

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



*Fabricación de recubrimientos NiAl dopados de metales de reacción  
mediante aluminizado en la aleación Waspaloy.*

**Por**

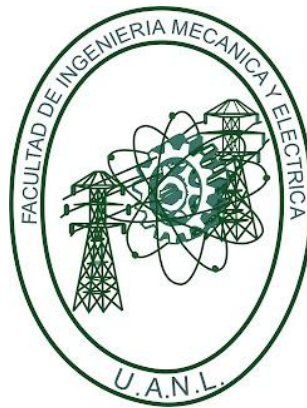
**Ing. Juan Francisco Garza Cantú**

**Como requisito para obtener el grado de maestro en ciencias de la  
ingeniería con orientación en materiales.**

**Julio, 2024**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



*Fabricación de recubrimientos NiAl dopados de metales de reacción  
mediante aluminizado en la aleación Waspaloy.*

**Por**

**Ing. Juan Francisco Garza Cantú**

**Como requisito para obtener el grado de maestro en ciencias de la  
ingeniería con orientación en materiales.**

**Julio, 2024**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Fabricación de recubrimientos NiAl dopados de metales de reacción mediante aluminizado en la aleación Waspaloy”, realizada por el estudiante Juan Francisco Garza Cantú, con número de matrícula 1616460, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

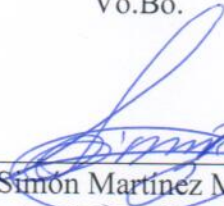
Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca  
Director

Dr. Rafael Colás Ortiz  
Revisor

Dr. Javier Humberto Ramírez Ramírez  
Revisor

Dr. Francisco Aurelio Pérez González  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4403

Ciudad Universitaria, a 30 de agosto de 2024.

## **DEDICATORIA**

A mi familia, mi madre y mi hermana: María Dolores Cantú Cantú y Yariza Guadalupe Garza Cantú, respectivamente. Son lo más valioso que tengo.

Y a mis sobrinos: Darío, Ivana y Danilo. Los quiero tanto.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi madre por siempre estar a mi lado y guiarme en todos mis pasos.

Agradezco a mi hermana por ayudarme y estar para mí, en todo momento.

Agradezco a mi asesor y mentor, al Dr. Nelson Garza, por apoyarme, darme consejos, enseñarme y dedicarme tiempo para este trabajo, así también por su paciencia y por todas las experiencias y aprendizajes.

Agradezco al Dr. Colás, por su apoyo y sus críticas en las revisiones de mi tema. También por recomendarme al programa.

Agradezco a los doctores Francisco y Javier, por ayudarme con sus conocimientos y tiempo, así como alentarme a continuar.

Agradezco a mis compañeros de doctorado, Mauro, Mario y Karen. Por sus consejos, apoyo y buenos valores compartidos conmigo.

Agradezco al CIIDIT, por sus instalaciones, laboratorio y equipo.

Agradezco al personal administrativo del CIIDIT, porque siempre estaban con buena actitud y eso me lo transmitían.

Agradezco a mis compañeros de maestría, Galileo, Anna, Arturo, Diana, Eder, Leslie, gracias por todas esas experiencias en clase y extra-clase.

Agradezco a mis amigos, por apoyarme en todo momento. Valeria, Mónica, Sofia, Daniel, Pablo, Luis, Jorge, Juan... y a mi perro Gretch.

Agradezco a la FIME y UANL, profesores y personal en general, por hacer de mi estadía en la maestría, una buena y enriquecedora experiencia.

Agradezco al CONAHCYT por confiar en mí y por la beca otorgada.

