

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR
PVD PARA SENSORES DE TEMPERATURA DE FRENOS DE UNA
AERONAVE**

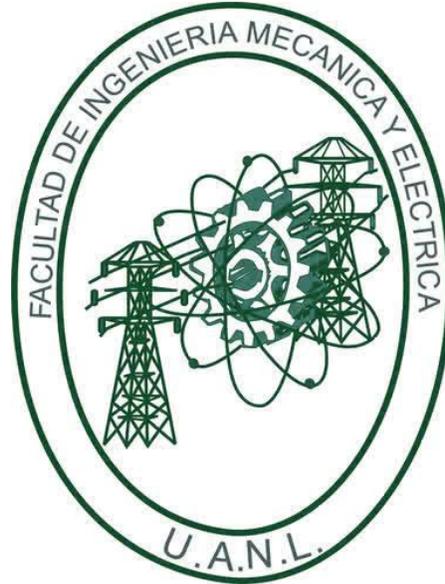
POR

MARVIN MONTOYA RANGEL

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

ENERO, 2018

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



TESIS

**CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR PVD
PARA SENSORES DE TEMPERATURA DE FRENOS DE UNA AERONAVE**

POR

MARVIN MONTOYA RANGEL

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

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

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

ENERO DE 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN INGENIERÍA AERONÁUTICA



Copyright © 2018 por Marvin Montoya Rangel.

Todos los derechos reservados.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTA DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIO DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **"Caracterización de recubrimientos depositados por PVD para sensores de temperatura de frenos de una aeronave"**, realizada por el estudiante Marvin Montoya Rangel, con número de matrícula 1836900 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ingeniería en Aeronáutica con orientación en Materiales.

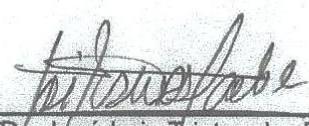
El comité de Tesis



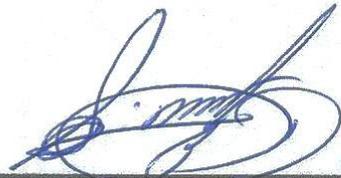
Dr. Facundo Almeraya Calderón
Director



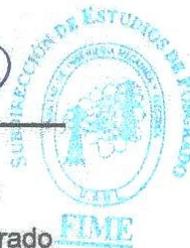
Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
Revisor



Dr. José Luis Trisancho Reyes
Revisor



Vo. Bo.
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Dedicatoria

"A todos aquellos que salieron de sus casas a tierras lejanas y llegaron a un país que los acogió como hijos de su propia sangre y los forjó en competencias específicas para construir un mejor mañana...

...a todos aquellos y a México, este trabajo."

Agradecimientos

"Agradezco infinitamente a todos aquellos que se involucraron con toda la distancia académica y cercanía emocional, para dar el punto final a estos dos años de emociones y experiencias en la presencia de cada uno de ellos. Resalto, de la misma manera, aquellos que por su cercanía académica y financiamiento, pudieron contribuir de forma directa a esta obra que se fue construyendo con la fuerza de cada cincelada, para que al final de algún ocaso sea la luz, la luz del conocimiento, y que estas breves líneas sean esa pequeña vereda para que otros basen sus pasos. Para todos ellos, deseo que el destino o su Dios les dé el justo salario por tan noble causa:."

RESUMEN

Se determinó la dinámica de corrosión de multicapas AlCrN/TiSi(85/15), AlCrN/Ti+CrSi y AlCrN/AlCr(70/30)+Cr depositadas por PVD en una maquina Oerlikon modelo Ingenia. La primera capa AlCrN fue depositada a partir de blancos de alta pureza de Al y Cr en una atmosfera de N a una temperatura de 450 °C sobre placas de 100x100x5 mm de INCONEL 718. La segunda capa fue depositada a diferentes temperaturas en una atmosfera inerte. Los recubrimientos fueron sometidos a análisis transversal por SEM, pruebas aceleradas de corrosión en cámara salina y ensayos electroquímicos con un potenciostado ACM Instruments Auto DC en H₂O, NaCl y H₂SO₄. Los resultados mostraron una adecuada distribución de los recubrimientos sobre el sustrato. Las muestras expuestas en cámara salina no presentaron puntos de oxidación. Para las curvas anódicas, tanto para el sustrato como los recubrimientos presentaron una tendencia a la seudopasivación en las diferentes soluciones. De los resultados de Espectroscopia de impedancia Electroquímica se pudo ver que en los diagramas de Nyquist se presentan semi-círculos incompletos para todos los sistemas en todas las soluciones esto se puede asociar con altos valores de impedancia, caso no ocurrido en AlCrN/Ti+CrSi en H₂SO₄. Se puede concluir que el comportamiento de las velocidades de corrosión obtenida por Resistencia a la Polarización Lineal es muy diverso en función de los diferentes electrolitos. Los recubrimientos PVD presentaron una mayor velocidad de corrosión en H₂SO₄, y tanto AlCrN/TiSi como AlCrN/AlCr + Cr presentaron corrosión localizada debido a la existencia de histéresis positiva. Con impedancia electroquímica permitió conocer las constantes de tiempo así como la resistencia a la transferencia de carga de los recubrimientos multicapa.

Abstract

The corrosion kinetic of multilayers AlCrN / TiSi (85/15), AlCrN / Ti + CrSi and AlCrN / AlCr (70/30) + Cr deposited by PVD in an Oerlikon machine model Ingenia were determined. The first AlCrN layer was deposited from high purity Al and Cr targets in an N₂ atmosphere at a temperature of 450 ° C on 100x100x5 mm plates of INCONEL 718. The second layer was deposited at different temperatures in an inert atmosphere. The coatings were subjected to transversal analysis by SEM, accelerated corrosion tests in saline chamber and electrochemical tests with a potentiostado ACM Instruments Auto DC in H₂O, NaCl and H₂SO₄. The results showed an adequate distribution of the coatings on the substrate. The samples exposed in saline did not show oxidation points. For the anodic curves, both for the substrate and the coatings showed a tendency to pseudopassivation in the different solutions. From the results of electrochemical impedance spectroscopy it was possible to see that in the Nyquist diagrams incomplete semi-circles are presented for all the systems in each solutions, this can be associated with high values of impedance, if not happened in AlCrN/Ti + CrSi in H₂SO₄. It can be concluded that the behavior of the corrosion rates obtained by resistance to linear polarization is very different depending on the different electrolytes. The PVD coatings presented a higher corrosion rate in H₂SO₄, and both AlCrN/TiSi and AlCrN/AlCr + Cr presented localized corrosion due to the existence of positive hysteresis in cyclic cyclic potentiodynamic polarization curves. With electrochemical impedance, it was possible to know the time constants as well as the resistance to load transfer of multilayer coatings.

TABLA DE CONTENIDO

<i>Dedicatoria</i>	v
<i>Agradecimientos</i>	vi
<i>Resumen</i>	vii
<i>Abstract</i>	viii
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Generalidades	11
1.2. HIPÓTESIS	14
1.3. OBJETIVOS	14
1.3.1. Objetivo general.....	14
1.3.2. Objetivos específicos.....	14
1.4. ANTECEDENTES	15
2. MARCO TEÓRICO	27
2.1. CORROSIÓN EN LA AERONÁUTICA.....	27
2.1.1. Tipos de corrosión.....	28
2.1.2. Formas de corrosión.....	30
2.1.3. Factores que afectan la corrosión en las aeronaves	31
2.2. PROTECCIÓN SUPERFICIAL	32
2.2.1. Tratamientos termoquímicos.....	32
2.2.2. Tratamientos electroquímicos	34
2.2.3. Recubrimientos por inmersión en caliente	35
2.2.4. Rociado térmico	36
2.2.5. Deposición en fase vapor	37
2.2.6. Deposición Química de Fase Vapor (CVD).....	37
2.2.7. Deposición Física en Fase Vapor (PVD)	39
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	44
2.3.1. Microestructural.....	44
2.3.2. Electroquímicas	45
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	53
3.1. MATERIALES	53
3.2. TÉCNICAS DE EVALUACIÓN	56

3.2.1.	Prueba de Ultrasonido	56
3.2.2.	Fluorescencia de Rayos X	56
3.2.3.	Prueba de resistencia a la flama	57
3.2.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	58
3.2.5.	Cámara de Niebla Salina.....	59
3.2.6.	Resistencia a la Polarización Líneal (RPL) y Curvas de Polarización Cíclica	60
3.2.7.	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	61
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
4.1.	Análisis microestructural.....	62
4.1.1.	Prueba no destructiva (ultrasonido)	62
4.1.1.	Fluorescencia de rayos X.....	64
4.1.2.	Prueba de resistencia a la flama	65
4.1.3.	Microscopio electrónica de barrido (MEB)	67
4.1.4.	Pruebas aceleradas de corrosión en cámara salina	72
4.2.	Comportamiento electroquímico.....	73
4.2.1.	Potencial de circuito abierto	73
4.2.2.	Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) y Curvas de Polarización Potenciodinámicas cíclicas (CPC).....	75
4.2.3.	Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE	81
5.	CONCLUSIONES.....	90
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	93

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los antecedentes en el que se enmarca de forma general el proyecto. Posteriormente, se escribe la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos para comprobar la propuesta inicial de la investigación. Finalmente, se presenta una revisión bibliográfica acerca de las diversas investigaciones realizadas sobre recubrimientos vinculados con las bicapas que se proponen para mejorar las propiedades electroquímicas del Inconel 718, material usado en la manufactura de sensor de temperatura del sistema de frenos del tren de aterrizaje de una aeronave Embraer 145.

1.1. Generalidades

El crecimiento de la industria aeroespacial mexicana hasta el convertirse en uno de los principales jugadores emergentes a nivel internacional es resultado de los trabajos coordinados por la industria, academia y gobierno. De acuerdo con las estimaciones del programa Estratégico de la Industria Aeroespacial 2010-2020, se espera que esta industria registre exportaciones de 12.267 millones de dólares para 2021, lo que avalaría al país incursionar entre los 10 principales países en manufactura de piezas y partes aeronáuticas, incluso sobrepasando a Brasil y España [1][2].

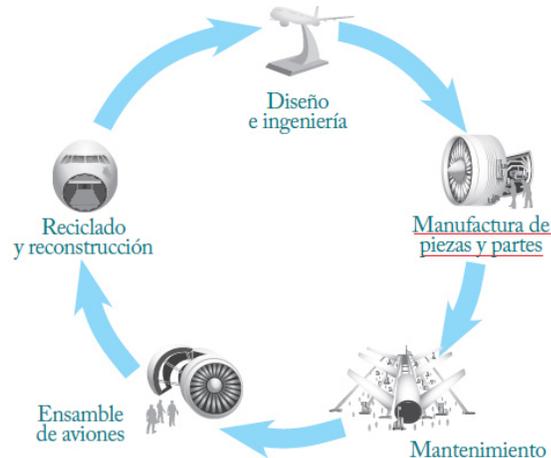


Figura 1.1. Ciclo de vida completo de una aeronave [2]

La estrategia nacional que implementa México en la incursión de una ruta viable en la industria aeronáutica está en el marco del ciclo de vida completo de una aeronave, la cual relaciona el diseño e ingeniería, *la manufactura de piezas y partes*, el mantenimiento, el ensamble de aviones, el reciclado y la reconversión como se muestra en la Figura 1.1. Debido que la seguridad es un factor indispensable durante la vida útil de una aeronave es indispensable contar con un excelente producto en cada etapa del ciclo antes mencionado, lo que conlleva, y en relación a las piezas y partes aeronáuticas, a implementar procesos de manufactura óptimos para reducir los riesgos en las operaciones y aumentar tanto la vida útil como obtener una alta confiabilidad en condiciones de servicios de cada elemento manufacturado, como en el caso específico de los sensores de temperatura de un sistema de frenos de un tren de aterrizaje.

Desde las década de los 70's se han desarrollado frenos en base de materiales compuestos (C-C), con la finalidad de mejorar la transformación de la energía cinética en calor a través de la fricción y la rapidez de disipación del calor como consecuencia, presentando también atención en fenómenos de corrosión [3][4]. No obstante, un control de dicha temperatura de frenos del tren de aterrizaje es de vital importancia debido que en condiciones de servicio la temperatura alcanza altos umbrales que podrían relacionarse con la integridad del sistema debido al severo desgaste. Un sensor (termopar) es una opción valiosa para dicho control puesto que proporciona la temperatura del conjunto de discos de

carbono en tiempo real, la misma que puede ser transformada en alarma al piloto cuando haya alcanzado un límite establecido. El interés de conocer esta temperatura radica en el hecho que es necesario esperar un tiempo considerable para que los frenos se enfríen lo suficiente para una nueva operación.

Unos de los problemas más importantes en los sensores térmicos de los frenos de fricción de una aeronave, es la posible diferencia (retardo) que existe entre la temperatura indicada y la temperatura del real del freno, lo que puede relacionarse con la ubicación del termopar con la fuente de calor como también a defectos superficiales causados por ambientes altamente corrosivos en condiciones de servicio [5][6]. Los sensores térmicos no cuentan con características completas de desempeño: pueden lograr buenas propiedades mecánicas y superficiales pero son compensadas negativamente por el tiempo de respuesta al cambio de temperatura, o viceversa.

Es conocido que el cambio de las propiedades físicas de las superficies puede obtenerse por medio de un proceso de deposición de materia y/o la modificación de la superficie sin que exista un recubrimiento. Por ejemplo, los álabes de las turbinas de una aeronave pueden ser recubiertos y luego pasar por un proceso de granallado para mejorar la resistencia a la oxidación y la respuesta ante esfuerzos a compresión [7][8]. Es así, que la fabricación y la mejora de elementos estructurales y funcionales implica el uso de diferentes métodos para lograr superficies con buenas propiedades en términos de las características físicas, mecánicas y químicas. Investigaciones relacionadas con recubrimientos obtenidos por medio del método de deposición física de vapor (PVD, Physical Vapor Deposition, por siglas en inglés) demuestran que esta técnica es una de las directrices en la ingeniería de superficies puesto que garantiza recubrimientos con alta resistencia a la corrosión, desgaste, dureza y fricción con una excelente adherencia con el sustrato lo que va significar una aumento en la vida útil del sustrato [9][10].

En los estudios sobre materiales para la protección superficial relacionados con la deposición de materia se han abordado sistemas TiN, TiCN, $(Ti_{1-x}Al_x)N$ y recientemente en $[Al_{1-x}Cr_x]N$, los cuales fueron introducidos en las industrias para mejorar la resistencia oxidación a temperaturas alrededor de 500 y 900 °C de pizas estructurales y funcionales sin que existan deficiencias mecánicas [11]. De igual forma, sistemas ternarios como TiSiBN, Ti-Si-N [12], TiCrN y AlCrN han sido sinterizados por PVD con buenas propiedades

superficiales y mecánicas [13]. Sin embargo, las multicapas de recubrimientos depositadas por PVD permiten una excelente resistencia al desgaste, buena adherencia y elimina todos los riesgos relacionados con los procesos galvánicos [14], incluso, mejor que los recubrimientos homogéneos [15].

Es entonces, que en la búsqueda de nuevas combinaciones de materiales que aporten una mejora en las características de los materiales existentes se halla un sinnúmero de sistemas binarios, ternarios, etc. configurados como monocapas o multicapas. Es por esta razón, que en el siguiente proyecto de investigación se pretende mejorar la respuesta ante ambientes corrosivos del Inconel 718, material que se ha propuesto anteriormente en la manufactura de un sensor de temperatura de un sistema de frenos de un tren de aterrizaje de una aeronave Embraer 145. Esto será posible mediante la aplicación de bicapas a base de cromo (Cr), titanio (Ti) y aluminio (Al) mediante la técnica de PVD.

1.2. HIPÓTESIS

Con la aplicación de un recubrimiento por PVD a base de cromo (Cr), titanio (Ti) y aluminio (Al) sobre un sustrato de Inconel 718 mejorará tanto la resistencia a la corrosión como la respuesta a la temperatura en la que está expuesto en condiciones de servicio.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

Caracterizar por técnicas electroquímicas, la cinética de corrosión de recubrimientos multicapas TiSi(85/15)/AlCrN(70/30), TiCrSiN/AlCrN y AlCrN(70/30)+Cr / AlCrN depositadas por la técnica PVD en Inconel 718 inmersa en H₂O, NaCl y H₂SO₄.

1.3.2. Objetivos específicos

- Analizar la composición química de los recubrimientos obtenidos por PVD.
- Caracterizar por Microscopia electrónica de barrido los recubrimientos multicapa

- Caracterización de los recubrimientos con técnicas electroquímicas: Resistencia a la Polarización Lineal (ASTM G59), Curvas de Polarización potenciodinámica Cíclicas (ASTM G61) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (ASTM G106); en presencia de ambientes ácidos (NaCl y H₂SO₄).
- Evaluar los recubrimientos multicapa en pruebas aceleradas de corrosión de Cámara Salina (ASTM B117).
- Determinar el espesor de los recubrimientos por Ultrasonido.

1.4. ANTECEDENTES

La industria aeronáutica hoy en día 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 [16]. Inicialmente, fueron recubrimientos de difusión de aluminio sobre superaleaciones a base de Ni, por la técnica de cementación por empaquetamiento [17]. 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 [18].

Para fechas cercanas, recubrimientos duros tales como TiN [19], TiC [20],[21], TiCN [22], Al₂O₃ [23] fueron depositados por la técnica de deposición química en fase vapor (CVD [24], Chemical vapor deposition, por sus siglas en inglés) en herramientas de mecanizado con el fin de aumentar su dureza y por tal, la vida útil. Sin embargo, debido que CVD es una técnica de un alto gasto de energía debido a su alta temperatura de operación aunado con altas concentraciones de cloruros que pueden provocar fenómenos de corrosión y descamación con la exposición en el aire en la síntesis de recubrimientos TiN, CVD es método costoso y poco efectivo para la síntesis de recubrimientos duros con una buena protección superficial. Bajo lo anterior, y a requisitos propios en la aplicación del plasma en

CVD, la técnica de PVD se propone en la ingeniería de superficies como una directriz que garantiza revestimientos con altas propiedades funcionales en términos de características mecánicas, resistencia al desgaste y corrosión, sin que existan problemas relacionados con las elevadas temperaturas durante la deposición del recubrimiento en relación con el punto de fusión de los sustratos [9][11].

Uno de las primeras aplicaciones industriales en recubrimientos depositados por PVD fue en herramientas de maquinado a razón que monocapas de TiN, proporcionan alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y estabilidad química durante condiciones de servicio [25]. Además, son sistemas capaces de reducir la tendencia a la formación de grietas sobre la herramienta de corte lo que podría conducir a fallas catastróficas. En las operaciones de torneado donde el modo principal de falla es el desgaste, el revestimiento TiN proporciona una resistencia mejorada al desgaste abrasivo y químico [26]. De otra manera, los nitruros de metales transición se reportan como resistentes al desgaste y químicamente estables antes agentes corrosivos; es así que recubrimientos de CrN pueden combinar estas dos características y surge como un recubrimiento de primera generación óptimo para la mejora de la estabilidad superficial de estructuras y elementos funcionales [27]. El CrN es menos duro que TiN pero muestra una excelente resistencia a la oxidación puesto que permite la formación de una capa pasivante de Cr_2O_3 por debajo de los $700\text{ }^\circ\text{C}$ [28][29].

Investigaciones posteriores mostraron un interés en la mejora general de las propiedades de CrN incluyendo la resistencia a la oxidación a temperaturas altas. Tales experimentaciones radicaron en estudios sobre recubrimientos ternarios caracterizados por su alta dureza, alto punto de fusión, buena resistencia al desgaste y la corrosión, entre otras características, comparado con un compuesto binario [30]. Comportamientos ante la oxidación de sistemas ternarios de la forma Cr-X-N (X=Ti, Al, B, C, Ta, Zr, Mo, Nb) han sido estudiados [31]-[36]. Se ha demostrado que una pequeña cantidad de un tercer material en CrN cambia la morfología, la estructura y las características superficiales de la película, lo que permite el uso del mismo en diversas aplicaciones [37][38].

A partir de ahí surgen diversas investigaciones sobre AlCrN, llamada *Alcrona* [39]. Se ha comprobado que la resistencia a la oxidación de películas de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 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

$\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ para $x=0.7$ que en películas de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Esto se cree que se debe a la presencia de óxido de aluminio y óxido de Cr sobre la superficie [40], similar como se reporta en otro informe donde la fase CrAlN coexiste con fases de CrN y AlN incluyendo los óxidos descritos [41]. Los autores concluyen que el CrAlN presenta una buena resistencia a la oxidación a 800 y 900 °C.

De igual manera, se reportó un estudio sobre recubrimientos AlCr depositados por la técnica de PVD en atmósferas de Ar-N₂. La intención fue investigar la influencia de los contenidos de cromo y nitrógeno sobre el comportamiento de acoplamiento galvánico de sustrato/revestimiento en NaCl al 3%. Inicialmente, parámetros electroquímicos tanto del Al, Al-Cr 18 como del Al-Cr 25 (correspondiente a un 18 % at. y 25 % at. de Cr en Al) fueron hallados. En cuanto a la comparación del potencial en circuito abierto se mostró que la incorporación de Cr permite un corrimiento de los potenciales hacia valores más positivos de forma similar que el potencial de corrosión con una disminución de la corriente de corrosión. Este fenómeno, según la investigación es motivado por la formación de recubrimientos amorfos los cuales presentan una excelente resistencia intrínseca a la corrosión en soluciones salinas, aunado con un corrimiento de potenciales de picadura hacia valores más positivos, como en el caso de Al-Cr 18 y Al-Cr 25 con -690 y -400 mV/SCE, respectivamente. En cuanto a la protección catódica con Al-Cr se reporta como un sistema eficiente para la protección del sustrato acero AISI 4135; sin embargo, con el aumento de la concentración de Cr en Al disminuye la capacidad de protección. Con la incorporación de N en el sistema, se logra una mejora en la resistencia a la picadura de -857 a -490 mV/SCE. Adicionalmente, la adición de N mejora la estabilidad de la fase amorfa y mejora la densificación del recubrimiento [42].

Recientemente, se realizó un estudio de la resistencia a la oxidación de recubrimientos CrN y CrAlN y se constató la presencia de micro-poros en función de la temperatura, esto puede explicar la razón de la oxidación de estos recubrimientos. Según el estudio, los micro-poros son formados debido a la difusión de átomos de nitrógeno y iones de cromo hacia la superficie bajo suficiente energía térmica y por lo tanto avala la existencia de su óxido. Se concluye que la resistencia a la oxidación del recubrimiento CrAlN es mejorada según la adición de Al y que la dureza a altas temperatura de CrAlN es mayor que CrN, por esta razón es un recubrimiento óptimo para herramientas de corte y maquinado [43]. Posteriormente, se

presentó una investigación del comportamiento de la corrosión de los recubrimientos CrAlN y TiAlN depositados sobre un acero AISI D2 [44]. Los parámetros de la prueba de polarización potencioestática fueron obtenidos. Se pudo obtener que tanto el potencial de corrosión fue más positivo como la densidad de corriente menor en CrAlN que TiAlN y el sustrato en una solución de NaCl a 0.5 M a temperatura ambiente. Se discriminó que la resistencia a la polarización del acero, TiAlN y CrAlN fueron $0.3314 \Omega/\text{cm}^2$, $19.1714 \Omega/\text{cm}^2$ y $14.0230 \Omega/\text{cm}^2$, respectivamente. También se reportó por DRX la presencia de fase de Cr_2N , $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$, AlN y Fe_2N . Además de los estudios anteriores, se han reportado documentos que estudian el comportamiento de mono-capas de TiN, CrN, CrAlN y TiAlN sobre un sustrato de acero 304 depositados por PVD.

En la referencia [45], se halló que las densidades de corriente y los potenciales de corrosión fueron menores para todos los sustratos recubiertos en comparación con el sustrato. En la solución donde se comportó mejor CrAlN fue en NaCl donde el potencial de corrosión para el sustrato fue -449 mV y del recubrimiento fue de -161 mV . Diversos estudios se han reportado sobre Al-Cr-N con distintas concentraciones de Al y Cr pero estos han sido para la evaluación de propiedades tribológicas y propiedades mecánicas. Por ejemplo, se ha demostrado que una cantidad de C afecta las propiedades superficiales. Un incremento de C en el sustrato (acero al carbón) resulta en una mejora en la adhesión entre el recubrimiento y el mismo sustrato [46], sin un estudio de la corrosión.

Un trabajo relevante sobre un recubrimiento de AlCrN sobre Inconel 718 se reporta en [47]. En este trabajo se presenta la deposición por PVD de recubrimientos nanoestructurados de AlCrN y TiAlN sobre el sustrato Inconel 718 con su respectiva caracterización estructural y cinética de oxidación. El análisis termogravimétrico demostró un comportamiento parabólico con constantes de cambio diferentes para cada sistema. Por ejemplo, para TiAlN y AlCrN fueron $0.038\text{E}-10 \text{ gm}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ y $0.030\text{E}-10 \text{ gm}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$, respectivamente, menores que el Inconel 718. Las fases presentes son Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO, NiCr_2O_4 and Fe_2O_3 .

