., Eden D.A. and Dawson J. L., "Corrosion Monitoring Using Electro-chemical Noise: Theory and Practice" Corrosion and Protection Center Industrial Services UMIST, England, 1988. pp. 227-230.
30. ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. American Society for Testing Materials Annual, Book of ASTM Standards, Vol. 03.02 West Conshohocken USA
31. ASTM B 117-07a. Standard Practice for Operating Salt Spray. American Society for Testing Materials Annual, Book of ASTM Standards, Vol. 03.02 West Conshohocken USA

32. ASTM G5 “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. American Society for Testing Materials Annual, Book of ASTM Standards, Vol. 03.02 West Conshohocken USA
33. ASTM G59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. American Society for Testing Materials Annual, Book of ASTM Standards, Vol. 03.02 West Conshohocken USA
34. F. J. Rodriguez. G., «Técnica Electroquímicas de Corriente Directa para la Medición de la Velocidad de Corrosión,» de Curso de Técnicas Electroquímicas, Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM, Ciudad Universitaria. 04510 - Mexico D.F. MEXICO, 2002.
35. M. Stern and A.L. Geary, «Electrochemical polarización. I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves,» J. Electrochem. Soc., vol. 104, nº 1, pp. 56 - 63, January 1957.
36. Lin, Yueh-Jaw; AGRAWAL, Ashutosh; FANG, Yunmei. Wear progressions and tool life enhancement with AlCrN coated inserts in high-speed dry and wet steel lathing. Wear, 2008, vol. 264, no 3, p. 226-234.
37. Kawate, Masahiro; Hasimoto, Ayako Kimura; SUZUKI, Tetsuya. Oxidation resistance of Cr $1-x$ Al x N and Ti $1-x$ Al x N films. Surface and Coatings Technology, 2003, vol. 165, no 2, p. 163-167.
38. Kim, Jung Wook, et al. Study on high-temperature oxidation behaviors of Cr–Si–N films. Surface and Coatings Technology, 2006, vol. 200, no 24, p. 6702-6705.
39. Lee, Dong Keun, et al. Synthesis and mechanical evaluation of quaternary Ti–Cr–Si–N coatings deposited by a hybrid method of arc ion plating and sputtering techniques. Surface and Coatings Technology, 2005, vol. 200, no 5, p. 1489-1494.