# Índice

<u>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN</u> .....	i
<u>1.1 Introducción</u> .....	i
<u>1.2 Objetivos</u> .....	2i
<u>1.2.1 Objetivo general</u> .....	2i
<u>1.2.2 Objetivos específicos</u> .....	2i
<u>1.3 Hipótesis</u> .....	2i
<u>CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO</u> .....	1
<u>2.1 SUPERALEACIONES</u> .....	1
<u>2.1.1 SUPERALEACIONES BASE NÍQUEL</u> .....	1
<u>2.1.2 FASES</u> .....	7
<u>2.1.3 ELEMENTOS EN LAS SUPERALEACIONES</u> .....	10
<u>2.1.4 GENERALIDADES DE LA WSPALOY</u> .....	10
<u>2.2 RECUBRIMIENTOS</u> .....	16
<u>2.2.1 Técnica de aluminizado</u> .....	17
<u>2.2.2 Análisis de recubrimientos de Al y sus propiedades</u> .....	23
<u>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u> .....	27
<u>3.1 Selección del material</u> .....	28
<u>3.2 Maquinado de las muestras</u> .....	30
<u>3.3 Tratamiento térmico de las muestras</u> .....	31
<u>3.4 Preparación de las muestras para el aluminizado</u> .....	31
<u>3.5 Elaboración de recubrimientos</u> .....	32
<u>3.6 Caracterización de los recubrimientos mediante microscopía óptica, MEB y DRX</u> .....	34
<u>3.6.1 Caracterización de los recubrimientos mediante Microscopía óptica</u> .....	35
<u>3.6.2 Caracterización de los recubrimientos por medio de difracción de rayos X (DRX)</u> .....	36
<u>3.6.3 Caracterización de los recubrimientos por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB)</u> .....	37
<u>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u> .....	40
<u>4.1 Análisis metalográfico del material recibido</u> .....	40
<u>4.1.1 Análisis de la aleación recibida por medio de DRX y MEB</u> .....	41
<u>4.2 Análisis de polvos para aluminizado mediante MEB y EDS</u> .....	41
<u>4.3 Tasas de difusión de los aluminizados en cada condición de composición y tiempo</u> .....	46

4.4	<u>Análisis superficial por medio de microscopía óptica.....</u>	48
4.4.1	<u>Caso NiAl sin dopantes.....</u>	48
4.4.2	<u>Caso NiAl con Hf como dopante.....</u>	49
4.4.3	<u>Caso NiAl con Y como dopante.....</u>	50
4.5	<u>Análisis superficial con DRX.....</u>	51
4.5.1	<u>Análisis de DRX de recubrimiento NiAl sin dopantes.....</u>	51
4.5.2	<u>Análisis de DRX del recubrimiento NiAl con hafnio Hf como dopante..</u>	52
4.5.2	<u>Análisis de DRX del recubrimiento NiAl con ytrio Y como dopante.....</u>	53
4.6	<u>Análisis superficial de las muestras con MEB y EDS.....</u>	54
4.6.1	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAl a 1h y análisis de su composición.....</u>	54
4.6.2	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAl a 2h y análisis de su composición.....</u>	56
4.6.3	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAl a 3h y análisis de su composición.....</u>	57
4.6.4	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAlHf a 1h y análisis de su composición..</u>	58
4.6.5	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAlHf a 2h y análisis de su composición..</u>	59
4.6.6	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAlHf a 3h y análisis de su composición..</u>	60
4.6.7	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAlY a 1h y análisis de su composición...61</u>	
4.6.8	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAlY a 2h y análisis de su composición...62</u>	
4.6.9	<u>Micrografía MEB de recubrimiento NiAlY a 3h y análisis de su composición...63</u>	
4.7	<u>Análisis de sección transversal con MEB y EDS.....</u>	64
4.7.1	<u>Sección transversal de recubrimiento NiAl sin dopantes a 1h.....</u>	65
4.7.2	<u>Sección transversal de recubrimiento NiAl sin dopantes a 3h.....</u>	66
4.7.2.1	<u>Análisis de mapeo de elementos por EDS en zona del recubrimiento para NiAl a 3h.....</u>	67
4.7.3	<u>Sección transversal de recubrimiento NiAl con Hf como dopante a 1h.....</u>	68
4.7.4	<u>Sección transversal de recubrimiento NiAl con Hf como dopante a 3h.....</u>	69
4.7.4.1	<u>Análisis de mapeo de elementos por EDS en zona del recubrimiento para NiAlHf a 3h.....</u>	69
4.7.5	<u>Sección transversal de recubrimiento NiAl con Y como dopante a 1h.....</u>	70
4.7.6	<u>Sección transversal de recubrimiento NiAl con Y como dopante a 3h.....</u>	71
4.7.6.1	<u>Análisis de mapeo de elementos por EDS en zona del recubrimiento para NiAlY a 3h.....</u>	72
 <u>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</u>		73
5.1.	<u>Conclusiones.....</u>	73
5.2	<u>Recomendaciones.....</u>	74
<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>		75