Otros sistemas que hacen parte de las multicapas AlCrN/TiSiN (85/15), AlCrN/CrTiSiN y AlCrN/AlCrN (70/30) + Cr se han investigado; no obstante, existe poca información con respecto a la caracterización electroquímica. Últimamente se ha estudiado las características de TiSiN en función a la relación de N_2/Ar como la presión del gas en la

síntesis por pulverización catódica (magnetron sputtering). Se mostró que la dureza aumentó de 24 GPa a 58 GPa con una relación de 3:1 de N₂/Ar con un aumento de presión de 0.2 Pa a 0.4 Pa. Para presiones más altas la dureza decrece gradualmente. Por otro lado, el coeficiente de fricción decrece en función de la relación de N₂/Ar y la presión de gas [48]. Otra investigación [49] similar se estudia la influencia de la presión de sputtering en la estructura y propiedades de las películas de Ti-Si-N sobre un sustrato de Silicio. El análisis microestructural revela que existe una transformación a granos uniformes en las películas y un cambio de porosidad con aumento de la presión de pulverización catódica. La rugosidad superficial de las películas de Ti-Si-N aumenta con la presión. La dureza y los valores de módulo de Young de las películas de Ti-Si-N son 33.7 y 278.6 GPa, respectivamente, con 0.7 Pa de presión de pulverización catódica, pero disminuye con un aumento adicional en la presión de pulverización catódica debido al aumento de la porosidad de las películas.

Se publicó un estudio sobre las propiedades tribológicas y corrosivas de recubrimientos TiSi(N,O) sintetizados por deposición de plasma por arco catódico [50]. El comportamiento de la corrosión fue evaluada en una solución acuosa con un 3.5 wt.% de NaCl y la interpretación fue llevada por medio de curvas potenciostáticas a partir de la variación del flujo de O durante el depósito. Los resultados mostraron que todos los potenciales de corrosión de los recubrimientos son más nobles que el sustrato de acero SKH51 (-0.752 V). Además, se reportó que la densidad de corrosión del sustrato (14.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) fue superior que los distintos recubrimientos con distintas concentraciones de O. Se puede notar que TiSiN reveló mayor resistencia a corroerse que aquellos recubrimientos con contenido de O. También se reporta, que tanto la dureza como en la velocidad de desgaste de los revestimientos TiSi (N, O) disminuye a medida que aumenta la concentración de oxígeno.

Otro sistema que compone las multicapas es CrTiSiN; sin embargo, para este sistema no fue posible encontrar una amplia información en su comportamiento electroquímico. Se reporta que los recubrimientos Ti-Cr-Si-N aumentan significativamente la dureza de 28 GPa hasta 42 GPa con un contenido de Si de 8 at% debido al refinamiento de los cristalitas y características de la microestructura [51]. Subsecuentemente, sistemas que componen este recubrimiento se han estudiado. En la referencia [31] se investigó 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. Por medio de DRX se pudo

determinar la presencia de productos de oxidación como Cr_2O_3 y SiO_2 los cuales se describe que fueron formado por la gradual difusión de átomos de Cr y Si hacia la superficie como la difusión de O hacia el interior del recubrimiento. La cinética de oxidación de la muestra mostró un comportamiento parabólico, lo que indicó que el proceso de difusión prevaleció durante la oxidación.

Más recientemente, se reportó un estudio sobre la corrosión y desgaste de los mismos sistemas en agua de mar. Se publicó que después de inmersión a $20\text{ }^\circ\text{C}$ en agua marina artificial preparada artificialmente según ASTM 1141-98, no existió indicación de picadura lo que puede indicar una excelente resistencia a la corrosión. Según las curvas de polarización potencioestática se muestra un densidad de corriente menor en los recubrimientos que el sustrato (no reportan la velocidad cuantitativamente). La explicación que relacionan los autores a este fenómeno es que CrN son químicamente inertes a la solución Cl^- , por lo que estos recubrimientos pueden separar el sustrato del agente externo y por lo tanto protegerlo de las picaduras y hendiduras. De igual manera, se observa que la densidad de corriente anódica de CrSiN es más baja de que CrN (según las curvas potenciodinámicas) lo que puede relacionarse con la densidad estructural [52]. Por otro lado se ha reportado que un recubrimiento de TiN sobre una aleación de aluminio 7075 depositado por pulverización catódica (sputtering) es recomendable para obtener superficies duras. La dureza y aumenta según la cantidad de N en la matriz $\alpha\text{-Ti}$ (170 - 840 HV) [53].

Como se ha expuesto anteriormente, el estudio sobre la protección superficial con *recubrimientos monocapa - multi-componentes* contra agentes corrosivos a diferentes temperaturas es reducido, de igual manera, recubrimientos en forma de multicapa han sido depositados por PVD. Este tipo de recubrimiento se logran a partir de depósitos de capas de diversas fases con diversas propiedades intrínsecas una sobre otra tal que forme un recubrimiento multicapa [54] lo que puede conllevar a una alta resistencia al desgaste, buena adherencia y con la capacidad de eliminar en la mayor medida los riesgos de fenómenos relacionados con los procesos galvánicos [14][55], mejor, incluso, que recubrimientos homogéneos [15]. Sistemas como Ti/CrN y Ti/TiAlN depositados por PVD sobre latón fueron estudiados en función del número de capas sobre un sustrato. Se demostró que el número de capas resulta en proporción en la mejora en la resistencia de la corrosión [56]. Multicapas duras de al menos una capa de $(\text{Al}_y\text{Cr}_{1-y})\text{X}$ ($0.2 \leq y \leq 0.7$) y/o una capa de $\text{Ti}_2\text{Si}_{1-z}$

($0.99 \geq z \geq 0.7$), donde X es uno de los siguiente elementos N, C, B, CN, BN, CBN, NO, CO, BO, CNO, BNO, CBNO, preferentemente N o CN mejoran la resistencia al desgaste [57].

Se ha reportado que la protección contra la corrosión de los diversos componentes de las aeronaves es un factor importante en la seguridad de las operaciones; y por tal, se ha buscado un método confiable, o por lo menos, una manera más eficiente en la protección de elementos estructurales y funcionales ante ataques corrosivos. El interés que se ha propuesto de multicapas (Figura 1.2) es debido que cada elemento proporciona una característica específica. En [58], aunque no es un estudio reciente, se propone una discusión de la importancia del uso de multicapa como recubrimientos en componentes de una aeronave de la siguiente manera en el caso de un recubrimiento bicapa: la capa superficial proporciona la protección ante la corrosión cuando la capa inferior (capa/sustrato) está con ciertos defectos.

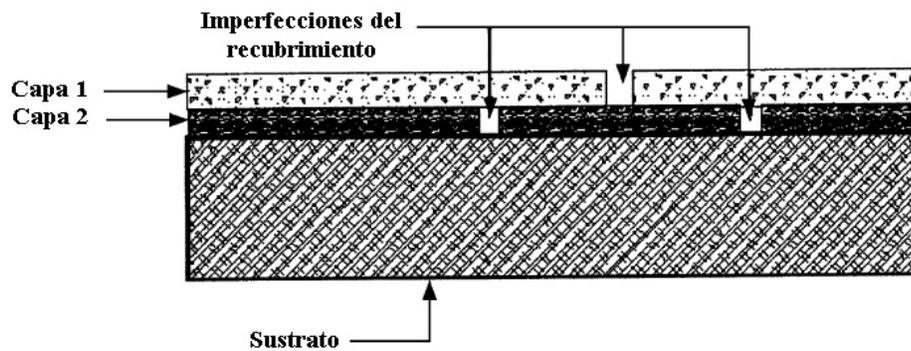


Figura 1.2. Recubrimientos multicapa - mejora de los efectos de la imperfección en la protección. Modificado de [58].

Para bicapas AlCrN(70/30)/TiSiN(85/15), AlCrN/CrTiSiN y AlCrN/AlCrN+Cr no fue posible encontrar literatura relacionada en cuanto a sus propiedades mecánicas y a su comportamiento ante la corrosión. Recientemente se publicó una investigación de monocapas de TiAlN, AlCrN y la bicapa AlCrN/TiAlN los cuales fueron depositados sobre carburo de tungsteno por la técnica de PVD para aplicaciones de herramientas de corte. De su caracterización microestructural por SEM se reveló que tanto AlCrN y AlCrN/TiAlN fueron uniformes y altamente densos sin gran cantidad de micro-cavidades. Sin embargo, el recubrimiento TiAlN no fue uniforme y presentó alta densidad de poros. La dureza de la bicapa (32.75 GPa) fue superior que AlCrN (31.26 GPa) y TiAlN (26.76 GPa). Se reporta un

módulo de Young de 561.97 GPa para AlCrN/TiAlN [59]. En este estudio no se reporta una caracterización electroquímica.

La monocapa de CrN y la bicapa de CrN/CrAlN se depositaron sobre un sustrato de acero (AISI 52100) por la técnica de PVD. La evaluación de la dureza resultó en 30 GPa y un módulo de Young de 382 GPa para la bicapa, propiedades superiores que la monocapa con 4 GPa y 240 GPa, respectivamente. Estas características los autores la relacionan con la disminución del tamaño de cristalito consecuencia del cambio de composición (sustitución de átomos de aluminio por cromo), refinamiento de grano y un alto número de interfaces (bloqueo de dislocaciones). De igual manera, este documento no reporta un estudio ante agentes corrosivos [60].

Un estudio sobre la microestructura y propiedades electroquímicas de las bicapas CrAlN/SiN [61] y TiN/TiAlN [62] se han reportado. Para el último sistema, los potenciales fueron calculados a partir de la extrapolación de las curvas anódicas y catódicas de Tafel. El potencial de corrosión del acero como sustrato fue -0.837 V en contra posición a -0.546 V para TiN/TiAlN, lo que indica una mejor resistencia a la corrosión para la bicapa. En cuanto a la densidad de corriente fue menor que el sustrato. La resistencia a la corrosión de TiAlN es mejor que TiN debido a la adición del tercer elemento a los nitruros de metal de transición. Con la adición de Al se soporta la formación de una capa de Al_2O_3 sobre la superficie el cual pasiva la misma ante ambientes corrosivos. Para el estudio de la bicapa de CrAlN/SiN se comprobó que tanto CrAlN ($E_{corr}=-255.3$ mV) y la multicapas ($E_{corr}=-218.5 - 10.5$ mV) depositadas sobre acero inoxidable 420 ($E_{corr}=-787.4$ mV) demostraron una buena protección ante la corrosión. La variación de los potenciales de corrosión de las multicapas se debe a la variación de la relación del espesor de cada capa; es decir, el potencial de corrosión de -218.5 mV corresponde a una relación de 4/0.3 y 10.5 mV a 4/1.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Los sensores de temperatura de frenos del tren de aterrizaje son de gran importancia para la seguridad de la aeronave, ya que permiten detectar si la temperatura de ese sistema es ideal para su funcionamiento óptimo evitando de esta manera daños catastróficos. Se ha

demostrado que los frenos de las aeronaves absorben grandes cantidades de energía cinética para detener la aeronave durante el aterrizaje. Durante una operación normal la temperatura de los discos del freno pueden aumentar hasta 600 a 800 °C, incluso hasta más de 1000 °C durante un despegue abortado. Es así que bajo a estas temperaturas y atmosferas corrosivas todo el sistema de frenos puede sufrir degradación en sus propiedades tribológicas lo que conlleva para su protección superficial la aplicación de un tipo recubrimiento [63][64].

Aunque no existen reportes publicados de recubrimientos de sensores de temperaturas de frenos del tren de aterrizaje y específicamente de un Embraer 145 (Figura 1.3), con lo anterior se demuestra que un sistema de frenos de una aeronave está en condiciones extremas en las que los diversos componentes quedan expuestos ante el deterioro físico. Como consecuencia de ello, las características funcionales de los sensores de temperatura de inmersión usados allí se influenciarán en tales condiciones de trabajo.



Figura 1.3. Aeronave Embraer 145.

El presente proyecto de investigación tiene como finalidad, la caracterización de tres recubrimientos multicapa depositados por PVD, en un sensor de temperatura de frenos del tren de aterrizaje fabricado de Inconel 718 de un avión Embraer 145. Estos sensores alimentados eléctricamente están conectados a una pantalla multifuncional los cuales emiten una señal dependiendo del rango de temperatura en el que se encuentren. Dicho sensor estará escalado dentro del rango de los 0 a 500 °C y estará controlado para emitir una señal de luz

verde siempre y cuando la temperatura leída sea menor a 200 °C o de luz ámbar en caso de que la temperatura detectada sea mayor a 200 °C [65].

Las temperaturas de los frenos tienden a aumentar de un aterrizaje a otro durante las operaciones de vuelo corto. En un caso particular, en el primer aterrizaje del día, los frenos están relativamente fríos debido al tiempo transcurrido desde la última disipación significativa de energía. Sin embargo, cuando el avión tiene el siguiente vuelo los frenos se mantendrán calientes desde el aterrizaje anterior y se acumulará más energía. Durante el siguiente aterrizaje, el mismo esfuerzo de frenado producirá temperaturas máximas. Debido a estos factores, una indicación de alerta ocurrirá más probablemente hacia el final del día y especialmente en un clima caliente. Si las condiciones de aterrizaje de un avión exceden ciertos límites de temperatura explícitos en el manual de vuelo del avión, la salida puede retrasarse durante un período de tiempo prescrito para que los frenos se enfríen [66]. Es por esta razón, que la temperatura censada por el termopar debe ser precisa ya que puede relacionarse directamente con un severo desgaste del sistema.

Un termopar es una opción valiosa para la medición y por lo tanto para el control de la misma puesto que proporciona la temperatura del conjunto de discos de carbono en tiempo real, la misma que puede ser transformada en alarma al piloto cuando haya alcanzado un límite establecido.

Unos de los problemas más importantes en los sensores térmicos de los frenos del tren de aterrizaje es la posible diferencia (retardo) que existe entre la temperatura indicada y la temperatura del real del freno, lo que puede relacionarse con la ubicación del termopar con la fuente de calor como también a defectos superficiales causados por ambientes altamente corrosivos en condiciones de servicio como se ha mencionado anteriormente. En otras palabras, los sensores no cuentan con características completas de desempeño: pueden lograr buenas propiedades mecánicas y/o superficiales pero son compensadas negativamente por el tiempo de respuesta al cambio de temperatura, o viceversa.

Mediante la presente investigación se pretende optimizar las características de funcionamiento de este sensor, así como aumentar su vida útil auxiliando a la pieza para soportar de mejor manera ambientes corrosivos y choque térmico. Esto será posible de lograr mediante la aplicación de un recubrimiento especial adicionado mediante la técnica de PVD. De esta manera, el resultado que se persigue a través de esta propuesta es la estandarización

de un proceso que permita optimizar el funcionamiento del sensor mediante la aplicación de recubrimientos especiales. Este proceso debe incluir cada una de las variables que intervienen, tales como materiales aplicados en el recubrimiento, tiempos de exposición, material base, entre otros factores.

Gracias al producto resultante del proyecto se tendrá, por un lado, una respuesta de alerta en los frenos óptima (sin retrasos), la cual otorgará mayor seguridad en caso de un despegue abortado y permitiendo lograr un aprovechamiento de las distancias disponibles en la pista de aterrizaje. Por otro lado, mejorará la tanto la resistencia ante agentes corrosivos permitiendo un censo constante de la temperatura como un aumento de su vida útil. En este sentido, es claro que un sistema de seguridad referente a la temperatura de frenos en el panel principal contribuirá a que el piloto tenga la certeza de que los frenos se han enfriado lo suficiente para un despegue seguro ya que, de no ser así, podría generarse un incendio en caso de derrame de fluidos inflamables o un sobrecalentamiento que dañe algunas partes del tren de aterrizaje (llantas, rines, el eje y soportes de la rueda y el sistema hidráulico de frenado). Así mismo, el sistema de sensores cuenta con la morfología tal que será colocado internamente en el sistema de frenado para asegurar la temperatura en tiempo real del mismo vinculando inicialmente la calidad y las propiedades de los materiales actualmente utilizados, mediante desarrollos de alta tecnología como el recubrimiento mediante la técnica de PVD.

La ingeniería de materiales es un área de oportunidad en el campo de los recubrimientos y el estudio de las superficies de los componentes. Esto se atribuye que por un costo relativamente bajo y sin la necesidad de cambios en el diseño estructural de una pieza, es posible conferir propiedades tribológicas y mecánicas novedosas para diferentes aplicaciones industriales, en este caso para la mejora en las resistencia a la corrosión de un sensor de temperatura para frenos del tren de aterrizaje de un avión Embraer 145. Las propiedades que los recubrimientos pueden otorgar a las superficies, generan ventajas competitivas, como el aumento de la vida útil, resistencia a la corrosión, bajo costo de materias primas, protección contra el desgaste y sensibilidad a los cambios de temperatura (fatiga térmica).

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.

Para finalizar, cabe anotar que aunque las superaleaciones a base Ni tienen una alta resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas no es suficiente esta protección intrínseca para las diferentes condiciones extremas de trabajo en la que es expuesto; sin embargo, el Inconel 718 se propone como un material óptimo para suplir materiales que actualmente son manufacturados este tipo de sensores (aluminio, aceros inoxidable y platino) con el suplemento del recubrimiento en cuestión. El interés que surge sobre esta superaleación y surja como una opción tecnológicamente viable para conferir las propiedades antes mencionadas radica en su capacidad para conservar sus propiedades mecánicas y superficiales al ser expuestos a altas temperaturas. Esto es de suma importancia debido a las altas temperaturas que se pueden generar en el sistema de frenado y que pueden afectar negativamente el funcionamiento del termopar constituyendo en una lectura incorrecta de este parámetro de alta importancia para la integridad de la aeronave.

CAPÍTULO 2

En este capítulo se aborda el marco teórico del trabajo por realizar. Este se constituye en tres partes: i) la corrosión en la industria aeronáutica, allí se abordan los tipos y formas de la corrosión en la industria con sus respectivos factores que la promueven; ii) también se describen algunos métodos usados en la protección superficial de diversos materiales y finalmente (iii) se exponen las técnicas de evaluación implementadas en los recubrimientos realizados en el presente trabajo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. CORROSIÓN EN LA AERONÁUTICA

Es conocido que los materiales implementados en las estructuras de las aeronaves son aleaciones a base de aluminio (serie 2xxx y 7xxx), magnesio, berilio, titanio, aceros, superaleaciones a base níquel (Inconel) y materiales compuestos. Tales materiales bajo ciertas condiciones pueden sufrir deterioro ya sea por un ataque químico o electroquímico lo que puede desencadenar en la disminución de la vida útil del mismo componente a razón de efectos descritos en la Tabla 2.1, entre otras.

La corrosión no detectada y/o no tratada puede desencadenar en la disminución en la capacidad de carga de las estructuras primarias o actuar como sitios de nucleación para grietas por fatiga o corrosión bajo tensión. Por lo tanto, si no se controla este fenómeno puede causar un eventual fallo estructural o funcional llegado caso del elemento de la aeronave.

Tabla 2.1. Efectos de la Corrosión sobre la Integridad Estructural de las Aeronaves [67].

Efectos de la Corrosión sobre la Integridad Estructural de las Aeronaves	Alcance
Reducción de las secciones transversales afectadas	Global o local
Producir una concentración de esfuerzos	Local
Fisuras de nucleados. Fuente de agrietamiento de múltiples sitios	Local o global
Producir desechos de corrosión. Esto puede afectar la superficial - susceptibilidad a corrosión por picadura	Local y global
Causar el crecimiento de grietas asistido por el medio ambiente en condiciones cíclicas (fatiga por corrosión) o por carga sostenida	Local
Crear una condición de fragilización en el material que posteriormente afecta el comportamiento	Local o Global

2.1.1. Tipos de corrosión

El deterioro de un metal por corrosión puede ser por ataque químico o electroquímico. A partir de ellos pueden suceder daños superficiales y en el interior del material; no obstante, aunque su clasificación difiere, en ambos tipos de corrosión el metal se convierte en un compuesto metálico tal como un óxido, hidróxido o sulfato (después de la exposición). En otras palabras, el proceso de corrosión implica siempre dos cambios simultáneos: el metal atacado u oxidado sufre lo que se puede llamar cambio anódico (ánodo), y el agente corrosivo se reduce y puede considerarse como el cambio catódico (cátodo).

- *El ataque químico* es consecuencia de una exposición directa de una superficie desnuda a compuestos cáusticos líquidos o gaseosos, dentro de los agentes más comunes que causan el ataque químico directo en los aviones son:
 - El derrama ácido de las baterías o los gases de las baterías.

- Depósitos de flujo residuales derivados de inadecuados limpiados, soldaduras, soldadura fuerte, o juntas soldadas.
- Soluciones de limpieza cáustica.

En la actualidad, con el uso de baterías selladas de plomo-ácido y de baterías de níquel-cadmio el ácido derramado es cada vez menos un problema. El uso de estas unidades cerradas disminuye los peligros del derrame de ácido y vapores de las mismas. Además, muchos de fundentes utilizados en la soldadura fuerte son corrosivos, los cuales pueden atacar los metales o aleaciones en donde se produce la unión. Por lo tanto, es importante eliminar los residuos de la superficie metálica inmediatamente después de la operación de unión para evitar corrosión localizada. El último factor que se describió, son las soluciones de limpieza cáustica (hidróxido de calcio). Algunas soluciones de limpieza utilizadas en la eliminación de corrosión son agentes potencialmente corrosivos; por lo tanto, se debe prestar especial atención a su eliminación completa después de su uso en aeronaves.

En un *ataque electroquímico* se requiere de un medio acuoso por donde se trasmite el un flujo de iones que en contacto con el metal genera a través de él un flujo de electrones (Figura 2.1), un escenario responsable de la mayoría de las formas de corrosión en la estructura de la aeronave y sus componentes, como se ilustra a continuación [68].

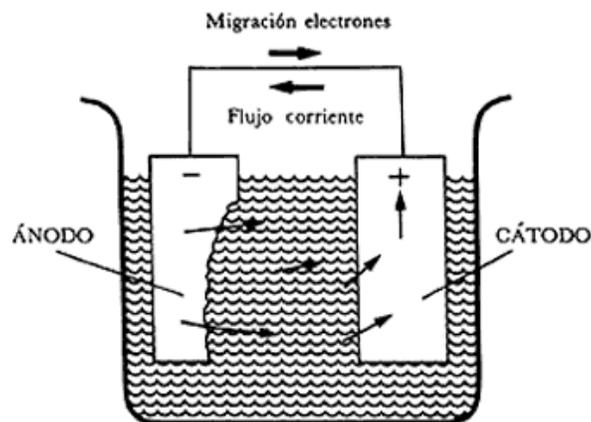


Figura 2.1. Corrosión electroquímica [69].

En la Figura 2.1 las flechas **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** r representan el trayecto de la corriente eléctrica (no electrones) que fluyen a la solución

desde el ánodo (-) al cátodo (+) y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor (cobre por ejemplo).

La corrosión electroquímica resulta entonces de la formación de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden del 70% o superior [69].

2.1.2. Formas de corrosión

Las formas más comunes de corrosión presentadas en una aeronave, aunque mecánicamente diferentes, son similares en términos de sus potenciales efectos sobre la integridad estructural. Existen diferentes formas de corrosión en las aeronaves Figura 2.2 las cuales dependen del metal, la forma, el tamaño, las características específicas, las condiciones atmosféricas, y los agentes productores (Figura 2.2). Las formas más comunes que se encuentran en las estructuras de la las aeronaves son:

- Corrosión general
- Diferente metal en la corrosión (Galvánica)
- Corrosión intergranular
- Corrosión bajo tensión
- Corrosión por fricción

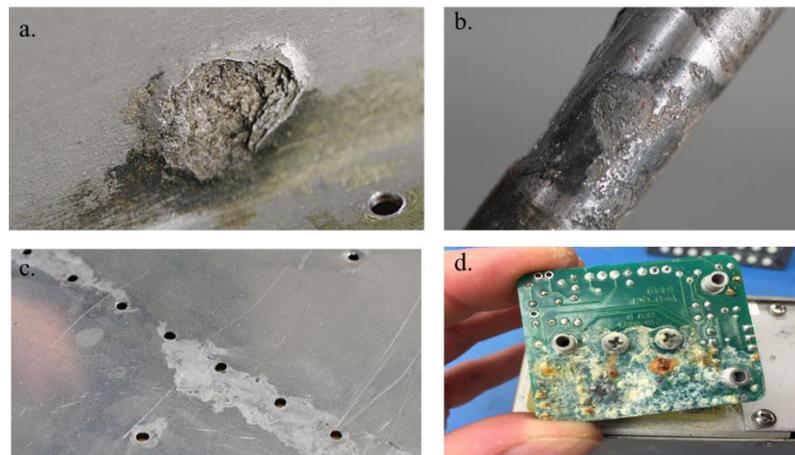


Figura 2.2. Formas de corrosión, a) exfoliación intergranular, b) galvánica, c) superficial y d) sobre circuitos electrónicos [68][70].

2.1.3. Factores que afectan la corrosión en las aeronaves

Las aeronaves experimentan diferentes atmósferas, como el entorno predominantemente marino (con la exposición al agua de mar y aire salado), el aire con alta humedad y gases industriales, el cambio de temperatura son condiciones ideales para la corrosión electroquímica.

- *Clima*

Las aeronaves experimentan diferentes atmósferas, como el entorno predominantemente marino (con la exposición al agua de mar y aire salado), el aire con alta humedad y gases industriales, el cambio de temperatura son condiciones ideales para la corrosión electroquímica.

- Materiales extraños

Los materiales extraños que se adhieren a la superficie son un factor que se puede controlar para evitar la aparición y propagación de ataque corrosivo:

- El suelo y el polvo atmosférico.
- Residuos de aceite, grasa, residuos del escape del motor.
- El agua salada y la condensación de humedad salada.
- Los ácidos de batería derramado y soluciones de limpieza cáusticas.
- Residuos de soldadura.

- Zonas propensas a la corrosión en una aeronave

En todo el conjunto de la aeronave pueden existir muchas zonas ideales para generar corrosión, sin embargo, se mencionan las más importantes:

- Zonas de escape del motor
- Los compartimentos de la batería
- Sumideros de fluidos
- Tren de aterrizaje y ruedas
- Zonas de estancamiento de agua

- Áreas frontal del motor y ventilas de enfriamiento
- Superficies de control
- Áreas externa de la piel (bisagras, remaches, pernos)

2.2. PROTECCIÓN SUPERFICIAL

La ingeniería de superficies no solo implica el uso de diversas tecnologías en la deposición de recubrimientos sino que se vincula en la modificación física y/o química de la superficie del sustrato sin que exista el aporte de materia. Desde tiempos atrás, se ha usado el tratamiento superficial mecánico como; el granallado, proceso que generan esfuerzos residuales compresivos sobre la superficie, lo que mejora la vida a la fatiga del componente al retardar el inicio de grietas debido a los continuos impactos que recibe la pieza de trabajo de una gran cantidad de granallas (bolas pequeñas). De igual forma, tratamientos termoquímicos y electroquímicos son usados para la modificación de la superficie y procesos de por rociado térmico y a base de vapor se han implementado para depositación de material sobre los sustratos.

2.2.1. Tratamientos termoquímicos

Como se conoce, los procesos de tratamiento térmico inducen cambio de las propiedades en volumen en el material, un *endurecimiento completo*. Sin embargo, en ciertas piezas tales como dientes de engranes, levas, flechas, rodamientos, sujetadores, pernos, entre otras es necesario solo la alteración exclusiva de las propiedades superficiales, *endurecimiento superficial*. Es por esto que se han creado procesos que altera la composición microestructural de las superficies. En el caso del acero con alto contenido de carbono, el endurecimiento superficial ocurre sin el uso de estos elementos adicionales, sólo se necesita procesos de tratamiento térmico.

Estas operaciones consisten básicamente en el calentamiento de la pieza en una atmosfera que contiene elementos que como el carbono y/o nitrógeno y/o niobio, entre otros, los cuales debido al fenómeno superficial de difusión pueden conferir cambios en las propiedades del material base tales como:

- Mejorar la dureza superficial de las piezas
- Aumentar la resistencia al desgaste
- Aumentar la resistencia la fatiga y/o corrosión sin modificar otras propiedades esenciales tales como la ductilidad.

El endurecimiento superficial es un tratamiento térmico localizado, las partes endurecidas superficialmente tienen un gradiente de dureza. En general, la dureza es máxima en la superficie y disminuye debajo de ella con un índice de reducción que depende de la composición del metal y las variables del proceso [71].

Proceso como el carburizado, carbonitrurado, cianurado, nitrurado, borurado, entre otros se han implementado.

- **Carburizado o cementación:** Consiste en la incorporación de carbono sobre la superficie del acero (menor de 0.2 % de C) en una atmósfera de gases a base de Carbono que envuelve el metal durante el calentamiento y enfriamiento. Se lleva a cabo a una temperatura de 870–950°C debido a una mayor disolución del cementante en el acero. En este punto inicia la difusión del carbono hacia el interior de la pieza lo que permite una pieza formada por dos materiales, la del núcleo de acero con bajo índice de carbono, tenaz y resistente a la fatiga, y la parte de la superficie (0.5 mm – 1.5 mm), de acero con mayor concentración de carbono, más dura, resistente al desgaste y a las deformaciones, siendo todo ello una única pieza compacta. El tratamiento logra aumentar el contenido de carbono de la zona periférica, obteniéndose después, por medio de temple y revenidos.
- **Carbonitrurado:** Tratamiento térmico para el endurecimiento de la superficie. Se consigue mediante la adición de un agregado superficial en un atmosfera de Carbono y amoniaco, después un temple en aceite.
- **Cianurado:** igual que los anteriores procesos, se aplica para aceros bajos en carbono. Consiste en calentar el acero entre 760 – 845 ° C en un baño fundido de

soluciones de cianuro (por ejemplo: 30 % de cianuro de sodio) y otras sales con el fin de conferir una superficie dura y resistente al desgaste.

- **Nitrurado:** Aplicable a ceros (1 % Al, 1.5 %, Cr, 0.3 % Mo), aceros aleados (Cr, Mo), inoxidable. En este caso se incorpora nitrógeno a la composición superficial de la pieza. Se logra calentando el acero entre 500 – 600 °C en una atmosfera de amoniaco o mezclas de sales fundida de cianuro sin necesidad de un tratamiento posterior. Al igual que la cementación este método también aumenta la dureza superficial del acero, aunque lo hace en mayor medida.
- **Borurado:** Consiste en la difusión de átomos de boro en la red del metal base y la formación de un compuesto de boro intersticial duro en la superficie. El boruro de la superficie puede presentarse como capa de una sola fase o de dos fases. Se logra calentando la parte utilizando gases o sólidos que contengan boro en contacto con la parte.

2.2.2. Tratamientos electroquímicos

La electrodeposición se define como un proceso de recubrimiento metálico adherente sobre un electrodo con el fin de asegurar una superficie con propiedades o dimensiones diferentes de las del metal base. Básicamente, en este proceso, la pieza de trabajo (cátodo) se deposita con un metal diferente (ánodo), que se transfiere mediante una solución electrolítica base agua (fig. 34.8). Aunque el proceso de deposición comprende muchas reacciones, el proceso consiste básicamente en la siguiente secuencia: i) Los iones metálicos del ánodo se descargan utilizando la energía potencial de la fuente externa de electricidad, ii) Los iones metálicos se disuelven en la solución y iii) se depositan en el cátodo [72].

Estos procedimientos se utilizan a nivel industrial y con diferentes fines, ya sea como un método de protección de materiales fundamentalmente de tipo ferroso o con fines decorativos y darle mayor resistencia a las agresiones del medio.

- **Anodizado:** Es un recubrimiento de conversión (también llamado *pinturas base de reacción química*) es el proceso de producción de un recubrimiento que se

forma sobre superficies metálicas como resultado de reacciones químicas o electroquímicas. El recubrimiento de conversión puede aplicarse a diversos metales (en particular acero, aluminio y zinc). Los óxidos que se forman naturalmente sobre sus superficies son una forma de este tipo de recubrimiento. Por lo tanto, el anodizado es un proceso de oxidación (*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 y un acabado decorativo. Dicha pieza es el ánodo en una celda electrolítica inmersa en un baño de ácido, que produce una adsorción de oxígeno del baño.

- **Estañado:** Es un proceso de galvanización. A través de una solución electrolítica en piezas metálicas se puede obtener una capa delgada de estaño; la cual es resistente a la corrosión y al desgaste.
- **Cromado:** Mediante este proceso se deposita una fina capa de cromo metálico sobre un sustrato por medio de electrolisis. Genera en la superficie una fina capa que permite una mejora en las propiedades como: la resistencia a la corrosión, desgaste, rugosidad más fina, incrementa su dureza superficial y un aspecto decorativo.

Entre otros procesos como, el cobrizado y zincado electrolíticos que bajo el proceso de galvanoplastia permite una protección superficial.

2.2.3. Recubrimientos por inmersión en caliente

En la inmersión en caliente, la pieza de trabajo (por lo general acero o hierro) se sumerge en un baño de metal fundido, como (a) zinc, para lámina de acero galvanizado y accesorios de plomería; (b) estaño, para hojalata y latas de estaño para contenedores de alimentos; (c) aluminio (aluminización), y (d) *terne*, una aleación de plomo con 10% a 20% de estaño. Los recubrimientos por inmersión en caliente de partes discretas proporcionan

resistencia a la corrosión de largo plazo a tubos galvanizados, accesorios de plomería y muchos otros productos [71].

2.2.4. Rociado térmico

El rociado térmico es una serie de procesos importantes en los que recubrimientos de diversos metales, aleaciones, carburos, cerámicos y polímeros se aplican a superficies metálicas mediante una pistola de rociado con una corriente de flama de oxiacetileno, arco eléctrico o arco de plasma que transporta partículas con las cuales se va generar el recubrimiento. Es uno de los muchos métodos de aplicación de recubrimientos para la protección de materiales en ambientes hostiles. Históricamente, el rociado térmico ha sido un proceso asociado con la aplicación de recubrimientos gruesos cuyas propiedades de material permiten que el sustrato obtenga propiedades totalmente diferentes que sin ser recubierto. Los recubrimientos típicos desarrollados por este proceso se incluyen en proceso para aplicaciones de desgaste y corrosión, incluyen metales, óxidos, cerámica, cermets, nitruros y carburos.

Dependiendo del proceso, las velocidades de las partículas van desde bajas hasta 150 a 1000 m/s, aunque pueden ser más altas para aplicaciones especiales. Las temperaturas se encuentran en el intervalo de 3000 a 8000 °C (5500 a 14,000 °F). El recubrimiento es duro y resistente al desgaste con una estructura en capas del material depositado. Sin embargo, puede tener una porosidad hasta de 20% debido al aire atrapado y a las partículas de óxido causadas por las altas temperaturas comprendidas [71][72].

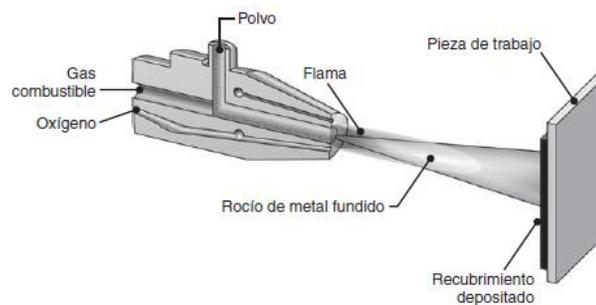


Figura 2.3. Rociado térmico de metalurgia de polvos [71].

El rociado térmico se aplica en componentes de motores aéreos (como en la reconstrucción de partes desgastadas), estructuras de las aeronaves como son los trenes de aterrizaje, tanques de almacenamiento, carros tanque, boquillas para motores de cohetes y componentes que requieren resistencia al desgaste y la corrosión (Figura 2.3). La fuente de energía en los procesos de rociado térmico es de dos tipos: i) de combustión: la flama de oxiacetileno funde el alambre y lo deposita en la superficie y ii) eléctrica: Se forma un arco entre dos electrodos de alambre consumibles.

2.2.5. Deposición en fase vapor

La *deposición en fase vapor* es un proceso en el que el sustrato (superficie de la pieza de trabajo) se somete a reacciones químicas y físicas mediante gases que contienen compuestos químicos del material por depositar. Los materiales depositados pueden consistir en metales, aleaciones, carburos, nitruros, boruros, cerámicos u óxidos. El control de la composición, el espesor y la porosidad del recubrimiento son factores importantes en el momento de la aplicación. El sustrato puede ser metal, plástico, vidrio o papel. La deposición de vapor se aplica en el recubrimiento de herramientas de corte, brocas, rimas, fresas, punzones, matrices y superficies de desgaste.

Existen dos procesos principales de deposición de vapor: deposición química de fase vapor (CVD, por sus siglas en ingles “*Chemical Vapour Deposition*”) y deposición física de fase vapor (PVD, por sus siglas en ingles “*Physical Vapour Deposition*”). Los procesos de CVD son, generalmente, definidos como la deposición de un material sólido, debido a la interacción de los precursores gaseosos con un sustrato caliente y como resultado de esta interacción se producen unas reacciones químicas que conllevan a la formación del recubrimiento. Los procesos de PVD son procesos de deposición de naturaleza atomística que generalmente implican la evaporación del material que va a ser depositado (por evaporación, “sputtering”, o láser) y su condensación sobre el sustrato para formar el recubrimiento [73].

2.2.6. Deposición Química de Fase Vapor (CVD)

La deposición química de vapor es un proceso termoquímico ampliamente utilizado en las herramientas de carburo con recubrimientos de fases múltiples y cerámicos. Consiste en la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido; es decir, ha sido aplicado tradicionalmente con el objetivo de producir gran número de capas de diferentes tipos de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Los materiales de partida o fuentes precursoras utilizadas en esta técnica se encuentran en fase gaseosa (a veces en forma de líquido que pasa a estado de vapor), produciéndose la descomposición de algunos constituyentes de la mezcla gaseosa a alta temperatura. Las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso pueden ser de descomposición térmica, reducción, oxidación o hidrólisis. Los gases reactivos son introducidos por uno de los extremos del reactor y tanto los subproductos de la reacción como los gases que no han reaccionado son eliminados mediante un sistema de evacuación adecuado.

En una aplicación común, como el recubrimiento de herramientas de corte con nitruro de titanio (TiN), las herramientas se colocan en una charola de grafito y se calientan de 950 a 1050 °C (1740 a 1920 °F) a presión atmosférica en una atmósfera inerte. Después se introducen tetracloruro de titanio (un vapor), hidrógeno y nitrógeno en la cámara. Las reacciones químicas forman nitruro de titanio sobre las superficies de las herramientas. Para obtener un recubrimiento de carburo de titanio, se sustituye metano por los otros gases (*Figura 2.4*).

Por tanto, para llevar a cabo este proceso es necesario contar con una fuente de gases precursores, una cámara en la cual se produzca la reacción y un sistema de salida de gases. El producto de reacción se condensa en forma de una película delgada sobre la superficie del sustrato dentro del reactor. Los gases precursores suelen ser gases inertes tales como el N₂ o el Ar y los gases reductores, el hidrógeno y una gran variedad de gases reactivos como el CH₄, CO₂, H₂O (g), etc [74].

Por lo general, los recubrimientos depositados son más gruesos que los obtenidos utilizando PVD. Un ciclo común de CVD es largo, y consiste en (a) tres horas de calentamiento; (b) cuatro horas de recubrimiento, y (c) de seis a ocho horas de enfriamiento a temperatura ambiente. El espesor del recubrimiento depende de las velocidades de flujo de los gases empleados, el tiempo y la temperatura [71].

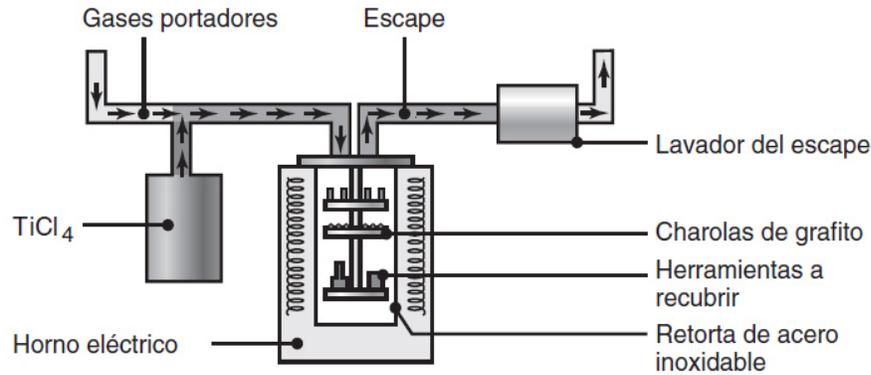


Figura 2.4. Esquema del proceso de deposición química de vapor [71].

2.2.7. Deposición Física en Fase Vapor (PVD)

El proceso de deposición de vapor físico (a menudo llamados procesos de película delgada) es un proceso de deposición atómica en el que un material se vaporiza desde una fuente sólida o fluido tal como moléculas o átomos y se transporta como vapor a través de un medio de plasma o vacío hasta el sustrato donde se condensa (Figura 2.5). Típicamente, los procesos PVD se utilizan para depositar películas delgadas con espesores en el rango de unos pocos nanómetros (pocas capas atómicas) a miles de nanómetros; sin embargo, también pueden usarse para formar recubrimientos multicapa, depósitos de composición graduados, depósitos muy gruesos y estructuras independientes. Las velocidades típicas de deposición de PVD son $10\text{-}100\text{\AA}$ (1-10 nanómetros) por segundo.

En la mayoría de los casos, los revestimientos se fabrican en un proceso de PVD en tres etapas [9].

- Obtención de los vapores del material depositado.
- Transportar los vapores (neutros o ionizados) sobre el material del sustrato;
- Condensación de los vapores del material depositado sobre el sustrato (crecimiento del recubrimiento).

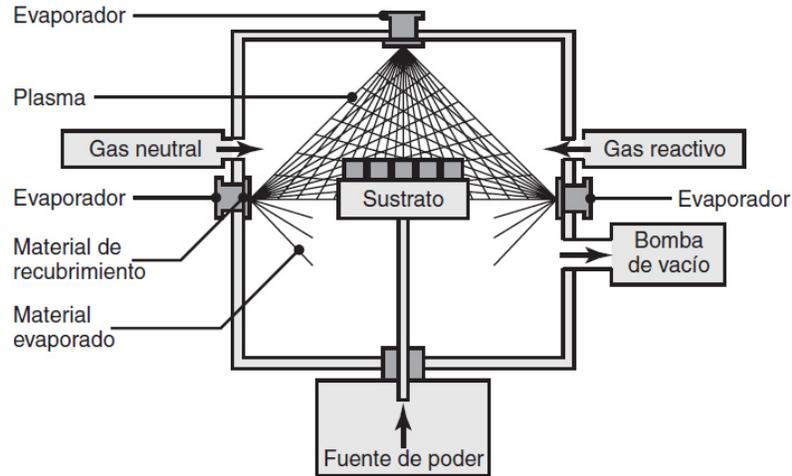


Figura 2.5. Esquema del proceso de deposición física de fase vapor. Obsérvese que existen tres evaporadores de arco y las partes a recubrir se colocan en una charola en el interior de la cámara [71].

Los procesos de PVD se pueden usar para depositar películas de elementos y aleaciones así como compuestos que utilizan procesos de deposición reactiva. En los procesos de deposición reactiva, los compuestos se son formados por la reacción entre el material evaporado y el ambiente gaseoso, por ejemplo, nitrógeno y titanio pueden reaccionar para formar nitruro de titanio (TiN) [75].

Los tres tipos básicos de procesos de PVD son: (1) deposición de vacío o evaporación de arco (Figura 2.6), (2) chisporroteo o pulverización catódica , y (3) deposición iónica. Estos procesos se realizan en alto vacío y a temperaturas que van de 200 a 500 °C. En la deposición física de vapor, las partículas a depositar se transportan físicamente a la pieza de trabajo en lugar de hacerlo mediante reacciones químicas (como en la deposición química de vapor) [76].

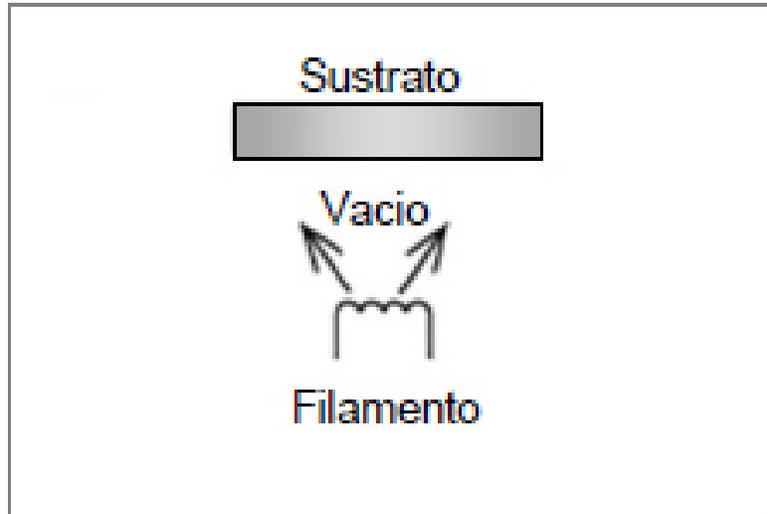


Figura 2.6. Evaporación en vacío.

- **Deposición de vacío o evaporación de arco**

En la depositación de vacío (o evaporación), el metal se evapora a una temperatura alta en vacío y se deposita en el sustrato (que por lo general se encuentra a temperatura ambiente o un poco más alta para mejorar la unión). Se pueden depositar recubrimientos de espesor uniforme, incluso sobre formas complejas. En este método, el material evaporado alcanza el sustrato con poca o ninguna colisión con las moléculas de gas en el espacio entre la fuente y el sustrato, igualmente el vacío también proporciona la capacidad de reducir la contaminación gaseosa en el sistema de deposición a un nivel bajo. Típicamente, la deposición en vacío tiene lugar en el intervalo de presión de gas de 10^{-5} Torr a 10^{-9} Torr dependiendo del nivel de contaminación gaseosa que pueda tolerarse en el sistema de deposición.

En la **deposición de arco** (PV/ARC, por sus siglas en inglés), el material de recubrimiento (cátodo) se evapora mediante varios evaporadores de arco utilizando arcos eléctricos altamente localizados. Los arcos producen un plasma altamente reactivo, que consiste en vapor ionizado del material de recubrimiento. El vapor se condensa sobre el sustrato (ánodo) y lo recubre. Las aplicaciones de este proceso son funcionales (recubrimientos resistentes a la corrosión para aplicaciones de alta temperatura, electrónica y óptica) y decorativas (equipo, aparatos domésticos y joyería). La **deposición de láser por**

pulsos es un proceso afín más reciente en el que la fuente de energía es un láser por pulsos [71].

- **Pulverización catódica**

El proceso de pulverización catódica (sputtering, en inglés), implica la vaporización física (no térmica) de los átomos de una superficie (blanco) por transferencia de momento desde el bombardeo de partículas energéticas atomizadas. Las partículas energéticas son normalmente iones de un material gaseoso acelerado en un campo eléctrico.

Ocurre cuando un campo eléctrico ioniza un gas inerte (por lo general, argón). Los iones positivos bombardean el material de recubrimiento (cátodo) y producen chisporroteo (expulsión) de sus átomos. Éstos se condensan después sobre la pieza de trabajo, que se calienta para mejorar la unión (Figura 2.7).

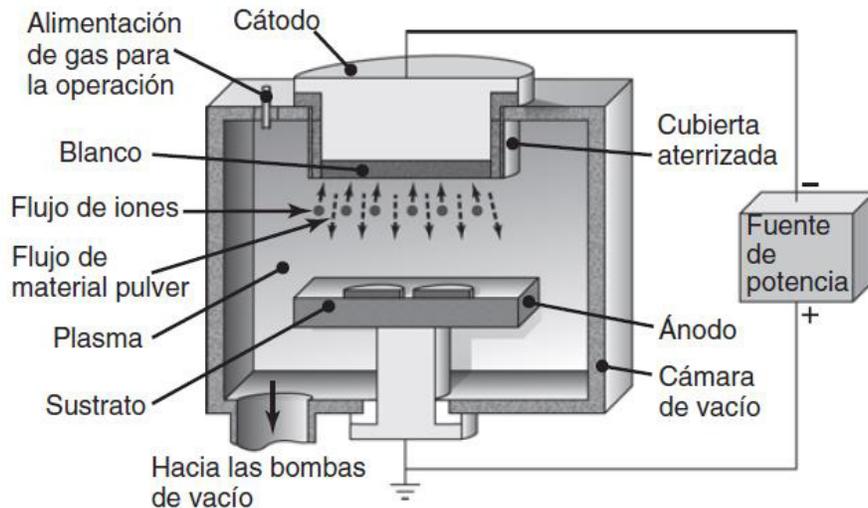


Figura 2.7. Esquema del proceso de pulverización catódica [71].

En el pulverización reactiva, el gas inerte se reemplaza con gas reactivo (como oxígeno) en cuyo caso los átomos se oxidan y los óxidos se depositan. Los carburos y nitruros también se depositan mediante pulverización reactiva. Es posible depositar asimismo recubrimientos muy delgados de polímeros sobre los sustratos metálicos y poliméricos con un gas reactivo,

provocando polimerización del plasma. La pulverización de *radiofrecuencia* se utiliza para materiales no conductivos, como aisladores eléctricos y dispositivos semiconductores [71].

- **Deposición iónica**

La deposición iónica es un término genérico que describe diversos procesos combinados de pulverización y evaporación al vacío. Emplea un bombardeo periódico de la película que se desea depositar mediante partículas energéticas de tamaño atómico para modificar y controlar las propiedades de la película.

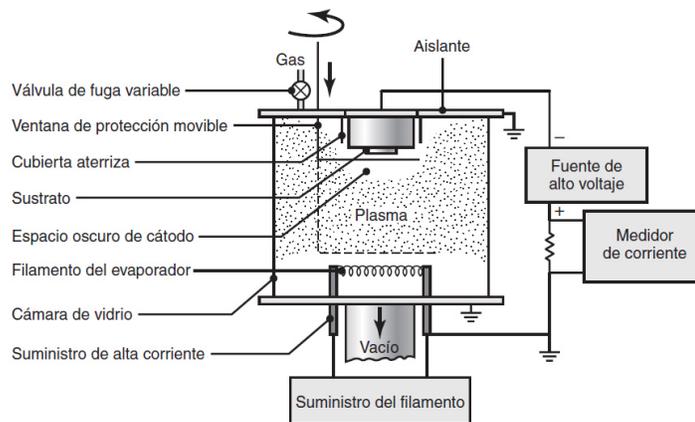


Figura 2.8. Esquema de un aparato de deposición iónica [71].