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Introducción

En esta tesis se presentarán los resultados del desarrollo de recubrimientos de aluminio dopados de metales de reacción como lo son el hafnio e itrio, luego de lograrlo a través de la técnica de aluminizado. Previo a esto se hizo una selección del material del sustrato Waspaloy, el maquinado de las muestras, así como un tratamiento térmico óptimo de acuerdo con Haynes conforme a su posible futura aplicación como lo son discos de turbina, para los cuales se necesitan granos más finos con lo que se tienen propiedades de tensión y fatigas mejoradas. A su vez, las muestras se tuvieron que preparar tanto antes de la elaboración del recubrimiento con desbaste, así como antes de la caracterización para Microscopia Electrónica de Barrido con desbaste y pulido en acabado espejo, además de encapsulamiento y pulverizado de oro para hacer posible la detección de imagen electrónica de manera efectiva. Estos recubrimientos aluminizados se realizaron a tiempos cortos y variados para determinar su crecimiento dependiendo del tiempo por lo cual jugaron un papel importante la composición del paquete del aluminizado, así como la calidad de los recubrimientos y las preparaciones de las muestras. Se comprobó finalmente la efectividad de los recubrimientos luego de un análisis de imágenes obtenidas con cada técnica de caracterización utilizada como lo fueron la microscopía óptica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

### 1.2 Objetivos

#### 1.2.1 Objetivo general

Desarrollar los recubrimientos NiAl dopados de Hf e Y en la superaleación Waspaloy por aluminizado a diferentes tiempos.



### 1.2.2 Objetivos específicos

- Aplicar tratamiento térmico a muestras de Waspaloy, para promover la formación de la fase beta en el recubrimiento NiAl, con la finalidad de obtener una aplicación futura de este en un disco de turbina.
- Desarrollar recubrimientos NiAl, dopados de Hf e Y a tiempos de 0.5 a 3h con diferencias de 30 minutos y a la temperatura de 760 °C.
- Obtener microestructura, fases, composición química y morfología mediante microscopía óptica, DRX y MEB con los detectores SE, BSE y EDXS integrados en el microscopio, para comprobar la formación efectiva de los recubrimientos.

### 1.3 Hipótesis

Se logrará desarrollar recubrimientos NiAl con dopaje de metales de reacción en la superaleación Waspaloy mediante el método de aluminizado por empaquetado en condiciones de enfriamiento con aire por convección natural, a mayor tiempo de aluminizado se tendrá una fase beta en el recubrimiento más uniforme.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 SUPERALEACIONES

Las superaleaciones son aleaciones resistentes al calor, hechas principalmente de níquel, hierro-níquel y cobalto, que frecuentemente operan a temperaturas superiores a los 500 °C. Es requerido que estas superaleaciones tengan buena resistencia mecánica, buenas resistencias a la fatiga, a la corrosión y a su vez que operen a temperaturas altas por períodos de tiempo largos, lo cual es equivalente a tener estabilidad metalúrgica. Estas propiedades las hacen únicas entre los sistemas metálicos [1].

Las aplicaciones de estos materiales resistentes a altas temperaturas pueden ser, componentes de turbinas, cohetes e intercambiadores de calor. Para dichas aplicaciones las características del desempeño se limitan por las condiciones de operación que pueden soportar estos materiales. Así, el empuje y economía de combustible obtenidos en aeromotores modernos son afectados y limitados por la resistencia a altas temperaturas de las superaleaciones base níquel usadas en las secciones más calientes [2].