Un campo eléctrico provoca una descarga de destello, generando un plasma (Figura 2.8). Los átomos vaporizados en este proceso se ionizan sólo parcialmente. La **deposición reforzada (asistida) por haces iónicos** tiene la capacidad de producir películas delgadas como recubrimiento para aplicaciones de semiconductores, tribológicas y ópticas. Las partes voluminosas se pueden recubrir en grandes cámaras, utilizando fuentes de potencia de alta corriente de 15 kW y voltajes de 100,000. La **deposición dual de haces iónicos** es una técnica de recubrimiento híbrido que combina deposición física de vapor con bombardeo simultáneo de haces de iones. Esta técnica da como resultado buena adhesión en los metales, cerámico y polímeros. Los rodamientos e instrumentos dentales de cerámicos son ejemplos de sus aplicaciones [71].

2.3. TECNICAS DE CARACTERIZACION

2.3.1. Microestructural

- **Florescencia de Rayos X**

Estas técnicas actualmente se aplican con el fin de identificar el contenido y la composición química de un material específico. La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica. Su principio físico radia, en el que los átomos existen transiciones de electrones que se producen cuando una radiación electromagnética incide con el material en estudio, lo que produce una excitación del átomo, el cual pasa de un estado de mínima energía a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo. Esta excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria.

Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria, y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

La espectroscopia de emisión, donde se incluye la espectrometría de fluorescencia de rayos X, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía. En este caso específico se requiere de una radiación de rayos X para producir fluorescencia en determinados materiales; la cual se utiliza con fines de identificación y de cuantificación [77].

- **Microscopio Electrónico de Barrido**

Permite la observación directa de todo tipo de superficies, así como extender el rango de resolución de las imágenes hasta la escala nanométrica. En efecto, mientras que las observaciones ópticas están limitadas por la longitud de onda de la luz visible a una resolución del orden de una fracción de micrón (μm) y magnificaciones de unos 2.000x, una micrografía electrónica de barrido (MEB) alcanza a resolver detalles de unos 4 nanómetros (nm) con magnificaciones del orden de los 100.000 aumentos. Asimismo un microscopio electrónico de barrido presenta una gran profundidad de foco, característica - privativa de los

instrumentos electrónicos que permite la obtención de micrografías en foco de superficies irregulares como las de una fractura [78].

Está basado en: i. El principio de dualidad onda-partícula que existe en la naturaleza. Esta predicción teórica permite calcular una longitud de onda λ a una partícula que tiene un momentum p a través de $\lambda=h/p$, donde h es la constante de Planck ($h=6.63 \times 10^{-34}$ J·s) y la posibilidad de lograr que las ondas asociadas a partículas, por ejemplo los electrones se difractaran. Y ii. La Ley de Lorentz $F=e(v \times B)$ donde F es la fuerza que ejerce un campo magnético B a una partícula cargada e que se mueve a una velocidad v . La componente radial de esta fuerza produce un movimiento helicoidal que mantiene confinado en este caso a los electrones [79].

2.3.2. Electroquímicas

El estudio de corrosión se relaciona con la polarización de la muestra de estudio, allí se fuerza al material a salir de su estado de equilibrio de potencial o corriente mientras se monitorea la respuesta de corriente o potencial respectivamente, *ensayos potenciodinámicos*. Los resultados obtenidos mediante estas técnicas permiten obtener información acerca de la resistencia a la corrosión, velocidad de corrosión, el rango de pasividad de un material, la tendencia a la picadura, entre otras factores. Para obtener este tipo de ensayos es necesario vincular el material en un circuito simulando todos los factores que inducen la corrosión. Para hacer un análisis de sobrepotencial y corriente es importante tener definido un electrodo de trabajo (W), que es aquel en donde se tiene la reacción electroquímica de interés (material por estudiar), por otro lado para cerrar el circuito y permitir el paso de corriente eléctrica se necesita un electrodo auxiliar o contraelectrodo. Un electrodo de referencia (Ref) que permita la medida del potencial y mantenga constante el potencial con el tiempo, utilizando un voltímetro electrónico de alta impedancia. Un potencióstato/galvanostato es un instrumento electrónico que impone al electrodo de trabajo un potencial o corriente constante o variable, positivo o negativo, con respecto al electrodo de referencia y un electrolito que permita el flujo de carga (*Figura 2.9*) [81].

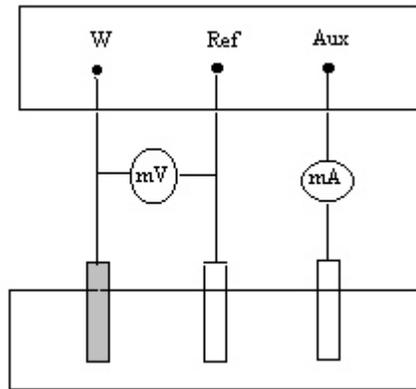


Figura 2.9. Representación de los 3 electrodos que cierran el circuito: trabajo, referencia y auxiliar [81].

Los procesos electroquímicos comprenden el flujo de electrones entre áreas anódicas y catódicas, la velocidad de este flujo corresponde a las velocidades de las reacciones de oxidación y de reducción que ocurren sobre las superficies metálicas.

Tales proceso están representados por los diagramas de Evans, estos están conformados por una curva que es la representación de la corriente y el potencial de los fenómenos anódicos y catódicos del comportamiento de una material en un proceso de corrosión. La representación de Tafel es lineal y relaciona sobrepotencial (η) y el logaritmo natural de la corriente ($\log i$), como se muestra en la *Figura 2.10*.

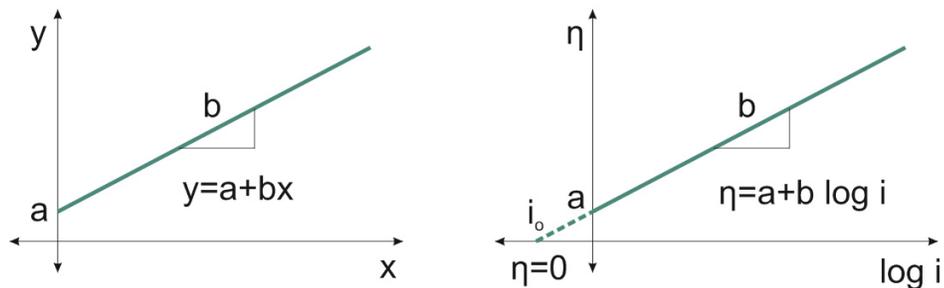


Figura 2.10. Representación lineal de la ecuación de Tafel [82].

Donde el valor de a esta directamente relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas cuando el sobrepotencial es cero, es decir en condiciones de equilibrio. Existen tres condiciones de grafica donde según su desviación se define el comportamiento.

- $+\eta$: desviación del potencial de equilibrio es positivo (Anódico-Oxidación)
- $-\eta$: desviación del potencial de equilibrio es negativo (Catódico-Reducción)
- $\eta = 0$: desviación del potencial de equilibrio neutro (Estable)

Al aplicar el valor absoluto de la densidad de corriente y el signo \pm para indicar los sobrepotenciales anódicos y catódicos respectivamente se proporcionará información acerca de la constante de velocidad de la reacción, b es la pendiente de Tafel (anódica o catódica). Un diagrama de η contra $\log(i)$, es llamado el diagrama de Tafel como se mencionó anteriormente, y las líneas rectas resultantes son las líneas de Tafel, tal como se muestra en la *Figura 2.11* para el hierro [79].

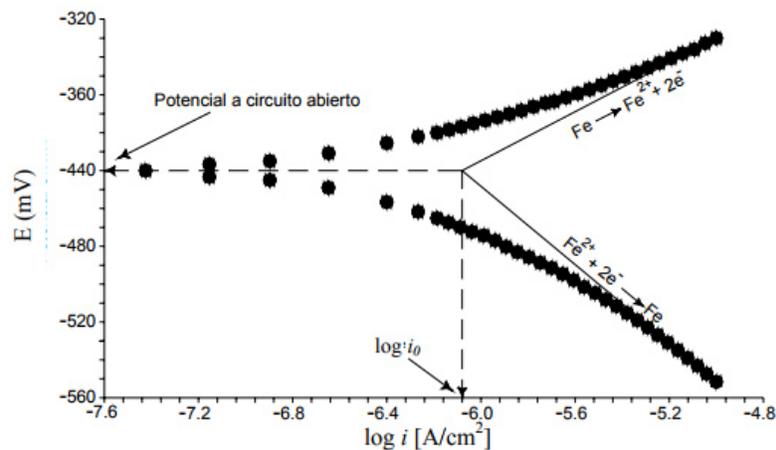


Figura 2.11. Curva de polarización; potencial vs log de densidad de corriente [79].

El *Potencial a Circuito Abierto PCA* es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia, $\eta = 0$, (ASTM G15). Tal polarización (PCA) se debe al sumergir los metales en una solución acuosa se genera una diferencia de potencial respecto al de equilibrio debido a que se genera un interface entre el metal y la solución, conocida como doble capa electroquímica que se compone de cargas positivas y negativas que crean un campo eléctrico. Las reacciones allí van a permitir una oxidación que da lugar a la disolución del metal modificando el potencial de equilibrio [80]. En el estudio tanto del comportamiento frente a la corrosión como de la reacción de evolución del hidrógeno el valor de PCA se determina como la media aritmética de los potenciales medidos durante los

últimos 5 minutos, tiempo en el que se considera que se ha estabilizado el sistema, tras estar 55 minutos sumergido en la disolución (ASTM G-5) [83].

• Resistencia a la Polarización Lineal

Las mediciones de resistencia a la polarización, son una forma rápida para medir la velocidad de corrosión uniforme. La resistencia a la polarización Lineal (RPL) o también conocida como resistencia a la polarización (R_p) es una técnica electroquímica que permite medir la resistencia de un material a ser polarizado. La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio a otro ya sea catódico o anódico, registrándose las variaciones de potencial (ΔE) y de corriente (ΔI) en el sistema debido a este desplazamiento. Las medidas de polarización lineal inician aproximadamente en -30 mV con respecto al E_{corr} y terminan en $+30$ mV con respecto al E_{corr} , de acuerdo con la norma ASTM G59-97 [84]. Debido a la linealidad de la respuesta para este rango de sobrepotencial, la resistencia a la polarización R_p se puede definir en función del desplazamiento del potencial:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

A través de esta polarización y de las pendientes de Tafel, la densidad de corriente de corrosión se expresa de acuerdo con la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

• *Curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas*

La cantidad de información obtenida de las medidas de corrosión electroquímica, se incrementa, cuando el intervalo de potencial de polarización es aumentado. Las curvas de polarización cíclicas proporcionan información acerca de la cinética de la corrosión y de la tendencia del electrodo de trabajo a pasivarse. Además, esta técnica permite el estudio de la corrosión uniforme y de la corrosión localizada.

Consisten en un registro de la densidad de corriente que circula a través del sistema electroquímico (electrodos y electrolito) cuando se impone sobre él un barrido de potenciales que avanza en sentido anódico [83]. A continuación se impone el retorno en sentido catódico cuando alcanza una densidad de corriente determinada.

En la *Figura 2.12* se puede observar 3 diferentes regiones en una curva de polarización cíclica. La primera zona, conocida como zona activa (catódica y activación), tal comportamiento es similar a los metales sin pasivación, es decir, mientras el potencial aumenta el sistema presenta un comportamiento tipo Tafel y la velocidad de disolución aumenta rápidamente. El fenómeno de pasivación comienza a un determinado valor de potencial, conocido como potencial primario de pasivación (E_{pp}), al cual, el valor máximo de corriente que se registra se conoce como densidad de corriente crítica de pasivación (i_{pass}).

Antes que el sistema alcance la corriente límite de difusión se produce una caída significativa de la respuesta en intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasivación (i_{rp}) originado por la aparición de la capa pasiva de productos oxidados. La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad no varía, densidad de pasivación (i_p). Este intervalo de potenciales define la zona de pasivación, donde la corrosión del metal es despreciable.

Pero en determinadas situaciones cuando el potencial es alto comparado con el de corrosión, debido a la composición de la capa pasiva y al medio en el que se encuentre el material metálico, puede ocurrir un aumento en la intensidad, y en condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación distintos que dejan de ser estables en el medio y se hacen solubles, pasando el metal de la zona pasiva a la zona transpasiva. En situaciones en las que la capa pasiva se degrade de forma localizada, se registrará un aumento brusco de densidad de corriente al potencial de picadura ($E_{picadura}$).

Cuando el material es susceptible a la corrosión localizada, la curva potenciodinámica cíclica permite determinar parámetros característicos de la capacidad de repasivación que presenta el material, como son la densidad de corriente de repasivación (i_{rep}) y el potencial de repasivación o protección (E_{prot}). Este último parámetro permite establecer el potencial por debajo del cual la pasividad del material es perfecta (no se inician nuevas picaduras y las que puedan existir se repasivan) [81].

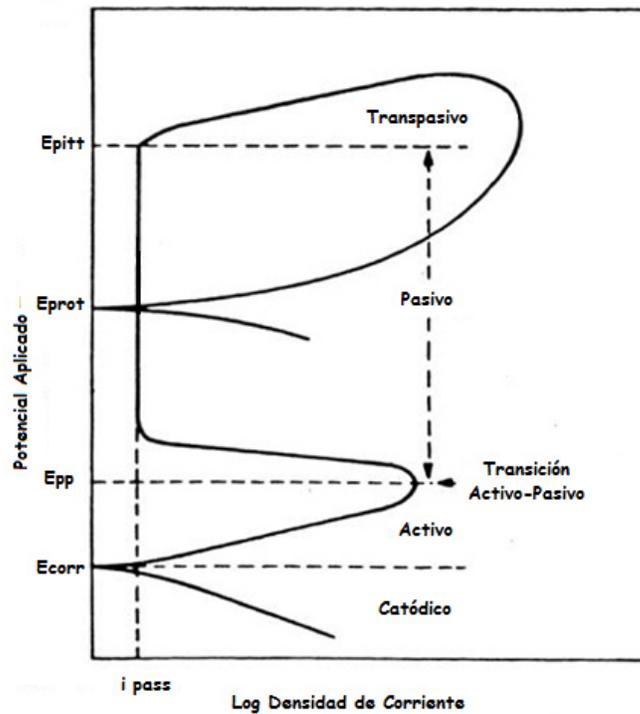


Figura 2.12. Esquema de curva obtenida para polarización cíclica potenciodinámica [85][86].

- **Espectroscopia de Impedancia electroquímica**

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) es una técnica sensible a pequeños cambios en el sistema que permite la caracterización de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. El fundamento de dicha técnica consiste en la aplicación al sistema de una onda sinusoidal de potencial (a distintas frecuencias) y del registro de la respuesta de intensidad de dicho sistema. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema [87]. Así, la impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase:

$$Z = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”, especialmente el circuito de Randles. Circuito equivalente para un proceso electroquímico simple (Figura 2.13) [87][88].

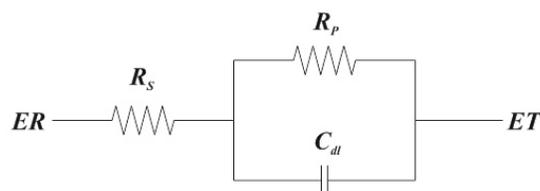


Figura 2.13. Circuito equivalente de Randles [87].

Al ser la impedancia un número complejo los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (ϕ).
- Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (ϕ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad \tan\phi = \frac{Z''}{Z'} \quad Z' = |Z|\cos\phi \quad Z'' = |Z|\sin\phi$$

Los *Diagrama de Nyquist* (Figura 2.14) son donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más

utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros [83].

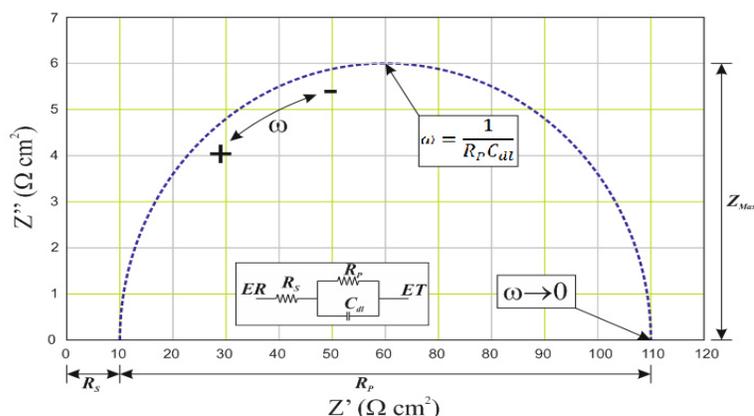


Figura 2.14. Componente real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{SOL}), a diferentes frecuencias. La flecha indica la dirección en la cual aumenta o disminuye la frecuencia.

En Los *Diagramas de Bode* (Figura 2.15) se representa tanto el módulo de la impedancia en función de la frecuencia, en coordenadas logarítmicas, como el desfase en función de la frecuencia, en coordenadas semilogarítmicas. La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia [83]. A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIE, ya que las frecuencias se identifican claramente [89].

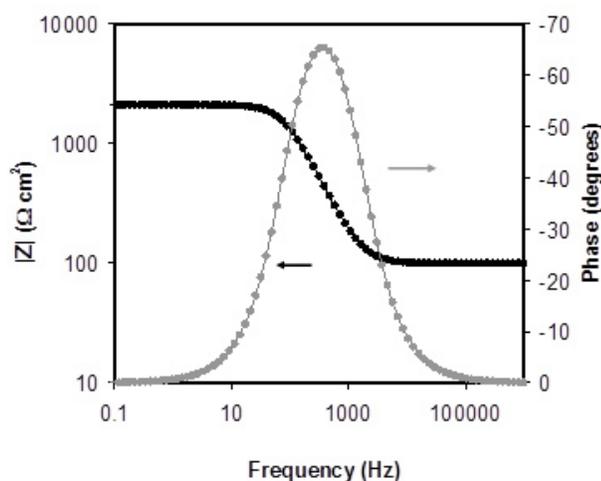


Figura 2.15. Representación de un espectro de Impedancia electroquímica mediante el Diagrama de Bode [83].

CAPÍTULO 3

A continuación se describen los materiales y el método experimental por el cual se realizó la deposición de las multicapas por la técnica de PVD. Posteriormente se muestra las técnicas de evaluación empleadas en los diferentes sistemas depositados. Entre ellas está microscopía electrónica de barrido, pruebas aceleradas de corrosión, resistencia a la polarización lineal, curvas ptenciodinámicas cíclicas, entre otras.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES

Los materiales empleados fueron proporcionados por la empresa una mepresa local de Monterrey. En total fueron 4 muestras de una superaleación de Inconel 718 (*Tabla 3.2*) en forma de placa con medidas de 100x100x5 mm y pequeñas probetas como se muestra en la figura 3.1.;**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Se realizó la síntesis de multicapas AlCrN/TiSiN(85/15), AlCrN/Ti+CrSi y AlCrN/AlCr(70/30)+Cr depositadas por PVD con una maquina Oerlikon modelo Ingenia. La primera capa AlCrN(70/30) fue depositada para todos los sustratos a partir de blancos de alta pureza de Al (99.99 %) y Cr (99.99 %) en una atmosfera de N₂ (99.95 %) a una temperatura de 450 °C y una presión 4E-3 Pa sobre placas de 100x100x5 mm de Inconel 718 (*Figura 3.1*).

La segunda capa de cada recubrimiento fue depositada a diferentes temperaturas y tiempo de deposición (tabla II) con un flujo de N de 3.5 Pa. La capa *a* se refiere a la capa que se encuentra en contacto con el sustrato (SR, sin recubrimiento) mientras que la *b* es la superficial.

Tabla 3.1 Multicapas y parámetros de deposición

No de Recubrimiento	Capa	Recubrimiento	Temperatura de deposición [°C]	Tiempo de recubrimiento [min]
R1	a	AlCrN (70/30)	450	18.7
	b	TiSiN(85/15)	350	100
R2	a	AlCrN (70/30)	450	18.7
	b	CrTiSiN	350	60
R3	a	AlCrN (70/30)	450	18.7
	b	AlCr(70/30)N+Cr	450	60

Tabla 3.2. Composición química del Inconel 718.

Material	Ni	Fe	Cr	Mo	Nb	Ti	C	Si
% peso	51.7	20.2	18.18	3	5.22	0.96	0.02	0.1

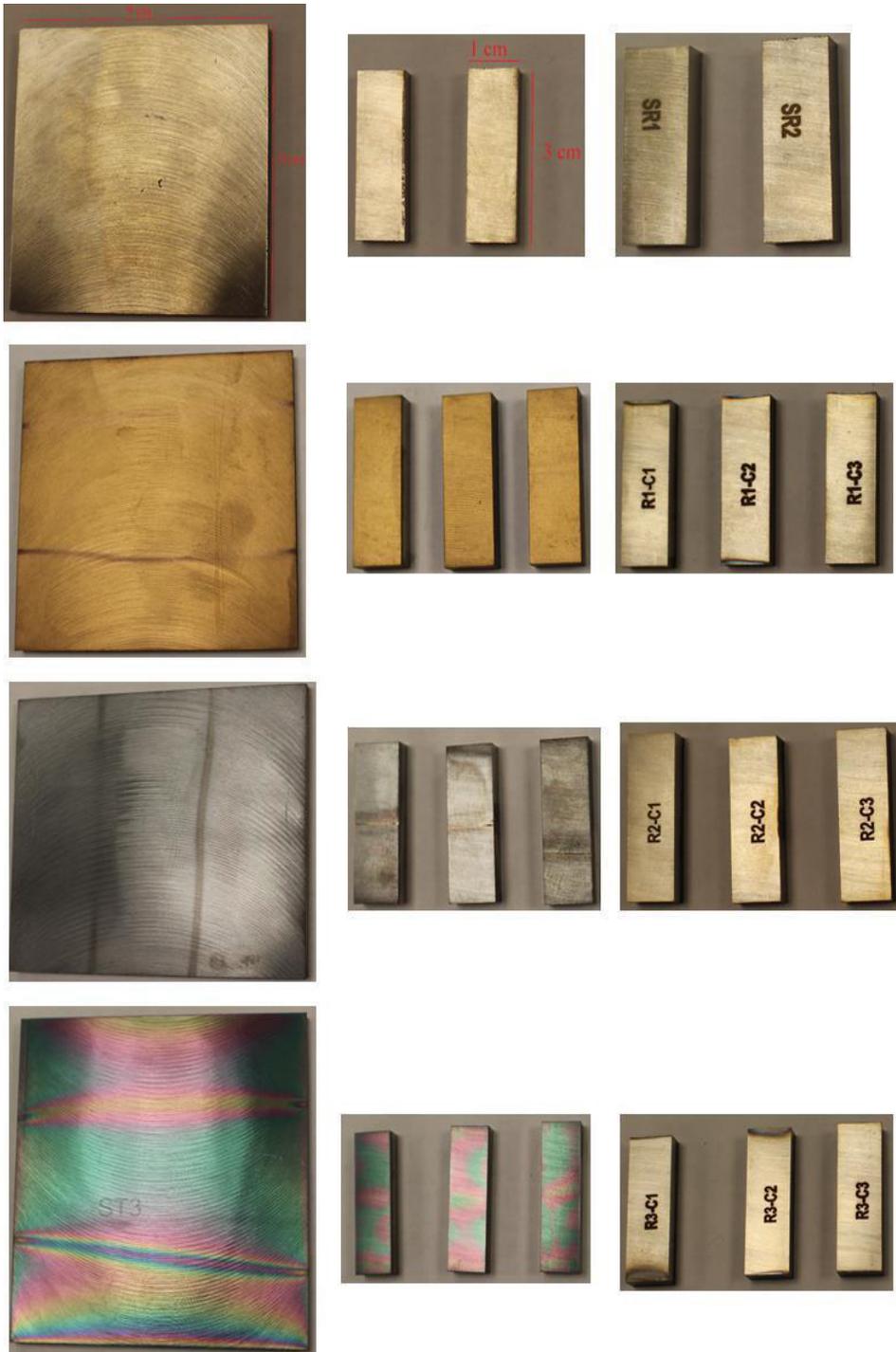


Figura 3.1. Muestras con recubrimientos PVD.

3.2. TÉCNICAS DE EVALUACIÓN

3.2.1. Prueba de Ultrasonido

Las mediciones de espesores se obtuvieron mediante el promedio de 10 mediciones en diferentes puntos de la muestra con uso de la Prueba No Destructiva (PND) de Ultrasonido (UT). El principio utilizado por esta técnica es el reflejo de pared posterior, el cual mide el tiempo que 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 3.2*), y fue calibrado usando una galga de calibración de 24.9 μm .



Figura 3.2. Equipo Elcometer para medición de espesores.

3.2.2. 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 el sustrato y los tres recubrimientos. Se tomaron 3 lecturas en cada muestra y después se promediaron. El equipo utilizado fue un Olympus Delta X (*Figura 3.3*), y el patrón de calibración fue un estándar de acero inoxidable 316.



Figura 3.3. Equipo de fluorescencia de rayos x.

3.2.3. Prueba de resistencia a la flama

Por medio de un termómetro con dos termopares tipo K, uno colocado en la cara recubierta de la placa (Cara frontal), y el otro colocado en la cara posterior, se mide la temperatura transferida de un lado a otro. Para esto se coloca un soplete a 2 cm de la placa, el cual expedía una flama a aproximadamente 1200°C. Los termopares fueron colocados como se muestra en la *Figura 3.4*. Se expuso la placa al calor durante 5 min, y después se dejaron enfriar al aire.

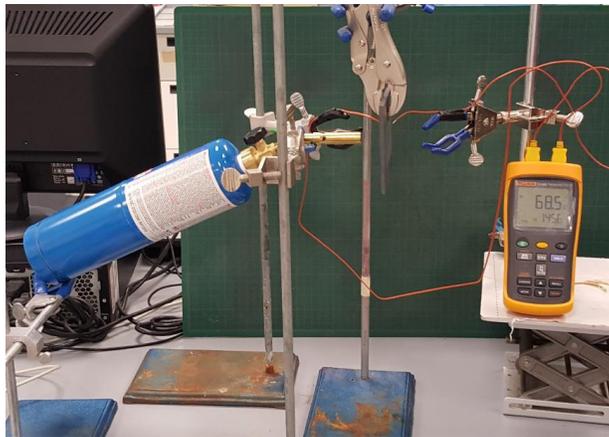


Figura 3.4. Equipo utilizado para prueba de resistencia a la flama.

En la *Figura 3.5* y *Figura 3.6* **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestran la posición del termopar.



Figura 3.5. Posición de los termopares en la parte frontal.

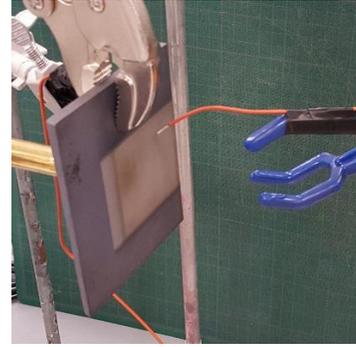


Figura 3.6. Posición de los termopares en la y posterior de la placa.

3.2.4. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se prepararon muestras por la técnica de metalografía (ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens), para observar la sección transversal de los recubrimientos. Se realizó un análisis por la técnica de energía dispersiva por espectroscopia de rayos X (EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) para obtener un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en las zonas analizadas. Se tomaron micrografías a los siguientes magnificaciones a 2000 y 5000X para el análisis superficial y a 3000 y 5000X en sección transversal. El equipo utilizado fue un MEB marca Jeol modelo JSM 6510LV (Figura 3.7).

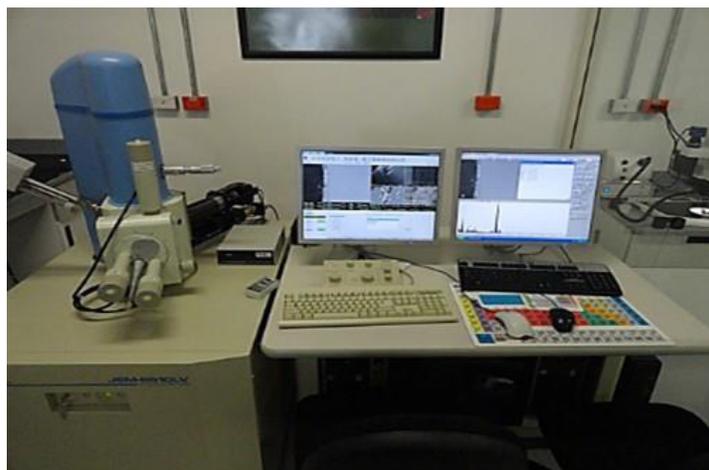


Figura 3.7. Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM 6510LV.

3.2.5. Cámara de Niebla Salina

Se expusieron las 3 muestras con distintos recubrimientos y una sin recubrimiento en cámara de niebla salina (Tabla 3.3), 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*.

Tabla 3.3. Parámetros en cámara de niebla salina

Parámetro cámara salina	
Solución salina	5%
Temperatura	35 °C
Humedad relativa	100%
Tiempo de exposición	168 horas

Cada muestra se preparó colocando cinta sobre los cantos con las caras descubiertas para evitar escurrimientos (llegado el caso) y exponer la superficie a la atmosfera corrosiva, respectivamente. Se colocaron el sustrato Inconel 718 y los recubrimientos a 45 grados con respecto a la base de la cámara. Las muestras fueron colocadas como se muestra en la *Figura 3.8*. La muestra identificada como SR es el sustrato (Inconel 718), y las demás son los respectivos recubrimientos descritos en la *Tabla 3.1*.

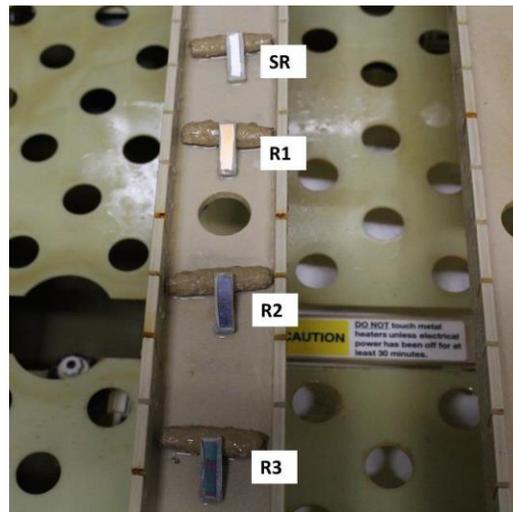


Figura 3.8. Posición de las muestras en la Cámara Salina.

3.2.6. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) y Curvas de Polarización Cíclica

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 G59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements), y Curvas de Polarización Cíclica, con la cual se obtienen el mecanismo por el cual ocurre la corrosión (ASTM G61 “Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-Nickel-, or Cobalt-Based Alloys”). Las pruebas se realizaron en 3 diferentes medios para los diferentes sistemas, Tabla 3.4:

Tabla 3.4. Electrolitos empleados en las pruebas electroquímicas

Sistemas	Electrolito		
	H ₂ O	NaCl 5 %	H ₂ SO ₄ 2%
SR	X	X	X
R1	X	X	X
R2	X	X	X
R3	X	X	X

El equipo empleado fue un Potenciostato/Galvanostato/ZRA de la marca Gill ACM Instruments, 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 3.9*.

Los parámetros empleados en las técnicas electroquímicas fueron los mencionados en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Parámetros electroquímicos de las técnicas electroquímicas

Técnica electroquímica	Parámetros
Resistencia a la polarización lineal (RPL)	± 20 mV a partir del potencial E_{corr} con una velocidad de polarización de 10 mV/min
Curva de polarización Cíclica (CPC)	± 800 mV a partir del potencial E_{corr} con una velocidad de polarización de 60 mV/min

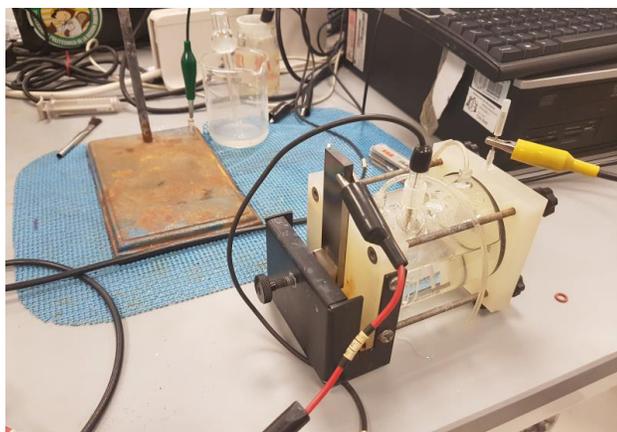


Figura 3.9. Arreglo experimental de pruebas para caracterización electroquímica.

3.2.7. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los diagramas de Nyquist y Bode se obtienen de las pruebas de impedancia electroquímica (ASTM G106) donde se utilizó un barrido de frecuencia inicial de 0.01 Hz hasta 100 KHz con una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV.

CAPÍTULO 4

En el marco de este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos en el depósito de las multicapas por PVD propuestas en el capítulo anterior.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis microestructural

4.1.1. Prueba no destructiva (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 4.1*).



Figura 4.1. Medición del espesor por medio de Ultrasonido.

Los resultados obtenidos en este análisis se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Medición del recubrimiento por medio de Ultrasonido (μm).

Medición	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
1	1.3	4.6	4.1
2	2.4	5.1	3.8
3	1	3.8	2.7
4	1.2	2.5	1.8
5	0.5	0.8	1.9
6	1.6	1.1	6.8
7	0.4	2.2	7.2
8	1	2.8	3
9	0.6	4.8	5.3
10	3.8	3.8	4.7
Promedio	1.38	3.15	4.13

La medición del recubrimiento es muy variable en cada una de las muestras, fluctuando entre los 1.38 μm y 4.13 μm para el menor y mayor espesor de la capa del recubrimiento, respectivamente.

4.1.1. Fluorescencia de rayos X

Por medio de un analizador por fluorescencia de rayos X, se obtuvo la composición de elementos químicos presentes, en porcentajes de peso en cada muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición química de las muestras, obtenida por Fluorescencia de Rayos X (% peso).

Elemento	SR	R1	R2	R3
Ni	50.31	34.98	32.09	27.55
Fe	18.45	14.19	13.38	11.14
Cr	18.31	16.78	16	26.51
Nb	4.85	3.42	2.77	2.82
Mo	2.87	2.06	1.73	1.76
Ti	1.33	12.32	9.56	0.96
S	1.22	-	-	-
P	0.869	0.169	34.28	0.017
Al	0.61	9	30.74	27.26
Co	0.52	0.5	0.41	0.5
Mn	0.36	0.5	0.24	-
Si	0.31	7.04	4.19	0.07
Cu		0.28	0.2	0.24
Mg			1.03	1.19

Los 4 elementos principales de los recubrimientos se identificaron por fluorescencia de rayos X en forma proporcional al contenido en los recubrimientos (Al, Cr, Ti, Si). Esta correspondencia, se debe que este tipo de análisis semi-cuantitativo se obtiene mediante la medición de las intensidades de las energías emitidas por la muestra con una

proporcionalidad la intensidad de la emisión (número de fotones) a la concentración del elemento en el sistema [90]. Al y Cr corresponden a los elementos que componen la capa *a*, asociada a los tres sistemas de recubrimiento. De igual forma se identifican el Ti y Si que son los elementos para la capa superior de R1 y R2. Se observa que para R3 el elemento con mayor concentración fue el Cr.

Debido al bajo número atómico el N no existe la línea espectral *M* y por tal no existe emisión de fotones, por esta razón que no es identificado por este método [90]. Por otro lado, el Ni se encuentra en gran cantidad en los sistemas de recubrimiento debido a que forman parte del material base. La identificación de este elemento se puede deber que el haz de fluorescencia de rayos X penetra hasta dicho material. Es importante mencionar que las muestras contienen un porcentaje considerable de Fe, lo que puede representar una contaminación en la cámara de vacío del proceso de PVD, y que, puede ocasionar, una corrosión localizada.

4.1.2. Prueba de resistencia a la flama

Mediante este estudio se midió el grado de transferencia de calor entre la superficie del recubrimiento y la parte posterior de la placa sin recubrimiento. El comportamiento de la temperatura en la superficie recubierta se representa en las Figura 4.2, Figura 4.3 y Figura 4.3 con la línea negra, mientras que la temperatura de la superficie sin recubrimiento se representa con la gráfica de color rojo.

Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas siguientes figuras.

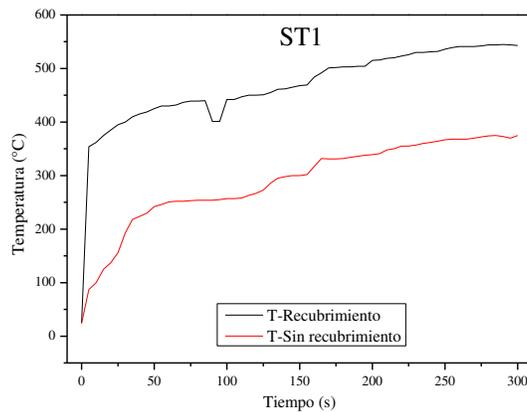


Figura 4.2. Diferencia de temperatura entre la superficie recubierta y la no recubierta de R1.

En la Figura 4.2, Figura 4.3 y en la Figura 4.4 se puede observar el comportamiento de la temperatura en función del tiempo de las placas recubiertas después de la prueba de fuego. Se puede observar que las superficies con recubrimiento tienen una respuesta más rápida a la temperatura comparadas con las que no han sido recubiertas; lo que permitiría al sensor registrar más rápido la temperatura de un sistema.

Después de realizar la prueba del fuego a los recubrimientos, la superficie de estos quedó con algunas marcas (zonas quemadas), principalmente el recubrimiento R1 (Figura 4.5)

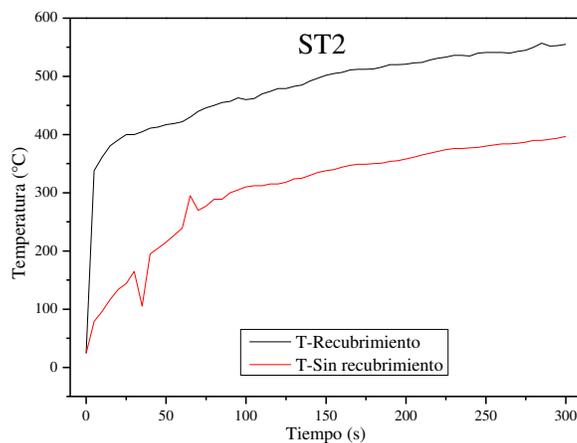


Figura 4.3. Diferencia de temperatura entre la superficie recubierta y la no recubierta de R2.

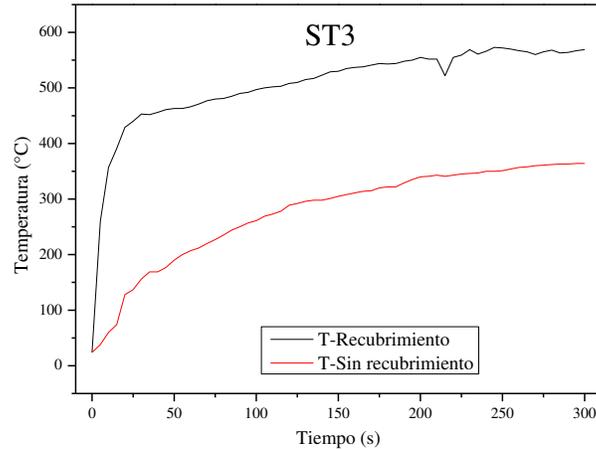


Figura 4.4. Diferencia de temperatura entre la superficie recubierta y la no recubierta de R3.

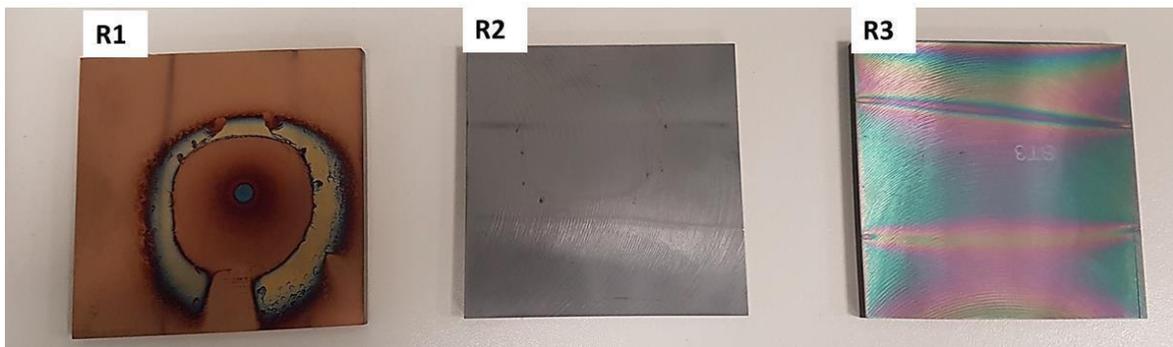


Figura 4.5. Placas con recubrimiento después de la prueba a la Flama.

4.1.3. Microscopio electrónica de barrido (MEB)

Los análisis de sección transversal de las 3 muestras con recubrimiento son observados mediante MEB con el objetivo de identificar las capas del recubrimiento. Las fotomicrografías fueron tomadas a magnificaciones de 2000X, de igual manera se realizó un análisis de EDS para la identificación de elementos en las diferentes capas del recubrimiento junto con el sustrato. La Figura 4.6 muestra el análisis por EDS del material del sustrato. Se puede notar una relación directa de los elementos mostrados con su respectiva concentración química (peso) a los que se reportan en la Tabla 3.2 [91].

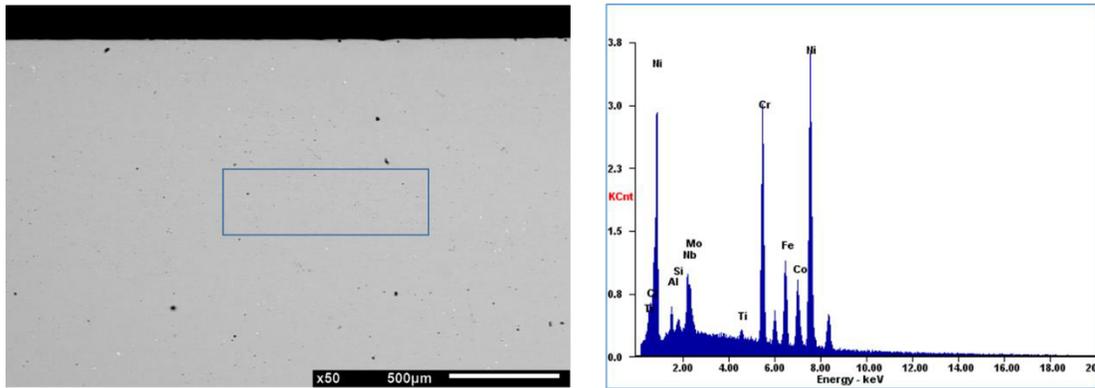


Figura 4.6. Fotomicrografía de la muestra SR y su EDS.

En la *Figura 4.7* se observa la morfología del recubrimiento 1 (R1). El análisis de elementos se realizó en las regiones marcadas con rojo y azul. En estas regiones del recubrimiento se identifican elementos como el aluminio, cromo, titanio, silicio y nitrógeno. Debido que PVD permite una deposición reactiva; existe energía de dispersión del material evaporado junto con el ambiente gaseoso, en este caso para formar AlCrN [75]. La región marcada con azul corresponde a la capa *a* (interfaz del recubrimiento y sustrato) con elementos como Al, Cr y N, sin embargo, para esta región existen dispersión de energía de rayos X para el sustrato, por tal razón, se identifican elementos con el Ni y Fe. Para la región puntual de rojo existe dispersión de energía de Ti, Si y N, elementos asociados con el recubrimiento superficial. En este EDS (*rojo*), se presentó dispersión de Al y Cr correspondiente a la capa *a*.

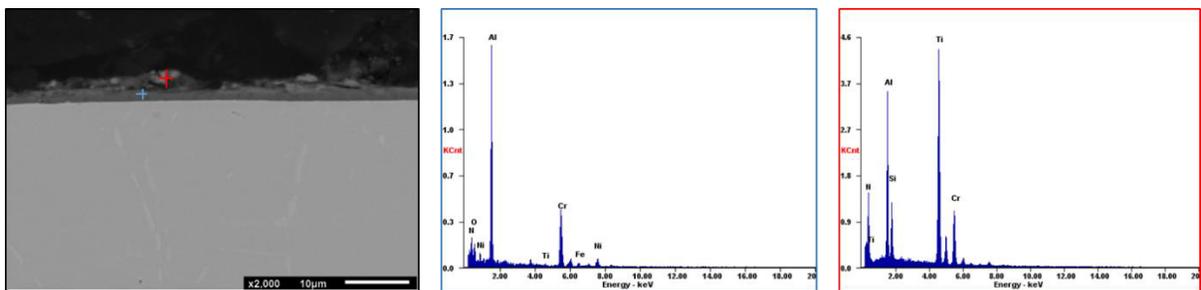


Figura 4.7. Fotomicrografía a 2000X de la muestra R1 y sus EDS.

En la *Figura 4.8* se presenta el mapeo de los elementos de R1. Se pudo notar una distribución correspondiente a AlCrN/TiSiN con un solapamiento entre los elementos de Ti

y Si como capa superior (capa *b*). De igual manera se puede distinguir una asociación entre Al y el Cr como elementos de la capa *a* (interfaz con el sustrato).

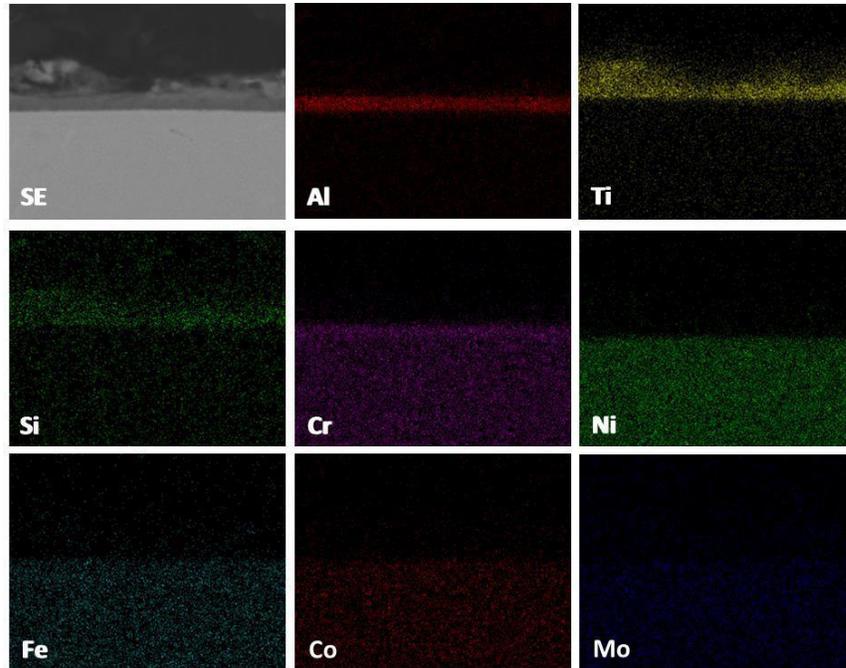


Figura 4.8. Mapeo de elementos de la muestra R1.

En la *Figura 4.9* se observa la morfología del recubrimiento R2. El análisis puntual de elementos se realiza en la región marcada rojo. En tal región se identifican elementos como titanio, cromo, silicio, nitrógeno, cobalto, aluminio, entre otros. Igualmente, existen algunas trazas de Hierro y Níquel correspondientes al material base (Inconel 718). No obstante, es claro una mayor dispersión de energía de Al y Cr, elementos que se puede asociar a la multicapa AlCrN/CrTiSiN, más no se puede identificar por MEB las diferentes interfaces.

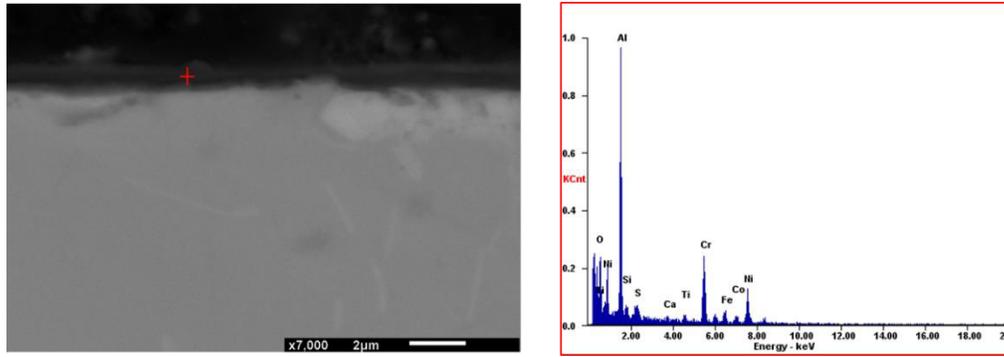


Figura 4.9. Fotomicrografía a 7000X de la muestra R2, y sus EDS.

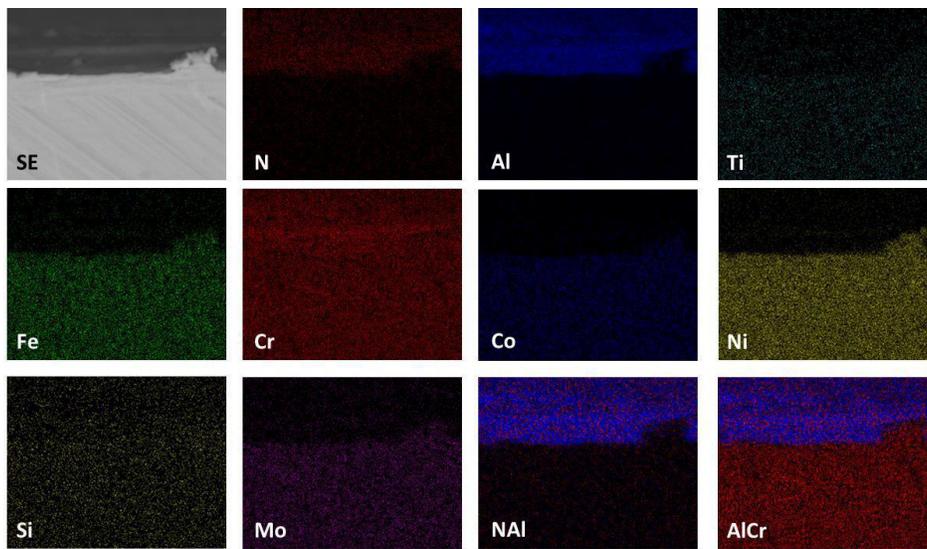


Figura 4.10. Mapeo de elementos de la muestra R2.