##### 2.1.1 SUPERALEACIONES BASE NÍQUEL

El níquel es el quinto elemento más abundante de la tierra, tiene el número atómico 28, lo cual lo ubica en la primera fila de los metales de transición. Su peso atómico es de 58.71 con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés) con una densidad de 8907 kg/m<sup>3</sup> y un punto de fusión de 1455 °C, bajo presión ambiental.

La matriz FCC de níquel, está designada como la fase  $\gamma$  austenita, la cual contiene hierro, cromo, cobalto, molibdeno, tungsteno, titanio y aluminio. En comparación con otros materiales aeroespaciales como el Ti o Al se considera un metal denso, gracias a su distancia interatómica pequeña por la fuerte cohesión de los electrones externos. [1]

En la siguiente Figura 1 se ve el tipo de estructura cristalina con la que cuenta el níquel.

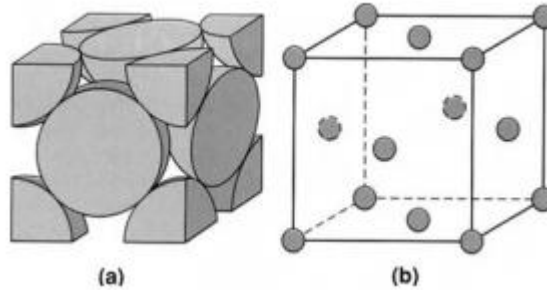


Figura 1. Celda unitaria Cúbica Centrada en las Caras (FCC en inglés) poseída por el níquel. [1]

Si se le agregan Al o Ti a la superaleación, estos funcionan como endurecedores por solución sólida, así como endurecedores por precipitación. El precipitado más importante en las superaleaciones base níquel es  $\gamma'$   $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ , la cual precipita por tratamientos térmicos de endurecimiento por precipitado, primero se da un tratamiento de solución seguido de un envejecido. El precipitado  $\gamma'$  tiene la forma  $\text{A}_3\text{B}$ , donde A es compuesto de elementos relativamente electronegativos como lo es el Ni, mientras que B de elementos electropositivos como son el Al o el Ti. Este precipitado tiene solo un 0.1% de desajuste con la matriz  $\gamma$ , por lo que el precipitado  $\gamma'$  precipita con una baja energía y tiene una muy buena estabilidad a largo plazo. Dicha coherencia o bajo desajuste se mantiene a altas temperaturas con una tasa de engrosamiento muy lenta, incluso hasta un 70% de la temperatura de fusión, sigue mostrando una razón lenta. Dado que el orden aumenta con la temperatura y el orden en la microestructura se traduce en mejor resistencia en el material, las aleaciones con alto contenido de  $\gamma'$  muestran un incremento en la resistencia cuando la temperatura se eleva hasta alrededor de 700 °C. El desajuste entre las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  determina la morfología del precipitado,

con desajuste pequeños (0.05%) se producen precipitados pequeños y desajustes grandes producen precipitados cúbicos. [2]

Las superaleaciones base níquel se pueden aplicar en motores de turbina de gas, principalmente en la parte de la cámara de combustión y en las secciones de turbina. Específicamente, la primera etapa de la turbina de alta presión en este caso del motor de turbina Alstom, se fabrica desde una aleación base níquel monocristalina para que obtenga propiedades aptas de resistencia a la termofluencia y altas propiedades mecánicas en el eje longitudinal, mientras que, en la segunda etapa de la turbina, las exigencias son menos extremas.[3] En la Figura 2, se puede ver la aplicación de estas superaleaciones en las secciones más calientes mientras que en las secciones más frías se cuenta con diferentes tipos de aceros.