En la Figura 4.10 se presenta el mapeo de elementos de la muestra R2 donde existió una distribución de elementos como nitrógeno, aluminio, cromo y el silicio como elementos de la fase superficial del sistema, sin embargo, no es clara la doble capa.

En la *Figura 4.11* se observa la morfología del recubrimiento 3 (R3). El análisis de elementos se realizó en las regiones marcadas con rojo y azul. En las regiones del recubrimiento se identificó elementos como cromo, nitrógeno y aluminio. Cabe anotar que debido a la proporcionalidad de contenido de Cr en la capa *b* (AlCrN+Cr) comparada con la capa *a* (AlCrN) existe una mayor energía de dispersión en la capa superficial (EDS rojo). El

contraste más oscuro de las capas se asocia con AlCrN debido a su alto contenido de aluminio en contraposición a la capa superior. Este tipo de recubrimiento AlCrN/AlCrN+Cr permitió una clara determinación de la estructura [93][94]. Es importante observar que este recubrimiento no contiene Titanio como en el caso de los recubrimientos R1 y R2.

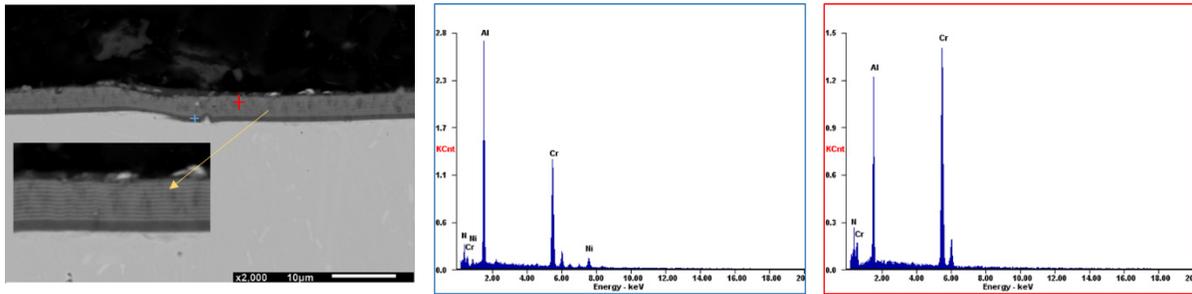


Figura 4.11. Fotomicrografía a 2000X de la muestra R3 y sus EDS.

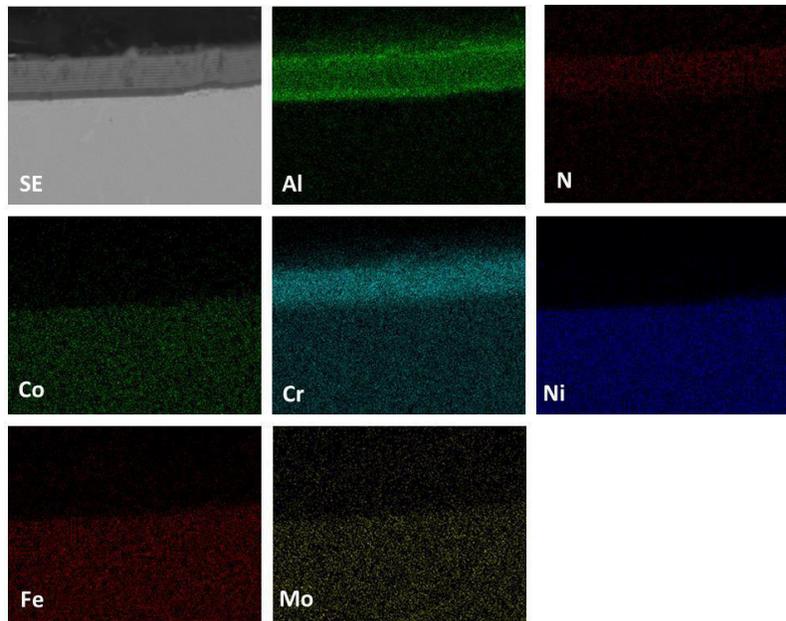


Figura 4.12.. Mapeo de elementos de la muestra R3.

En la *Figura 4.12* se presenta el mapeo de elementos del recubrimiento 3 (R3). Se muestra que tal distribución de elementos característicos como aluminio, cromo nitrógeno son preferenciales como se explicó anteriormente, lo que indica la adecuada distribución de ellos en el recubrimiento.

4.1.4. 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 ante este tipo de medios agresivos. Al iniciar la prueba de cámara salina se observó que el sustrato presentó puntos de oxidación a pesar de estar contaminadas con Fe, incluido los recubrimientos. Las probetas con R1, R2 y R3 después de 24, 48, 96 y 168 horas expuestas en cámara salina no presentaron puntos de oxidación en la observación visual (*Figura 4.13*). En general, la morfología no es afectada por el ambiente salina para este tiempo de exposición.

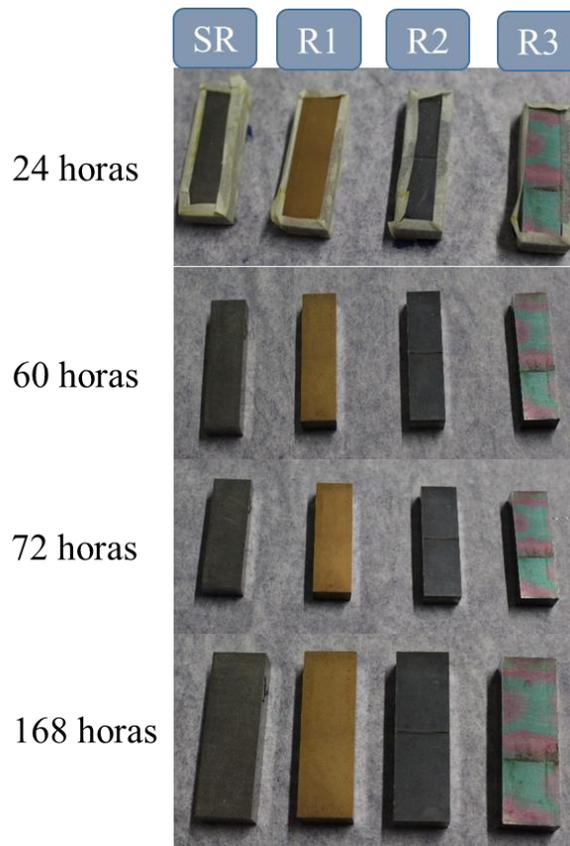


Figura 4.13. Muestras evaluadas en cámara salina expuestas a diferentes horas.

4.2. Comportamiento electroquímico

El comportamiento electroquímico del sustrato y recubrimientos se estudió mediante Resistencia a la Polarización lineal (RPL), Curvas de Polarización Cíclicas e Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

4.2.1. Potencial de circuito abierto

Con la medición del Potencial de Circuito Abierto (PCA) después de un tiempo aproximado de 30 minutos de estabilización del mismo. Esta estabilización se debe que todo proceso corrosivo existe necesariamente dos tipos de reacciones anódica y catódica, que se dan de forma simultánea sin equilibrio en diferentes lugares del metal e involucran especies reactivas diferentes. Aunado a esto, el potencial en toda la superficie debe ser equipotencial, por lo tanto, el metal que sufre corrosión tiende a asumir un único potencial de electrodo, lo que permite que todas las áreas anódicas y catódicas se polaricen entre sí para alcanzar un solo valor de potencial (PCA) o potencial de corrosión [95].

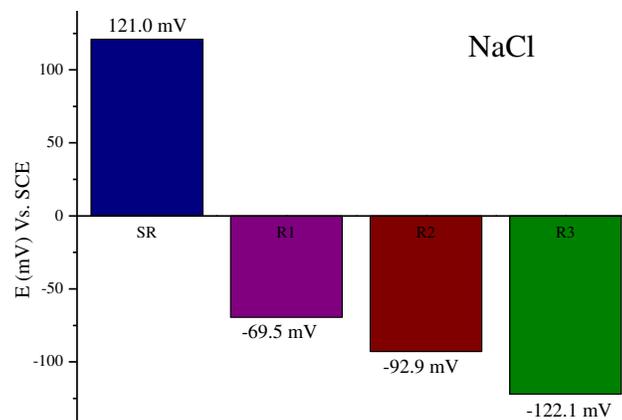


Figura 4.14. Potenciales de corrosión a circuito abierto del sustrato (SR) y los recubrimientos en NaCl.

En la Figura 4.14 se muestran los PCA en NaCl. Los valores del potencial en circuito abierto indican que se tienen valores más activos (negativos) en los recubrimientos. R3 es el recubrimiento con potencial más activo en presencia de NaCl con un valor de -122.1

mV/SCE. En [42] se reportó para Al-Cr (25 % de Cr), después de una hora de exposición en NaCl al 3 %, un PCA de -565 mV/SCE, un valor más activo que el reportado para R3 incluso con una solución más concentrada (5 % NaCl). Esto, según la misma referencia, se puede deber al contenido de Cr en la solución de Al, puesto que en este estudio se evalúa el PCA de Al-Cr (18 % de Cr) de igual manera y reportan un potencial de -740 mV/SCE. Durante la inmersión se presenta una corrosión galvánica entre el Cr (más noble) y el Al, por lo tanto, es de esperar que el incremento del Cr superficial en el recubrimiento podría acelerar la disolución del Al y subsecuentemente producir en la tendencia a ser noble del potencial en circuito abierto (PCA); sin embargo, esto no ocurre para R3 en NaCl, que es el recubrimiento con más contenido de Cr en la capa superior. Ahora, el comportamiento de R3 en H₂O es acorde a lo mencionado en [42].

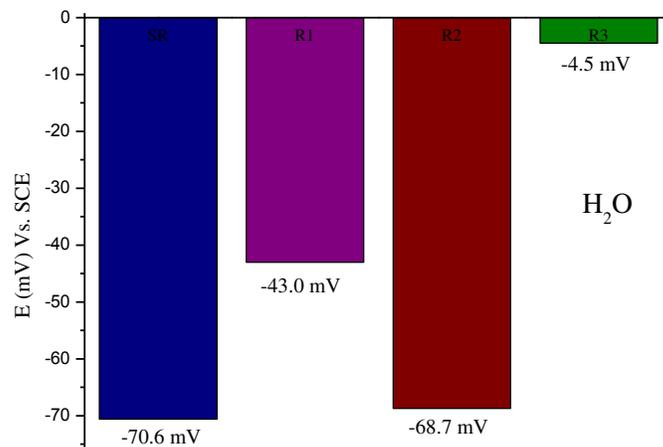


Figura 4.15. Potenciales de corrosión a circuito abierto del sustrato (SR) y los recubrimientos en H₂O.

Durante la medición de los PCA es pronunciado el cambio de estos con el tiempo. Sin embargo, existe una rápida estabilización de los mismos comparado con el tiempo que sugiera la norma (55 minutos). La estabilización se puede entender como la reacción de la superficie con el electrolito, ya pueda ser una transformación protectora (como, por ejemplo, la formación de una capa de pasivación), con lo que el valor del potencial aumenta con el

tiempo o, si tiene lugar un proceso de degradación del material (como, por ejemplo, la formación de una capa de óxido porosa), el valor de potencial disminuye con el tiempo [96].

En la Figura 4.15 se muestra los PCA de los diferentes sistemas en H_2O , en este caso todos los potenciales fueron menores a 0 mV/SCE lo que indica que incluso SR, que presentó potenciales nobles en NaCl, reacciona en presencia de H_2O . Existió una variación del potencial de R3 en este electrolito comparado con NaCl, puesto que en este caso presenta un potencial más noble que en la solución salina (-4.5 mV/SCE).

Para el caso de los PCA en la solución ácida la estabilización fue un poco más lenta que los demás electrolitos y más pasiva en cuanto al potencial final, ya que para el sustrato (SR), R1 y R3 los PCA fueron 257.1; 257.1 y 50.5 mV/SCE, respectivamente (Figura 4.16). Cabe anotar que R2 para todas las soluciones presentó valores negativos.

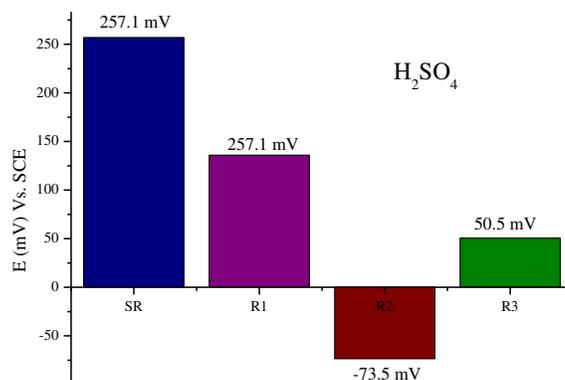


Figura 4.16. Potenciales de corrosión a circuito abierto del sustrato (SR) y los recubrimientos en H_2SO_4 .

4.2.2. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) y Curvas de Polarización Potenciodinámicas cíclicas (CPC).

Con la prueba RPL se obtuvo el valor de resistencia a la polarización en el rango de ± 30 mV a partir del E_{corr} . La densidad de corriente se obtuvo empleando la ecuación de Stern-Geary y la constante B permitió utilizar los valores de las pendientes anódica y catódica

definidas en activación o pasivación según sea el caso. En las tablas Tabla 4.3, Tabla 4.4 y Tabla 4.5 se muestran estos parámetros, incluido la velocidad de corrosión.

Tabla 4.3. Parámetros electroquímicos para H₂O a partir de RPL y CPC.

Sistema	RPL [Ω/ cm ²]	E _{corr} [mV/SCE]	i _{corr} [A/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
SR	5877.6	528.79	0.0001967	0.0020577
R1	43775	-23.883	0.0003658	0.0041079
R2	214800	-90.729	0.0001646	0.0018481
R3	12012	42.153	0.0001397	0.0015689

Tabla 4.4. Parámetros electroquímicos para NaCl a partir de RPL y CPC.

Sistema	RPL [Ω/ cm ²]	E _{corr} [mV/SCE]	i _{corr} [A/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
SR	89.356	374.25	0.0020677	0.0216278
R1	28463	-58.237	0.0013768	0.0154616
R2	38794	-75.491	0.0003387	0.0038036
R3	1312.9	-59.516	0.0004008	0.0045015

Tabla 4.5. Parámetros electroquímicos para H₂SO₄ a partir de RPL y CPC.

Sistema	RPL [Ω/ cm ²]	E _{corr} [mV/SCE]	i _{corr} [A/cm ²]	V _{corr} [mm/año]
SR	29.42	426.58	0.0014585	0.0152558
R1	76.62	251.56	0.0007524	0.0084499
R2	40.489	354.65	0.0055721	0.0625746
R3	66.585	-10.25	0.0064627	0.0725761

La Ley de Ohm relaciona la densidad de corriente i_{corr} [A/m²] y el potencial aplicado E [V] como la *resistencia eléctrica* (RPL, para este caso). Esta última, se define como la oposición al flujo al flujo de electrones en un material conductor. A partir de esta definición, se puede relacionar que los sistemas en la solución de H₂O presentaron menor resistencia al flujo de carga, caso contrario en la solución ácida, donde la resistencia varió entre 29.42 Ω/ cm² y

66.585 Ω/cm^2 . En NaCl el sustrato y recubrimiento evidenciaron valores intermedios de RPL con respecto a las demás soluciones, lo que puede relacionarse como una solución menos agresiva que H_2SO_4 .

En cuanto al análisis de la velocidad de corrosión se realizó un histograma de V_{corr} [mm/año] para cada electrolito como se muestran en Figura 4.17. Se observa un comparativo entre las diferentes velocidades de corrosión, en cada medio de exposición, para cada una de las muestras evaluadas.

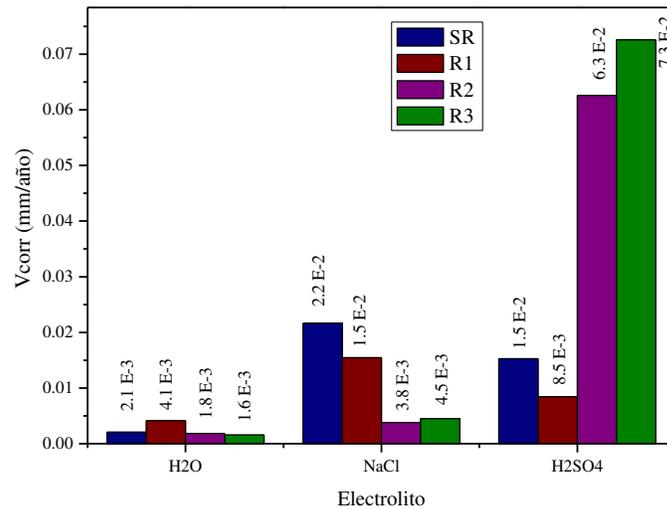


Figura 4.17. Velocidades de corrosión para los diferentes medios.

El comportamiento de las velocidades de corrosión es muy diverso en función de los electrolitos. En H_2O las velocidades de degradación de los diferentes sistemas se encuentran en el rango de $1\text{E}-3$ mm/año. En NaCl, tanto el recubrimiento R2 como R3 presentaron una menor velocidad de corrosión comparada con SR y R1. En el caso de las muestras expuestas en la solución ácida, las velocidades de corrosión presentaron un comportamiento inverso que en NaCl; SR y R1 se encuentran en un rango de $1\text{E}-2$ mm/año y R2 y R3 está en el rango de $1\text{E}-3$ mm/año, una velocidad menor.

Se realizaron mediciones de polarización cíclica con el fin de evaluar el mecanismo de corrosión de los sistemas de estudio incluido el sustrato Inconel 718. Las curvas

potenciodinámicas cíclicas que se muestran (figura 4.18, figura 4.19 y figura 4.20) son gráficas del potencial de corrosión frente a logaritmo natural de la densidad de corriente [mA/cm^2] y permiten conocer la susceptibilidad del material a corroerse, ya sea de forma localizada o de forma generalizada.

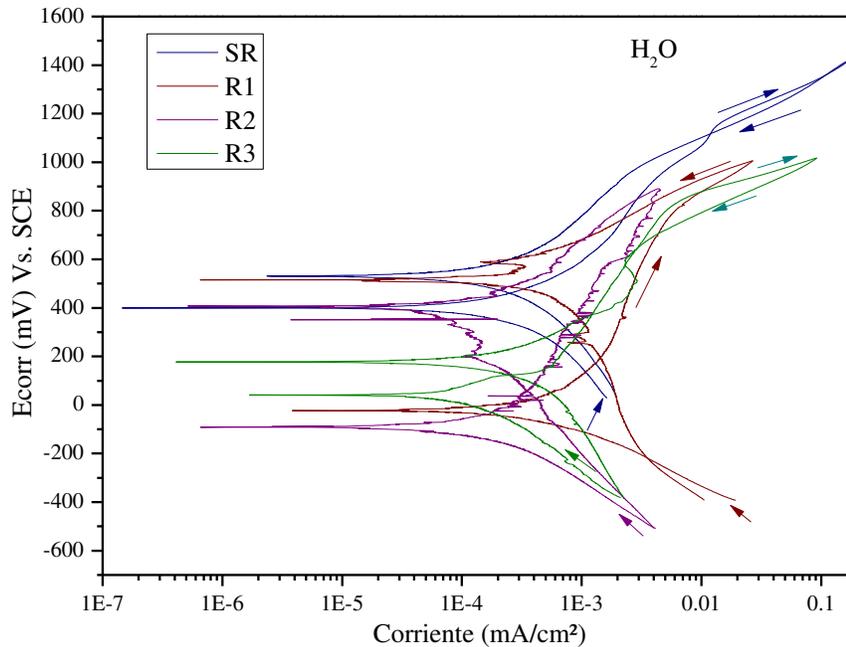


Figura 4.18. Curvas de polarización cíclica de las muestras SR, R1, R2 y R3 en H₂O.

Las curvas de polarización cíclica presentadas tienen un comportamiento muy diverso en todos los medios de prueba. La figura 4.18 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas de SR y los diferentes recubrimientos en H₂O. Una activación mixta en las ramas anódicas y catódicas en todos los sistemas es presentado. A partir del potencial de corrosión es visible un aumento en el logaritmo de la densidad de corriente que puede relacionarse con un fenómeno corrosivo [61]. Sin embargo, es a partir del potencial de regreso que se puede evaluar el mecanismo en el que se presenta este fenómeno. Se ha descrito que a partir de tal potencial la corriente toma una respuesta que revela el mecanismo de corrosión. Durante el retroceso en dicha respuesta se presenta una histéresis: positiva o

negativa. Al existir una densidad de corriente mayor que en el primer medio ciclo durante el regreso, es una histéresis positiva, dado que regresa por dentro de la curva anódica, y es característica a una corrosión localizada. Caso contrario es relacionado corrosión generalizada o una alta resistencia a la corrosión localizada [97].

A partir de esto, es posible relacionar a SR y R3 con una histéresis positiva que se podría interpretar con una alta susceptibilidad a la corrosión localizada cuando son expuestas en H₂O. Este tipo de corrosión resulta de los defectos existentes en el recubrimiento [97]. Para ningún caso se presenta una densidad de corriente menor que el sustrato o en contraposición con otro sistema de recubrimiento. Además, es visible, de igual manera, que R3 presentó un potencial de corrosión noble comparado con los recubrimientos.

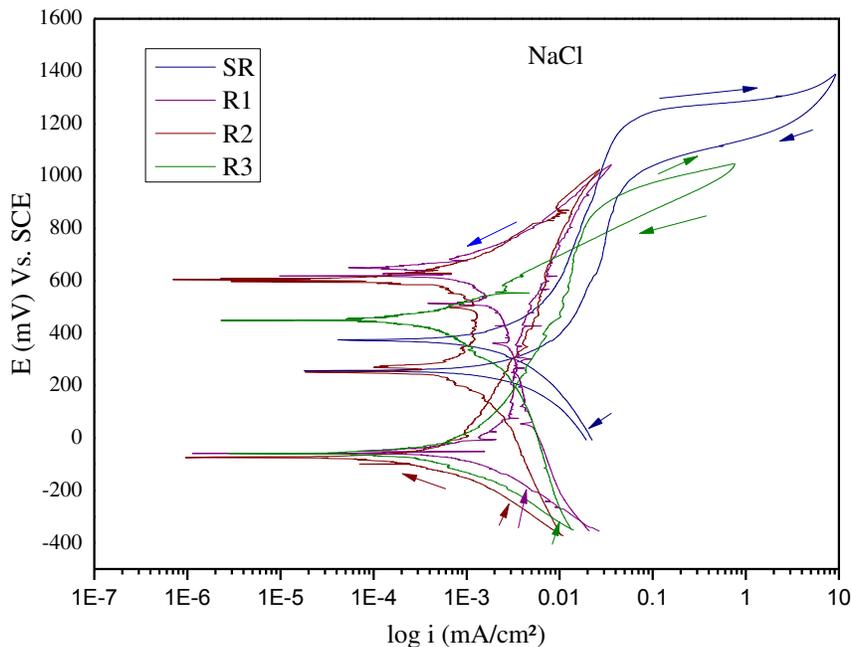


Figura 4.19. Curvas de polarización cíclica de las muestras SR, R1, R2 y R3 en NaCl.

Todos los sistemas expuestos en NaCl (Figura 4.19) presentan un comportamiento similar que en H₂O, tienen activación mixta de las ramas anódica y catódica. Sólo SR presenta una tendencia a la pasivación. El mecanismo de corrosión presente para los diferentes sistemas se puede relacionar de la siguiente manera: SR: localizada, R1 y R2:

generalizada y R3: localizada. Las diferentes muestras en H_2SO_4 (Figura 4.20) presentan una cierta tendencia a la pasivación en la mayoría de los recubrimientos.

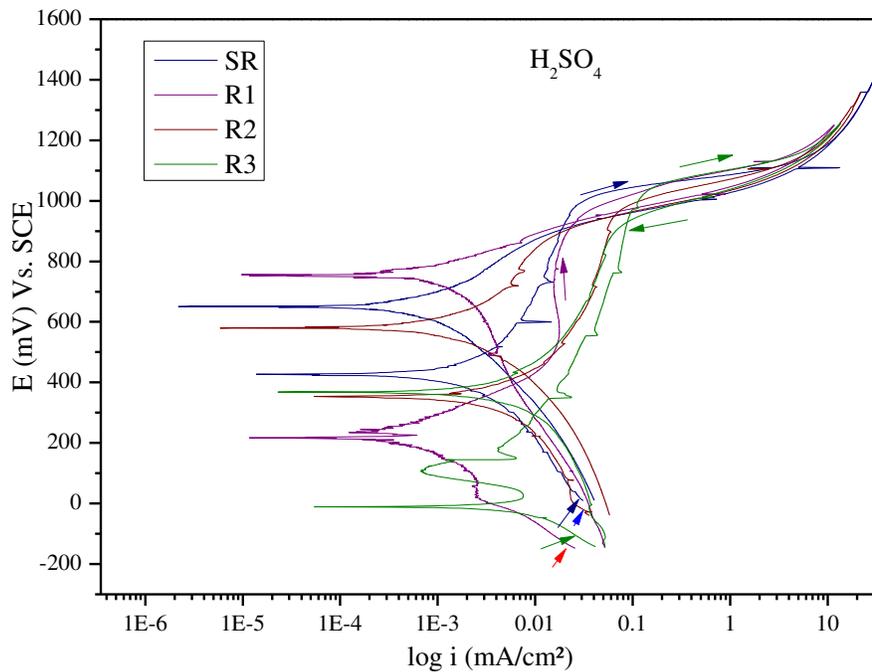


Figura 4.20. Curvas de polarización cíclica de las muestras SR, R1, R2 y R3 en H_2SO_4 .