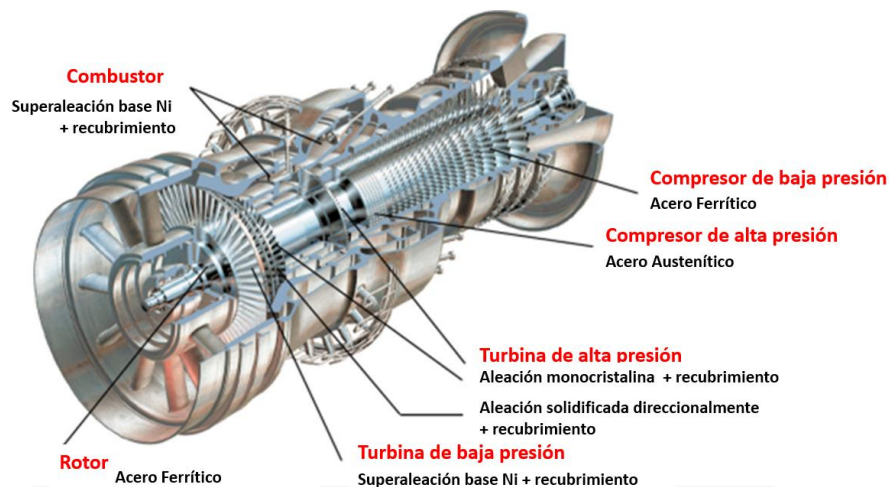


Figura 2. Tipos de materiales usados en un motor de turbina de gas Alstom. [3]

¿Cuáles son las características deseables de estas superaleaciones? La primera de ellas es soportar cargas a temperaturas cercanas a las de fusión. Una manera de determinar si una superaleación se puede clasificar como un material de alta temperatura es relacionar la temperatura de operación  $T_o$  con la temperatura de fusión  $T_s$ , es decir  $T_o/T_s$  lo cual se conoce como temperatura homóloga  $\tau$  cuyas unidades son K y esta relación debe ser mayor a 0.6.

La segunda es que el material presente una resistencia a la degradación mecánica con el paso del tiempo. Además, para aplicaciones a altas temperaturas también se debe considerar la termofluencia, la cual es una deformación irrecuperable e inelástica dependiente del tiempo debido a que se promueven procesos activados térmicamente a temperaturas homologas altas [2].

De tal modo que, a mayor tiempo hay mayor deformación por esta termofluencia y para la mayoría de las aplicaciones se desean bajas tasas de deformación por termofluencia. Así como, con otros materiales estructurales, el esfuerzo de cedencia y de ruptura se deben mantener con el tiempo. Finalmente, otra característica es la tolerancia a ambientes de operación severos; por ejemplo, los gases calientes que se producen en la turbina a partir del combustible son altamente corrosivos debido a los niveles de azufre en la carga. Hay alternativas como el uso de queroseno como combustible, ya que tiende a ser más limpio, pero puede haber corrosión debido a sales de potasio y la ingesta de sal de mar. En estos casos, las temperaturas altas de operación aumentan la posibilidad de oxidación y a su vez cualquier degradación superficial reduce la vida del componente. [2]

Hay razones específicas por las que las superaleaciones base níquel siguen vigentes para su aplicación a altas temperaturas, esto se puede lograr entender con la ecuación de termofluencia cortante adimensional para un metal la cual es la siguiente:

$$\bar{\dot{\gamma}} = \frac{\gamma \Omega^2}{D_{T_m}} \propto \Omega^2 n \exp \left\{ -\frac{Q_v}{RT_m} \left( \frac{T_m}{T} - 1 \right) \right\} \quad (1)$$

Donde  $T_m$  es la temperatura de fusión,  $D_{T_m}$  es la difusividad de la temperatura de fusión,  $Q_v$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases,  $\Omega$  es el volumen atómico,  $\dot{\gamma}$  es la razón de corte y  $T$  es la temperatura. Con este análisis se pueden revelar aspectos importantes, si consideramos que la combinación  $\frac{Q_v}{RT_m}$  es aproximadamente igual para diferentes materiales, entonces, el mejor desempeño a alta temperatura (tomando en cuenta un valor pequeño de  $\bar{\dot{\gamma}}$ ) es necesario trabajar a una temperatura homóloga baja. Lo cual enfatiza la importancia y trascendencia de los materiales que funden a altas temperaturas.