En H_2SO_4 , SR, R1 y R3 presentan histéresis positiva lo indica una susceptibilidad a la corrosión localizada [115]. No obstante, el retorno de las muestras mencionadas se hace por la misma trayectoria del primer ciclo, esto puede vincularse a una alta resistencia a la corrosión localizada hasta el punto de la trayectoria donde ocurre ese desprendimiento y se presenta una pequeña histéresis positiva con un potencial de repasivación muy similar.

R2 tiene el regreso en su último ciclo por fuera; es decir, histéresis negativa, una alta resistencia a la corrosión localizada.

4.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica EIE

Los espectros de impedancia reflejan el comportamiento dieléctrico de un sistema, como por ejemplo las reacciones de oxidación-reducción y la transferencia de masa en las interfaces electroquímica (EI). Los diagramas de Nyquist presentan las impedancias reales e imaginarias en los ejes de las abscisas y ordenadas, respectivamente. Comparar los diámetros de los semicírculos en los diferentes diagramas de Nyquist es una manera rápida de evaluar la resistencia a la corrosión. El ajuste de los datos de impedancia se puede realizar a través del circuito eléctrico equivalente que describa el IE [98].

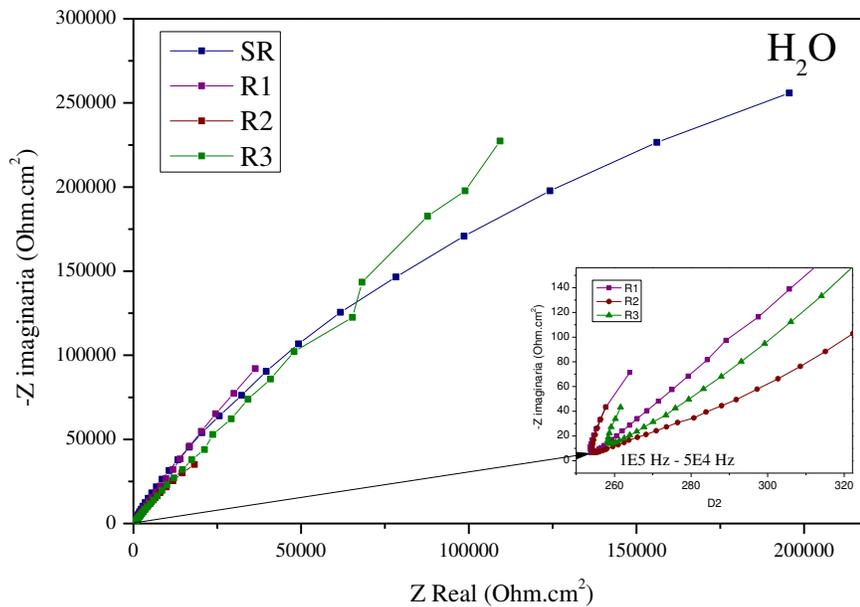


Figura 4.21. Diagramas de Nyquist para el sustrato y recubrimientos en H_2O .

En la Figura 4.21 se muestra los diagramas de Nyquist para las pruebas realizadas en electrolito H_2O para el sustrato SR y los recubrimientos depositados por PVD. Se puede notar una alta susceptibilidad de R2 a la corrosión, por otro lado, H_2O origina una menor susceptibilidad a la degradación en SR y R3 ya que el diámetro de los semicírculos son mayores que en R1 y R2. Según en [99] este mejor comportamiento se puede atribuir a la formación de productos pasivos de corrosión en la superficie de la aleación.

Para altas frecuencias (recuadro en la Figura 4.21) existe un punto de inflexión en el comportamiento de la curva de impedancia que se relaciona con un primer semicírculo para R_1 , R_2 y R_3 ; físicamente describe la resistencia del electrolito y la película protectora del sustrato [100][101]. Cada semicírculo en el diagramas de Nyquist está asociado a una *constante de tiempo*, la cual se debe de entender como un retraso de la permitividad eléctrica en una interfaz electroquímica debido a la interacción de un campo eléctrico oscilante exterior (tiempo de relación dieléctrica [102]). El semicírculo más pequeño a alta frecuencia (a la izquierda) se debe a la capacitancia del recubrimiento y el semicírculo a menor frecuencia se debe a la capacitancia de doble capa [103]. El comportamiento de R_1 , R_2 y R_3 a altas frecuencias se puede asociar a una nueva constante de tiempo.

Debido a las reacciones químicas y transferencia de electrones a través de la interface electrodo-solución (proceso farádico), en este caso H_2O - R_1 , R_2 y R_3 , y otros proceso no farádicos asociados a la absorción y desorción iónica que genera la circulación de una corriente alterna sobre un electrodo, se puede realizar un ajuste del espectro de impedancia experimental con un circuito eléctrico (*circuito eléctrico equivalente*). Esto se debe principalmente que la migración de iones del electrolito y el flujo de electrones en el metal exhiben un comportamiento óhmico, razón por la cual se incluye elementos resistivos en el circuito equivalente. Aunado a esto, el movimiento de reactantes y productos químicos de la interface o en la superficie de la misma se da por difusión. Estos tipos de fenómenos se da sobre recubrimientos aislantes, capas pasivas y productos de corrosión, por lo que se puede vincular este comportamiento con elementos capacitivos [104]. Para R_1 , R_2 y R_3 se aproximó un circuito equivalente con dos constantes de tiempo como se muestra en la Figura 4.22 [98][99][105] [106]. Físicamente, la segunda constante de tiempo se puede relacionar con que la solución ha penetrado la interfaz recubrimiento/sustrato por medio de defectos.

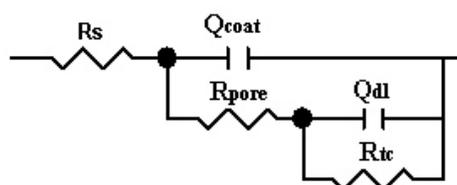


Figura 4.22. Circuito equivalente para dos constantes de tiempo [105].

R_s corresponde a la resistencia de la solución (electrolito); R_{pore} representa la resistencia eléctrica (Ωcm^2) a la corriente que atraviesa la red de poros del recubrimiento; a valores altos indican una mayor resistencia a la penetración de especies corrosivas; R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga de la interfaz recubrimiento/sustrato (inversamente relacionado con la velocidad del sustrato, a valores más altos menor tasa de corrosión). El Q_{coat} y Q_{dl} son las capacitancias (F/cm^2) en las interfaces solución/recubrimiento y solución/sustrato, respectivamente. Estas capacitancias se deben a las propiedades dieléctricas del recubrimiento, es decir, cada sistema está relacionado con una resistencia dieléctrica y a la absorción de solución en el mismo recubrimiento; con valores más altos indican mayor valor dieléctrico o un alto contenido de solución [107].

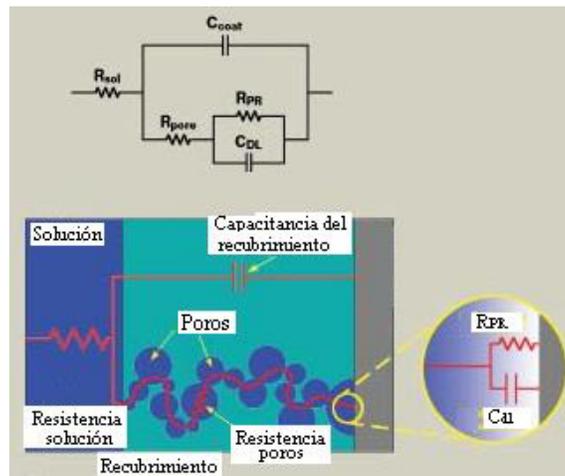


Figura 4.23. Circuito equivalente con su interpretación física [107].

Para un mejor entendimiento físico del evento presentado bajo un circuito equivalente, en la Figura 4.23 se muestra la configuración eléctrica Figura 4.22. Sin embargo, aquí se proyecta las componentes físicas del sistema en general. Se ha reportado que el carácter protector de las capas de nitruros se deben a que el método de deposición (PVD) producen revestimientos con ciertos defectos, como lo son poros, grietas, límites de grano [105]. Esta característica permite una resistencia en el recubrimiento especialmente debido a los poros.

El circuito equivalente para dos constantes de tiempo mostrado en la Figura 4.22 muestra la configuración eléctrica la cual genera un espectro de impedancia que se ajusta al comportamiento de R_1 , R_2 y R_2 en H_2O . Sin embargo, cada uno de estos circuitos presenta

ciertas diferencias en cuanto a los valores de cada elemento que lo compone, más, con un error bajo con respecto al espectro real. Por ejemplo, la resistencia de la solución (R_s) para R1 ($265.0 \Omega\text{cm}^2$) es menor que en el recubrimiento R2 ($316 \Omega\text{cm}^2$) y R3 ($339.0 \Omega\text{cm}^2$) con un error promedio con respecto a los datos experimentales del 3.3 %. Una explicación de estas diferencias se puede deber a que cada interfaz recubrimiento-solución asume propiedades únicas causadas por la interacción de la naturaleza metalúrgica del recubrimiento y de la concentración iónica de la solución [99].

Con respecto a las capacitancias del sistema fueron del orden de $1\text{E}-5 \text{ F/cm}^2$ para R1 y R3; no obstante, para R2 tanto las capacitancias de las interfaces de solución/recubrimiento como de solución/sustrato fueron del orden $1\text{E}-4 \text{ F/cm}^2$. Se puede relacionar esta disminución que R2 absorbe H_2O de una forma más rápida que los diferentes recubrimientos. A medida que el electrolito penetra en el recubrimiento una zona cada vez mayor del sustrato es alcanzada por el electrolito y a mayor área es posible que inicie la corrosión (*Figura 4.24*). La resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa dependen del área *atacada*. No obstante, a medida que aumenta el área expuesta, la resistencia observada disminuye ($R_p \sim 1/\text{área}$) y C_{dl} aumenta ($C_{dl} \sim \text{área}$). Es importante tener en cuenta que la degradación es en una fracción muy pequeña del área total del Inconel recubierto, una ventaja de la sensibilidad del EIS. En esta etapa, generalmente no hay evidencia visible de corrosión [107].

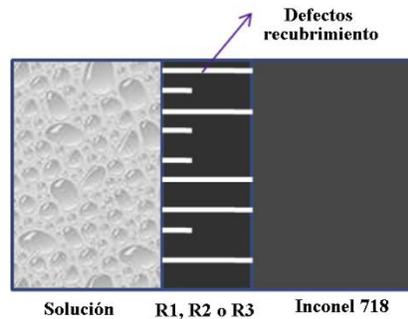


Figura 4.24. Interfaz entre solución/recubrimiento/sustrato [105].

Otro factor importante en este análisis de impedancia electroquímica es la resistencia de transferencia de carga. Como se mencionó anteriormente, la segunda constante de tiempo relaciona el segundo semicírculo que es causado debido a la capacitancia de la doble capa

entre solución/sustrato. En este estado, la solución ya está en contacto con el sustrato Inconel 718 lo que avala una alta posibilidad de corrosión en este. Para R1 y R3 la resistencia de la transferencia de carga R_{tc} es del orden de $1E5 \Omega\text{cm}^2$ en contraposición para R2 que es del orden de $1E4 \Omega\text{cm}^2$, magnitudes similares para una multicapa de TiAlN/TiAlCrN [105].

Este valor se puede asociar (cuando la fase es tendiente a cero) con la resistencia a la resistencia a la polarización, a mayor resistencia menor la susceptibilidad de corrosión, lo que sugiere una alta resistencia a la corrosión en el sustrato Inconel 718 en una solución de H_2O comparado con los diferentes recubrimientos. En cuanto a las mismas multicapas se puede mencionar que tanto R3, R1 y R2 no contribuyen a mejorar las propiedades electroquímicas del sustrato. Sin embargo, R3 presenta mejora en el comportamiento en comparación que los recubrimientos de R1 y R2.

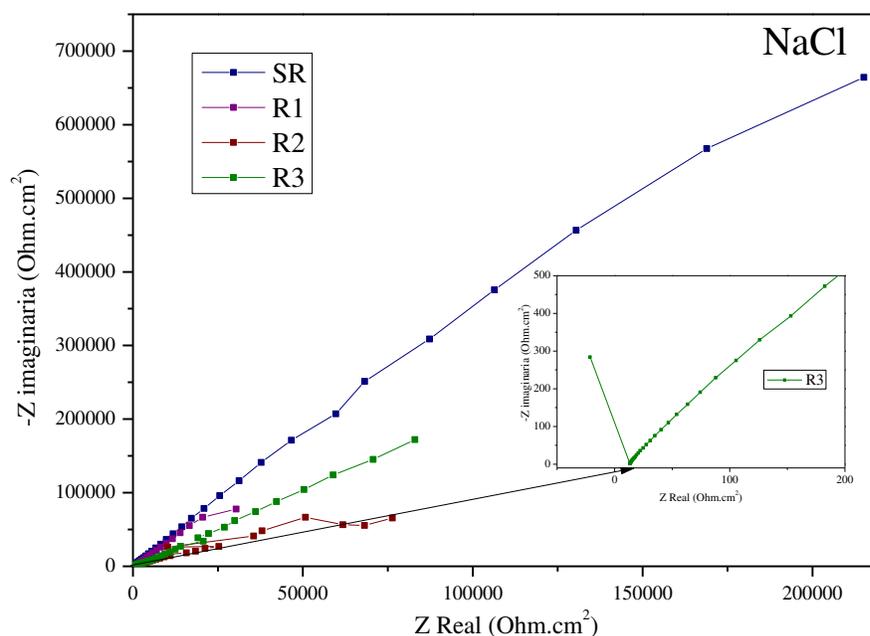


Figura 4.25. Diagramas de Nyquist para el sustrato y recubrimientos en NaCl.

La Figura 4.25 muestra los diagramas de Nyquist para el sustrato Inconel 718 y los recubrimientos R1, R2 y R3 evaluados en la solución con 5 % en peso de NaCl. Los semicírculos mostrados son incompletos para todos los sistemas en todas las soluciones, esto se puede asociar con altos valores de impedancia, caso no ocurrido en R2 en la solución ácida.

Sin embargo, el diámetro del semicírculo del sustrato es mucho mayor que los obtenidos para los recubrimientos, lo que representa una resistencia a la corrosión mayor en el Inconel 718 que en los recubrimientos. Además, se logra notar, un solo semi-círculo en R1 y R2. Se reporta que esto se puede deber al poco tiempo en el que estuvo expuesto el recubrimiento en la solución; en efecto, un período corto de inmersión no podría revelar alguna degradación del sustrato en ciertos electrolitos [108]. Para altas frecuencias se presenta un punto de inflexión en la curva de impedancia para R3, lo que puede relacionarse el inicio de la corrosión del material base debido que el electrolito penetra en el recubrimiento y se pone en contacto una zona cada vez mayor del sustrato metálico y se inicia la corrosión [103] y por consiguiente una alta impedancia presente en el diagrama de Nyquist a partir del nuevo semicírculo.

De forma similar en la solución H_2SO_4 (*Figura 4.26*), los diagramas de Nyquist presentan semi-círculos achatados que son característicos de un comportamiento capacitivo. En la solución ácida es visible un mejor comportamiento electroquímico en R1 con respecto a los demás sistemas. Debido a la agresividad de la solución se hubiera esperado que la solución hubiera penetrado el recubrimiento alcanzando el sustrato y posiblemente se reportara un semicírculo a altas frecuencias.

Se propuso un análisis de los diagramas de Bode. En las siguientes figuras se muestran los diagramas de Bode tanto de los diferentes sistemas de recubrimiento por PVD como el sustrato SR Inconel 718. En las *Figura 4.27* y *Figura 4.28* se muestran los diagramas de Bode en magnitud y fase, respectivamente, para los diferentes recubrimientos en H_2O . El diagrama de impedancia absoluta para H_2O y NaCl (*Figura 4.27*, *Figura 4.29*) se caracterizaron por dos regiones distintas: una región a altas frecuencias que se puede deber a la respuesta a la resistencia de los electrolitos, fenómeno presente en todos los sistemas, y una segunda región a bajas frecuencias asociada a la respuesta capacitiva de la superficie película [109]. Según, el diagrama de la magnitud de la impedancia en H_2O , se muestra una pendiente mayor para SR lo que relaciona una alta impedancia comparada con los demás sistemas. En cuanto a los diferentes recubrimientos, la variación de la frecuencia absoluta afectó de manera más directa a R2, puesto que la pendiente de esta fue menor que en las demás recubrimientos. Se menciona que R3 tuvo un mejor comportamiento electroquímico; resultado coherente con el diagrama de Nyquist.

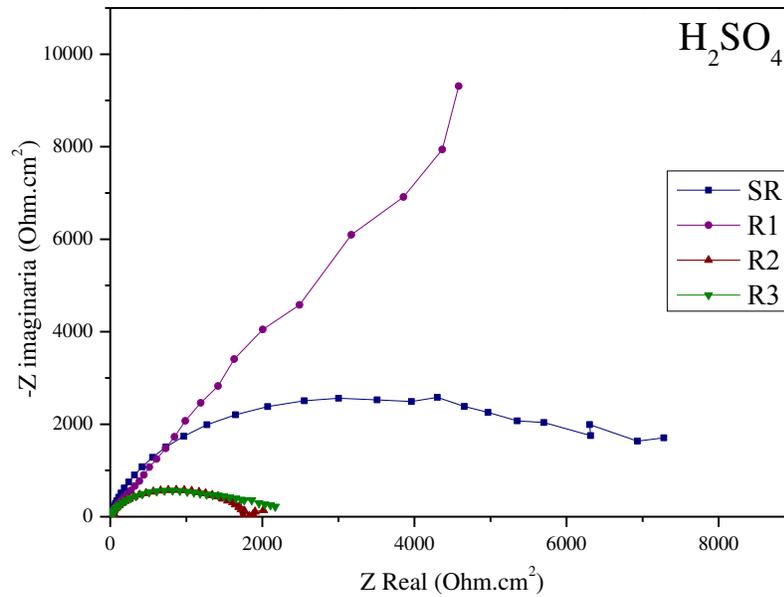


Figura 4.26. Diagramas de Nyquist para el sustrato y recubrimientos en H_2SO_4 .

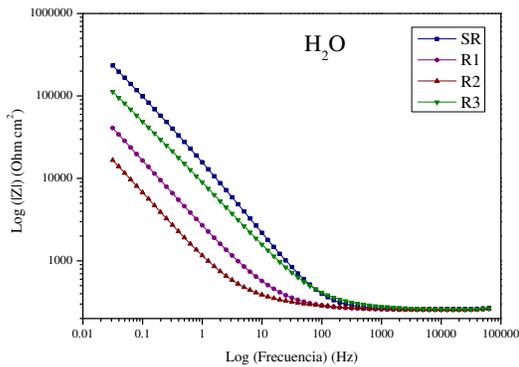


Figura 4.27. Diagrama de Bode de la impedancia absoluta para los sistemas sumergidos en H_2O .

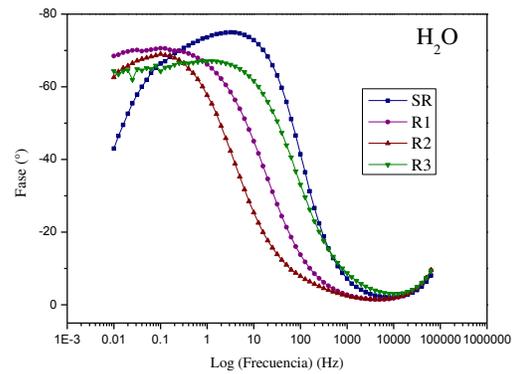


Figura 4.28. Diagrama de fase para los sistemas sumergidos en H_2O .

El diagrama de impedancia absoluta para los sistemas en NaCl disminuye cuasi-constantemente. Esto, es porque se logra a ver unas pequeñas variaciones de la pendiente.

Según ha mencionado, los efectos de la resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa están afectando la gráfica de Bode; es decir, existe un inicio de la corrosión del metal base, y tal variación de la impedancia en función de la frecuencia se vincula a una nueva constante de tiempo [103], fenómeno no alcanzado a apreciar en los diagramas de Nyquist y corroborado en el diagrama de fase, dos constante de tiempo [110][111]. Se cree que esto es debido al poco tiempo de exposición de los diferentes sistemas en NaCl y por tal, no se puede identificarse el semicírculo a bajas frecuencias vinculado a la capacitancia del recubrimiento.

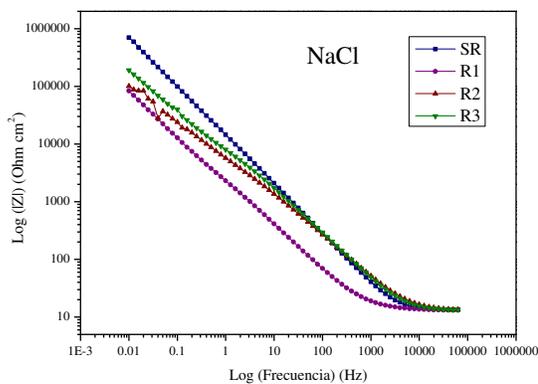


Figura 4.29. Diagrama de Bode de la impedancia absoluta para los sistemas sumergidos en NaCl.

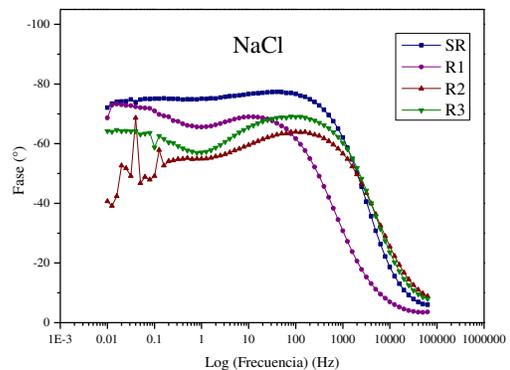


Figura 4.30. Diagrama de fase para los sistemas sumergidos en NaCl.

La Figura 4.28 muestra el diagrama de fase para las muestras de estudio en H₂O, se puede notar que el ángulo para altas frecuencias tiende a cero lo puede indicar que el fenómeno de impedancia está dominado por la resistencia a la solución. Además, se también se puede observar que la fase de SR sumergido en H₂O caen más ligeramente hacia valores más bajos en la región de baja frecuencia que el mismo sustrato en NaCl (Figura 4.30), comportamiento que se puede relacionar con una contribución de la resistencia a la polarización a la impedancia. Es de anotar, que el ángulo de fase para todos los sistemas permanece constante entre un rango de frecuencia menor en H₂O comparado con el comportamiento que presentó en NaCl antes de caer hacia valores más resistivos. Este comportamiento se puede relacionar con una fina película pasiva en la superficie [112].

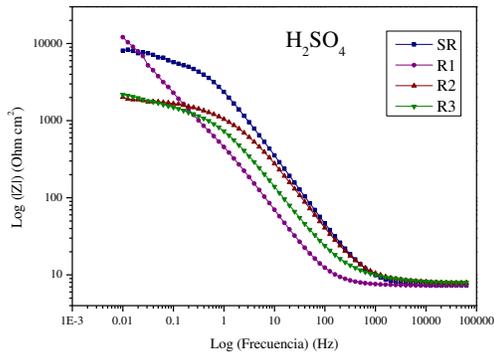


Figura 4.31. Diagrama de Bode de la impedancia absoluta para los sistemas sumergidos en H_2SO_4 .

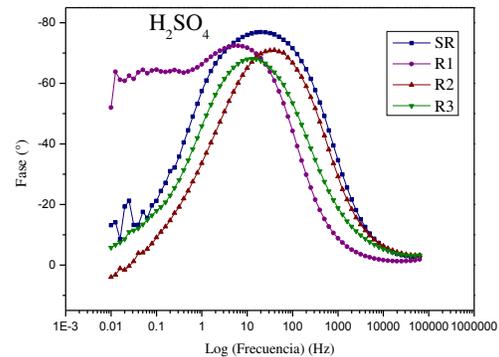


Figura 4.32. Diagrama de fase para los sistemas sumergidos en H_2SO_4 .

En las figuras Figura 4.31 y Figura 4.32 se observa la respuesta del logaritmo de la impedancia absoluta y el comportamiento del ángulo de fase en función del logaritmo de frecuencia. Para SR, R2 y R3 se puede notar tres zonas que se describen a continuación. La primera zona está comprendida entre 1 KHz y 100 KHz, allí $|Z|$ es aproximado 10 $Ohm.cm^2$ con un valor de ángulo de fase próximo a cero, lo que puede indicar que la impedancia está dominada por la resistencia de los electrolitos. Una segunda zona para frecuencias intermedias donde la magnitud de la impedancia tiene una respuesta lineal y los ángulos de fase alcanzan sus valores máximos ($65^\circ_{R3} - 75^\circ_{SR}$), según se reporta este comportamiento es característico de una respuesta capacitiva, y según más amplio el rango de frecuencias es más estable el material. Bajo esto, SR se comporta con menor susceptibilidad a la corrosión que sus recubrimientos. Y una tercera zona a bajas frecuencias donde $|Z|$ está entre 1 $KOhm.cm^2$ - 10 $KOhm.cm^2$ con una pendiente menor que en la segunda zona. Allí también se asocia valores de fase cercanos a cero lo que relaciona una impedancia baja [113].