Por ejemplo, si se acepta trabajar a una  $T/T_m$  particular, como  $T=0.8T_m$  entonces las clases de cristales que muestran el máximo  $\frac{Q_v}{RT_m}$  y mínimo  $\frac{D_{T_m}}{\Omega^{2/3}}$  son las que tienen las mejores propiedades.

La temperatura de fusión de los elementos muestra una relación importante con el número atómico. El níquel es un metal de transición y para estos elementos hay algunas consideraciones:

- A) Hay un máximo en la  $T_m$  hacia el centro de cada fila de los metales de transición, por ejemplo, V, Mo y W para la primera, segunda y tercera fila, respectivamente, esto se nota en la siguiente Figura 3.

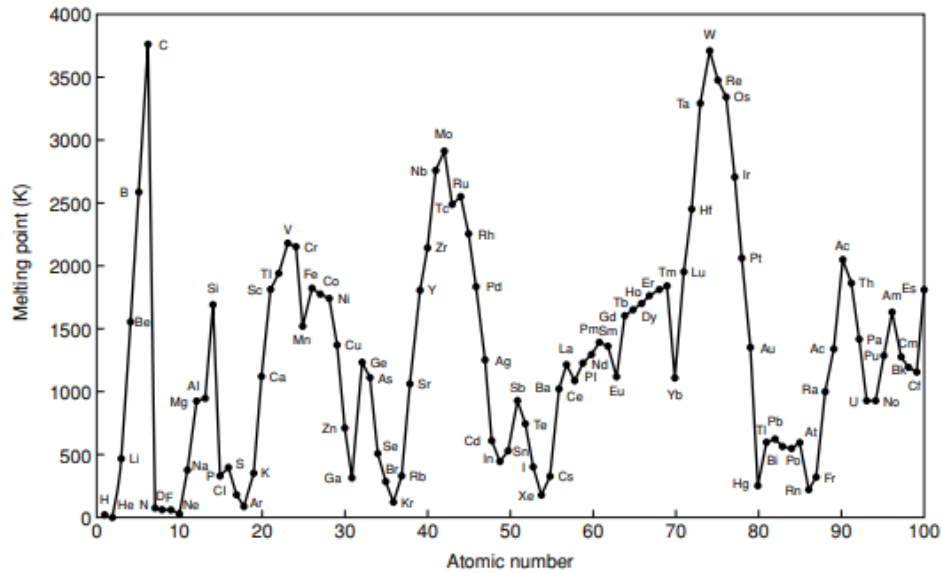


Figura 3. Variación de las temperaturas de fusión de los elementos con el número atómico. [2]

- B) Las temperaturas de fusión de las filas 3d, 4d y 5d incrementan si se desciende en columnas de la 3d a la 4d y a la 5d. Aunque, debido a las características inducidas por enlace gracias al número de electrones, la estructura cristalina también muestra correlación con la posición dentro de la tabla periódica. Para los metales de transición, los metales con estructura FCC quedan hacia la derecha de la tabla, los hexagonal compacta (HCP) queda en el centro y los Cubica Centrada en las Caras (BCC) al lado izquierdo de esta. Como se observa en la Figura 4:

BCC									
IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	← VIIIIB →		IB	IIB	
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
44.956	47.90	50.942	51.996	54.9380	55.847	58.9332	58.71	63.54	65.37
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
88.905	91.22	92.906	95.94	[99]	101.07	102.905	106.4	107.870	112.40
* 57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
138.91	178.49	180.948	183.85	186.2	190.2	192.2	195.09	196.967	200.59
					HCP		FCC		Liquid

Figura 4. Correlación de estructuras cristalinas con los metales de transición por posición en la tabla [2].