CAPÍTULO 5

Multicapas de AlCrN/TiSi, AlCrN/Ti + CrSi y AlCrN/AlCr + Cr fueron depositadas mediante PVD a partir de sustratos de una superaleación de Inconel 718. Se estudió la morfología transversal y se realizaron pruebas aceleradas de corrosión como electroquímicas. Se discutió el mecanismo de corrosión presente en los diferentes sistemas de recubrimiento.

5. CONCLUSIONES

- Se identificaron los elementos químicos de las multicapas fueron identificados por fluorescencia de rayos X en forma proporcional al contenido en los recubrimientos (Al, Cr, Ti, Si).
- Por microscopia electrónica de barrido se identificaron las multicapas de los recubrimientos depositados por PVD en sustrato de Inconel 718 y por medio de EDS se cuantifico la presencia de los elementos del recubrimiento, como aluminio, cromo, silicio, titanio y nitrógeno. Además, se pudo identificar elementos del sustrato como cromo, níquel, cobalto, molibdeno, silicio, entre otros. Para R1 y R3 fue posible relacionar una adecuada distribución de las multicapas en el Inconel 718.
- En las pruebas aceleradas de corrosión de Cámara Salina, las morfologías superficiales de los diferentes sistemas estudiados no presentaron puntos de oxidación después de 168 hrs a 35°C y 5% en NaCl.
- El potencial de circuito abierto indica que el electrolito H₂O permite que todos los sistemas, incluyendo el sustrato, presenten potenciales activos. Para la solución de NaCl solo SR tuvo un compartimiento pasivo, dejando de manifiesto que el recubrimiento menos activo fue R1, posteriormente R2 y finalizando R3. En la solución ácida los potenciales de circuito abierto se comportaron pasivamente exceptuando R2.

- El comportamiento de las velocidades de corrosión obtenida por Resistencia a la Polarización Lineal es muy diverso en función de los diferentes electrolitos. En H₂O las velocidades de corrosión para los diferentes sistemas se encuentran en el rango de 1E-3 mm/año. En NaCl, tanto el recubrimiento R2 como R3 presentaron una menor velocidad de corrosión comparada con SR y R1. En el caso de las muestras expuestas en la solución ácida, las velocidades de corrosión presentaron un comportamiento inverso que en NaCl; SR y R1 se encuentran en un rango de 1E-2 mm/año y R2 y R3 está en el rango de 1E-3 mm/año, una velocidad menor.
- En las curvas de polarización cíclica se observó una activación mixta en las ramas anódicas y catódicas es presentada para todos los sistemas para las diferentes soluciones. En H₂O se relacionó para SR y R3 una alta susceptibilidad a la corrosión localizada, cabe destacar que R3 presentó un potencial de corrosión noble comparado con los demás recubrimientos.
- El mecanismo de corrosión presentado para los diferentes sistemas expuestos en NaCl se relacionaron de la siguiente manera: SR: localizada, R1 y R2: generalizada y R3: localizada.
- Las diferentes muestras en H₂SO₄ presentan una cierta tendencia a la pasivación en la mayoría de los recubrimientos. Tanto para SR, R1 como R3 pudo relacionarse con una susceptibilidad a la corrosión localizada. R2 tiene una histéresis negativa lo que puede vincularse una alta resistencia a la corrosión localizada.
- De los resultados de Espectroscopia de impedancia Electroquímica se pudo ver que en los diagramas de Nyquist se presentan semi-círculos incompletos para todos los sistemas en todas las soluciones esto se puede asociar con altos valores de impedancia, caso no ocurrido en R2 en la solución ácida.
- Con los diagramas de Nyquist se puede concluir que R2 en H₂O presenta una alta susceptibilidad a la corrosión, por otro lado, esta solución origina una menor susceptibilidad a la degradación en SR y R3 ya que los diámetros de los semicírculos son mayores que en R1 y R2. Para altas frecuencias se presentó un punto de inflexión en el comportamiento de la curva de impedancia que se relacionó con un semicírculo para R1, R2 y R3; este puede describir la protección del recubrimiento o alguna película protectora del sustrato.

- El comportamiento corrosivo del sustrato y la penetración de la solución del electrolito por medio de los poros presentes en el recubrimiento (doble semicírculo, dos constantes de tiempo) se puede modelar por medio de un circuito equivalente con dos constantes de tiempo. Pero, cada elemento del circuito presentó ciertas diferencias debido a las propiedades únicas causadas por la interacción de la naturaleza metalúrgica del recubrimiento y de la concentración iónica de la solución.
- El análisis de los diagramas de Nyquist en los sistemas con un solo semicírculo (una sola constante de tiempo) no se fue posible realizarlo por medio de un circuito equivalente propuesto en la literatura.
- En los diagramas de Bode, tanto de la frecuencia absoluta como de fase. Con estos se pudo identificar dos constantes de tiempo para los sistemas de recubrimiento expuestos en NaCl. Este tipo de comportamiento es relacionado con el inicio de la corrosión del metal base.

CAPÍTULO 6

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Federación mexicana de la industria aeroespacial, secretaría de economía «Pro-Aéreo 2012-2020 programa estratégico de la industria Aeroespacial» [En línea]. [Fecha de consulta: 5 de febrero 2017]. Disponible en: <http://femia.com.mx/themes/femia/ppt/proaereo_esp.pdf>.
- [2] Proméxic, industria aeroespacial mexicana mapa de ruta 2014. «plan nacional de vuelo, industria aeroespacial mexicana, mapa de ruta 2014» [en línea]. [fecha de consulta: 5 de febrero 2017]. disponible en: <<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/60149/mrt-aeroespacial-2014.pdf>>.
- [3] SU, Jun-Ming, et al. Preparation and characterization of carbon/carbon aircraft brake materials with long service life and good frictional properties. *New carbon materials*, 2010, vol. 25, no 5, p. 329-334.
- [4] BEVILACQUA, Mose; BABUTSKYI, Anatolii; CHRYSANTHOU, Andreas. A review of the catalytic oxidation of carbon-carbon composite aircraft brakes. *Carbon*, 2015, vol. 95, p. 861-869.
- [5] PRENICZNY, Robert B.; ANDERSON, Bruce W. Brake temperature sensor. U.S. Patent No 4,569,600, 11 Feb. 1986.
- [6] HAN, Benjamin CP; WELDY, Floyd P. Aircraft brake thermal sensor. U.S. Patent No 4,241,603, 30 Dic. 1980.
- [7] MATTOX, Donald M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. William Andrew, 2010.
- [8] KARAOGLANLI, Abdullah Cahit, et al. Effect of shot peening on the oxidation behavior of thermal barrier coatings. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 354, p. 314-322.
- [9] DOBRZAŃSKI, Leszek A.; GOŁOMBEK, Klaudiusz; LUKASZKOWICZ, Krzysztof. Physical Vapor Deposition in Manufacturing. En *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. Springer London, 2015. p. 2719-2754.
- [10] VEPREK, Stan; VEPREK-HEIJMAN, Maritza JG. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no 21, p. 5063-5073.
- [11] VEPREK, Stan; VEPREK-HEIJMAN, Maritza JG. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no 21, p. 5063-5073.

- [12] PARK, In-Wook; KIM, Kwang Ho. Coating materials of TiN, Ti–Al–N, and Ti–Si–N by plasma-enhanced chemical vapor deposition for mechanical applications. *Journal of materials processing technology*, 2002, vol. 130, p. 254-259.
- [13] KUMAR, T. Sampath; Prabu, S. Balasivanandha; Manivasagam, Geetha. Metallurgical Characteristics of TiAlN/AlCrN Coating Synthesized by the PVD Process on a Cutting Insert. *Journal of materials engineering and performance*, 2014, vol. 23, no 8, p. 2877-2884.
- [14] CHARRIER, C., et al. Aluminium and Ti/Al multilayer PVD coatings for enhanced corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 1997, vol. 90, no 1-2, p. 29-34.
- [15] NORDIN, Maria; LARSSON, Mats; HOGMARK, Sture. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN. *Wear*, 1999, vol. 232, no 2, p. 221-225.
- [16] 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.
- [17] BIANCO, Robert; RAPP, Robert A. Pack cementation diffusion coatings. En *Metallurgical and ceramic protective coatings*. Springer Netherlands, 1996. p. 236-260.
- [18] ZHANG, Sam; ZHAO, Dongliang. *Aerospace materials handbook*. CRC Press, 2012.
- [19] REBENNE, Helen E.; BHAT, Deepak G. Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance. *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 63, no 1-2, p. 1-13.
- [20] SCHINTLMEISTER, W., et al. Structure and strength effects in CVD titanium carbide and titanium nitride coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 1976, vol. 123, no 6, p. 924-929.
- [21] STEINMANN, P. A.; HINTERMANN, H. E. Adhesion of TiC and Ti (C, N) coatings on steel. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1985, vol. 3, no 6, p. 2394-2400.
- [22] RIE, K.-T.; WÖHLE, J. Plasma-CVD of TiCN and ZrCN films on light metals. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 112, no 1, p. 226-229.
- [23] TANIGUCHI, Shigeji; SHIBATA, Toshio; TAKEUCHI, Katsuhiko. Protectiveness of a CVD-Al₂O₃ film on TiAl intermetallic compound against high-temperature oxidation. *Materials Transactions, JIM*, 1991, vol. 32, no 3, p. 299-301.
- [24] CHOY, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 2003, vol. 48, no 2, p. 57-170.
- [25] VETTER, J., et al. Hard coatings for lubrication reduction in metal forming. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 86, p. 739-747.
- [26] REBENNE, Helen E.; BHAT, Deepak G. Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance. *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 63, no 1-2, p. 1-13.
- [27] CUNHA, L., et al. Microstructure of CrN coatings produced by PVD techniques. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 355, p. 465-471.

- [28] MORGIEL, J.; MANIA, R.; GRZONKA, J. Microstructure of duplex type coatings from Ti–Si–N and Cr–Si–N systems applied on WC cutting plates.
- [29] MAYRHOFER, P. H.; WILLMANN, H.; MITTERER, C. Oxidation kinetics of sputtered Cr–N hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 146, p. 222-228.
- [30] CHAUHAN, Kamlesh V.; RAWAL, Sushant K. A review paper on tribological and mechanical properties of ternary nitride based coatings. *Procedia Technology*, 2014, vol. 14, p. 430-437.
- [31] 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.
- [32] LEE, D. B. TEM study on oxidized TiCrN coatings ion-plated on a steel substrate. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 173, no 1, p. 81-86.
- [33] GANNON, Paul E., et al. High-temperature oxidation resistance and surface electrical conductivity of stainless steels with filtered arc Cr–Al–N multilayer and/or superlattice coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 188, p. 55-61.
- [34] ZHOU, Min; NOSE, M.; NOGI, K. Influence of nitrogen on the structure and mechanical properties of rf-sputtered Cr–B–N thin films. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 183, no 1, p. 45-50.
- [35] ČEKADA, Miha, et al. Properties of Cr (C, N) hard coatings deposited in Ar \square C 2 H 2 \square N 2 plasma. *Thin Solid Films*, 2003, vol. 433, no 1, p. 174-179.
- [36] ČEKADA, M., et al. Characterization of (Cr, Ta) N hard coatings reactively sputtered at low temperature. *Vacuum*, 1999, vol. 52, no 4, p. 461-467.
- [37] SANDU, C. S., et al. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no 7, p. 4083-4089.
- [38] DENG, Bin; TAO, Ye; GUO, Deliang. Effects of vanadium ion implantation on microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, no 22, p. 9080-9086.
- [39] 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.
- [40] KAWATE, Masahiro; HASHIMOTO, 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.
- [41] ZHANG, Hao, et al. Impact of CrAlN Coatings on Oxidation Behavior of K38G alloy at 800 and 900 C. En *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications, 2014. p. 168-171.
- [42] CREUS, J.; BILLARD, A.; SANCHETTE, F. Corrosion behaviour of amorphous Al–Cr and Al–Cr–(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 466, no 1, p. 1-9.

- [43] LIU, Ai Hua, et al. Oxidation Resistance of CrN and CrAlN Coating Tools. En *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2011. p. 137-141.
- [44] CEGIL, Ozkan, et al. Corrosion Properties of CrAlN and TiAlN Coatings Deposited by Thermoreactive Deposition Process. *Acta Physica Polonica, A.*, 2014, vol. 125, no 2.
- [45] ADESINA, Akeem Yusuf; GASEM, Zuhair M.; KUMAR, Arumugam Madhan. Corrosion Resistance Behavior of Single-Layer Cathodic Arc PVD Nitride-Base Coatings in 1M HCl and 3.5 pct NaCl Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, p. 1-12.
- [46] AMBIGER, Chandrashekhar, et al. Influence of Substrate of the Carbon Contents and Coating Thickness on Scratch and Wear Resistance of AlCrN Films. *Materials Science and Metallurgy Engineering*, 2016, vol. 3, no 1, p. 1-7.
- [47] BHAGCHANDANI, R., et al. High temperature oxidation behavior of nanostructured AlCrN and TiAlN coated inconel 718 substrate. *High Temperature*, 2012, vol. 3, no 2.
- [48] ZOU, C. W., et al. Characterization and properties of TiN-containing amorphous Ti-Si-N nanocomposite coatings prepared by arc assisted middle frequency magnetron sputtering. *Vacuum*, 2010, vol. 84, no 6, p. 817-822.
- [49] CHAWLA, Vipin; JAYAGANTHAN, R.; CHANDRA, Ramesh. Influence of sputtering pressure on the structure and mechanical properties of nanocomposite Ti-Si-N thin films. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, vol. 26, no 8, p. 673-678.
- [50] CHANG, Chi-Lung; WU, Chung-Wei. Tribological and corrosion behaviors of TiSi (N, O) coatings prepared by cathodic arc plasma deposition. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, no 17, p. 5219-5223.
- [51] 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.
- [52] LEI, S. H. A. N., et al. Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, vol. 26, no 1, p. 175-184.
- [53] ZALNEZHAD, E.; SARHAN, Ahmed AD; HAMDI, M. Optimizing the PVD TiN thin film coating's parameters on aerospace AL7075-T6 alloy for higher coating hardness and adhesion with better tribological properties of the coating surface. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, vol. 64, no 1-4, p. 281-290.
- [54] DOBRZAŃSKI, Leszek A.; GOŁOMBEK, Klaudiusz; LUKASZKOWICZ, Krzysztof. Physical Vapor Deposition in Manufacturing. En *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*. Springer London, 2015. p. 2719-2754.
- [55] ROBYR, C., et al. Determination of the relative surface areas of PVD coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 310, no 1, p. 87-93.
- [56] DOBRZAŃSKI, L. A.; LUKASZKOWICZ, K.; KRIŽ, A. Properties of the multi-layer Ti/CrN and Ti/TiAlN coatings deposited with the PVD technique onto the brass substrate. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 143, p. 832-837.

- [57] V, Derflinger. *Multilayer hard coating for tools*. U.S. Patent No 7,718,043, (2010).
- [58] BIERWAGEN, Gordon P.; TALLMAN, Dennis E. Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties. *Progress in Organic Coatings*, 2001, vol. 41, no 4, p. 201-216.
- [59] 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.
- [60] KAOUTHER, Khlifi, et al. Mechanical Characterization of CrN/CrAlN Multilayer Coatings Deposited by Magnetron Sputtering System. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, vol. 24, no 10, p. 4077-4082.
- [61] TSAI, S. H.; DUH, J. G. Microstructure and Corrosion Properties of Multilayered CrAlN/SiN_x Coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no 5, p. K89-K95.
- [62] ANANTHAKUMAR, R., et al. Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no 1, p. 477-485.
- [63] DON, Jarlen; WANG, Zhe. Effects of anti-oxidant migration on friction and wear of c/c aircraft brakes. *Applied Composite Materials*, 2009, vol. 16, no 2, p. 73-81.
- [64] FAN, Shangwu, et al. Preparation and Properties of Self-Healing Coating for C/SiC Brake Materials. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, vol. 5, no 2, p. 204-209.
- [65] EMBRAER 135/145, Landing Gear & Brakes [En línea]. [Fecha de consulta: 5 de abril 2017]. Disponible en: <https://fsbrasil.files.wordpress.com/2009/01/landing_gear_and_brakes_1.pdf>.
- [66] MANAGING, UNEVEN BRAKE TEMPERATURES ON TWIN-AISLE AIRPLANES DURING SHORT FLIGHTS. [Fecha de consulta: 5 de abril 2017]. Disponible en: <http://www.smartcockpit.com/docs/Managing_Uneven_Brake_Temperatures.pdf>.
- [67] Corrosion-doctors «Effects of corrosion on structural integrity of aircraft», sin año, [En línea]. Disponible en: <http://corrosion-doctors.org/Journal-2000/No3/No3-page3.htm>. [Último acceso: 11 05 2017]
- [68] Federal Aviation Administration (FAA), «Aircraft Cleaning & Corrosion Control», 2008. [En línea]. Disponible en: https://www.faa.gov/regulations_policies/handbooks_manuals/aircraft/amt_handbook/media/FAA-8083-30_Ch06.pdf. [Último acceso: 11 05 2017].
- [69] ÁVILA, Javier; GENESCÁ, Joan. Más allá de la herrumbre 1. Fondo de Cultura Económica, 2013.
- [70] Duncan Aviation, «Window Condensation Can Cause Avionics Instrument Corrosion», 2017. [En línea]. Disponible en: <http://www.duncanaviation.aero/intelligence/2016/August/window-condensation-can-cause-avionics-instrument-corrosion>. [Último acceso: 11 05 2017].
- [71] KALPAKJIAN, Serope; SCHMID, Steven R. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. Pearson Educación, 2002.
- [72] DAVIS, Joseph R., et al. (ed.). *Handbook of thermal spray technology*. ASM international, 2004.

- [73] BOLÍVAR, F. J. Evaluación del Comportamiento a Elevadas Temperaturas de Recubrimientos de Al, Si y de Al modificado con Si y Hf Depositados mediante CVD-FBR sobre Aceros Ferrítico-Martensíticos (9-12% Cr). Universidad Complutense de Madrid. Tesis de Doctorado. Madrid, 2007.
- [74] MERINO DEL AMO, Nuria. Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nanofibras de carbono. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, 2010.
- [75] TIJERINA, José Luis. Evaluación y caracterización de recubrimientos depositados por técnica PVD en una aleación de cobalto biocompatible ASTM-F75. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2012.
- [76] MATTOX, Donald M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. William Andrew, 2010.
- [77] PIZARRO, Carmen Oralia; DÁVILA, Alejandro Alberto. ESPECTROMETRÍA DE FLOURESCENCIA DE RAYOS X. Aventuras del Pensam., 2009, vol. 49, p. 1-4.
- [78] IPOHORSKI, Miguel. microscopio electrónico de barrido, Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable, Argentina, 1975.
- [79] Muñoz Castro, A. E. Implantación Iónica Por Plasma En Titanio Y Aceros Inoxidables Usados En Prótesis E Instrumental Médico, tesis de maestría, Universidad autónoma del Estado de México, 2008.
- [80] CORTÉS MÉNDEZ, Adrián; GUERRERO MATA, Martha Patricia; MARTÍNEZ DELGADO, Dora Irma. Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos. Ingenierías, 2005, vol. 8, no 26, p. 22-28.
- [81] MELLADO VALERO, Ana. Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza. Tesis de maestría. Universidad de Valencia, 2011.
- [82] A. ORTEGA, Jose M., «La deposición electrolítica,» de Corrosion industrial, Barcelona, España, Productica, Marcopolo, 1989, pp. 9 - 44, p 113, ISBN 84-267-0779-9.
- [83] PINA, v. G. Estudio de la influencia de la polarización anódica y catódica sobre el comportamiento electroquímico de níquel, cromo y aceros inoxidables en LiBr. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de València, España. 2011.
- [84] PEÑA JIMÉNEZ, I. J. Estudio y cuantificación de la corrosión en aceros de refuerzo y galvanizado. Tesis de licenciatura, UNAM, México, 2014.
- [85] CUMARE Ocariz, R. A. Resistencia a la corrosión localizada de aceros inoxidables austeníticos coloreados. Tesis licenciatura, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2011.
- [86] Hubbell, M., Price, C. y Heidersbach, R. Crevice and pitting corrosion tests for stainless steels: a comparison of shor-term test with longer exposures. Estados Unidos : Laboratory corrosion tests and standards, 1985. págs. 324-336.

- [87] MENDOZA, F. J.; DURÁN, R. R.; GENESCÁ LL, J. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, notas. IMP-UNAM. México, DF, 2003.
- [88] Digby D. Macdonald, «Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 8-9, pp. 1376 - 1388, January 2006.
- [89] F. E. Bedoya Lora, J. A. Calderón Gutiérrez, «Análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas,» *Revista Colombiana de Materiales*, n° 2, p. 16, 2012.
- [90] Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de energías Renovables, «Fluorescencia de rayos-X», 2005. [En línea]. Disponible en: <http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/fluorescencia.xml>. [Último acceso: 11 05 2017].
- [91] Universidad Nacional Autónoma de México, departamento de Geología, « Fluorescencia de rayos-X, principios e instrumentación ». [En línea]. Disponible en: http://www.geologia.unam.mx/igl/deptos/geoq/lfrx/cfrx1/curso_Fluorescencia_de_Rayos_X_archivos/frame.htm. [Último acceso: 11 05 2017].
- [92] CHEN, Ting, et al. Corrosion fatigue crack growth behavior of oil-grade nickel-base alloy 718. Part 1: effect of corrosive environment. *Corrosion Science*, 2014, vol. 89, p. 146-153.
- [93] CAICEDO, J. C., et al. Corrosion-erosion effect on TiN/TiAlN multilayers. *Journal of materials engineering and performance*, 2012, vol. 21, no 9, p. 1949-1955.
- [94] OLIVEIRA, V. M. C. A., et al. Improving corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings. *Corrosion Science*, 2014, vol. 88, p. 317-327.
- [95] CALDERÓN, Jorge Andrés; ROSSA MATTOS, Óscar; ESTEVES BARCIA, Oswaldo. Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 2006, no 38.
- [96] GUILERMANY, J. M., et al. Caracterización de las propiedades de resistencia a la oxidación y desgaste de recubrimientos de proyección térmica de alta velocidad para la protección de incineradoras de residuos sólidos urbanos. *Revista de metalurgia*, 2008, vol. 44, no 4, p. 317-325.
- [97] CALLE, Luz Marina; MACDOWELL, Louis G.; VINJE, R. D. Electrochemical evaluation of stainless steels in acidified sodium chloride solutions. 2004.
- [98] LIN, C. H.; DUH, J. G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution. *Surface and Coatings Technology*, 2009, vol. 204, no 6, p. 784-787.
- [99] MENDOZA-CANALES, J.; MARÍN-CRUZ, J. EIS characterization of corrosion processes of titanium and alloy UNS N10276 in sour environments. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, vol. 12, no 12, p. 1637-1644.
- [100] En sólidos, programa de investigaciones. Impedancia de warburg en reacciones de electrodo.
- [101] WANG, Li, et al. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2012, vol. 7, no 1, p. 345-353.

- [102] TABERNA, P. L.; SIMON, Patrice; FAUVARQUE, Jean-François. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, vol. 150, no 3, p. A292-A300.
- [103] LOVEDAY, David; PETERSON, Pete; RODGERS, Bob. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. *JCT coatings tech*, 2004, vol. 8, p. 46-52.
- [104] MORALES, ULISES PIRATOBA; LÓPEZ, ENRIQUE VERA; OTÁLORA, CESAR ORTIZ. Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica. *Dyna*, 2010, vol. 77, no 162, p. 13-19.
- [105] OLIVEIRA, V. M. C. A., et al. Improving corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings. *Corrosion Science*, 2014, vol. 88, p. 317-327.
- [106] DELGADO-ALVARADO, C.; SUNDARAM, P. A. A study of the corrosion behavior of gamma titanium aluminide in 3.5 wt% NaCl solution and seawater. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no 9, p. 3732-3741.
- [107] O'DONOGHUE, Mike, et al. Electrochemical impedance spectroscopy: Testing coatings for rapid immersion service. *Materials performance*, 2003, vol. 42, no 9, p. 36-41.
- [108] YANG, Dazhi, et al. EIS diagnosis on the corrosion behavior of TiN coated NiTi surgical alloy. *Current Applied Physics*, 2005, vol. 5, no 5, p. 417-421.
- [109] VASILESCU, C., et al. Characterization and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no 3, p. 992-999.
- [110] LIU, C., et al. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behavior. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no 6, p. 1257-1273.
- [111] KUMAR, Satendra, et al. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 119, no 1-2, p. 337-346.
- [112] VASILESCU, C., et al. Characterisation and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no 3, p. 992-999.
- [113] DELLA ROVERE, C. A., et al. Characterization of passive films on shape memory stainless steels. *Corrosion Science*, 2012, vol. 57, p. 154-161.
- [114] CALLE, Luz Marina; MACDOWELL, Louis G.; VINJE, R. D. Electrochemical evaluation of stainless steels in acidified sodium chloride solutions. 2004.
- [115] PASHA, A.; GHASEMI, H. M.; NESHATI, J. Study of the pitting corrosion of superduplex stainless steel and X-65 carbon steel during erosion-corrosion by cyclic polarization technique. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2016, vol. 51, no 6, p. 463-471.