Si se comparan metales de transición con otras clases de sistemas cristalinos, como cerámicos u óxidos, hay una propagación de las energías de activación  $\frac{Q_v}{RT_m}$  y la difusividad de fusión  $D_{T_m}$ . Los metales FCC tienen valores muy altos para  $\frac{Q_v}{RT_m}$  y muy bajos  $D_{T_m}$  comparado con los metales BCC y HCP, que esto es lo que se desea para lograr mejores propiedades a altas temperaturas. Por ejemplo, los metales FCC tienen un valor  $\frac{Q_v}{RT_m}$  de 18.4 mientras que los HCP tienen uno de 17.3 y los BCC uno de 17.8. Mientras que un valor de  $D_{T_m} 5 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ , comparado con  $2 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  para HCP y  $10^{-12} - 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  para BCC. Así mismo, hay otras consideraciones que apoyan estas conclusiones, por ejemplo, las transformaciones de BCC->FCC y BCC->HCP en Fe y Ti.

Algunas razones por las que el Ni se usa en estas aleaciones a altas temperaturas:

- Por su estructura cristalina FCC, es dúctil y resistente debido a la alta energía cohesiva que surge del enlace logrado por los electrones externos d. El Ni es estable en la forma FCC desde la temperatura ambiente hasta su fusión, por lo que no hay cambios de fase que causen expansiones o contracciones que pueden ser complicadas para usos en componentes expuestos a altas temperaturas.
- Otros metales de transición que tienen esta estructura cristalina, son por ejemplo, los metales del grupo platino, muy caros y densos, los cuales comparados con el Ni, son menos accesibles.

- Bajas razones de termofluencia activadas térmicamente requieren bajas razones de difusión, como lo sugiere la correlación entre energías de activación para la autodifusión y la termofluencia en metales puros. Las razones de difusión para metales FCC como lo es el níquel son bajas, por lo cual se tiene una estabilidad estructural considerable a altas temperaturas.
- Si se consideran otros elementos pierden la batalla contra el níquel; por ejemplo, metales con estructura HCP como: el Co tiene una densidad aceptable, se usan para altas temperaturas, pero su costo es mayor; el Re y Ru son caros, el Os tiene un óxido venenoso y el Tc es radioactivo. Metales BCC como el Cr son frágiles y tienen una transición dúctil-frágil lo cual significa que la tenacidad disminuye significativamente si se disminuye la temperatura. [2].

### 2.1.2 FASES

A) Fase gamma ( $\gamma$ ): cuenta con estructura FCC, generalmente se forma una fase continua en la cual las demás fases coexisten. Contiene una buena cantidad de elementos como el cobalto, cromo, molibdeno, rutenio y renio, ya que estos prefieren residir en esta fase. [1]. Por lo general, los elementos que estabilizan esta fase tienen radios atómicos muy similares a los del níquel. En la Figura 5, se observa una micrografía de esta fase.

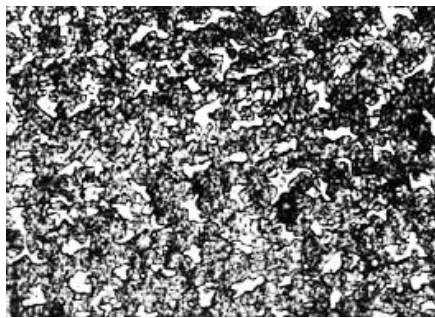


Figura 5. Fase gamma presente en superaleación base níquel.[4].

B) Fase gamma prima ( $\gamma'$ ): Esta forma una fase precipitada que es coherente con la matriz  $\gamma$  y es rica en elementos como aluminio, titanio y tántalo. Es compacta y su estructura cristalina es FCC con orden  $L1_2$  cuya fórmula es



$\text{Ni}_3\text{Al}$  o  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . Esta fase puede ser el principal endurecedor en las superaleaciones base Ni o Ni-Fe. [1]. Es muy importante para resistencia a alta temperatura o resistencia a la termofluencia y dependiendo del porcentaje de disolución al precipitar en la matriz puede tener forma esférica como se ve en la Figura 6, (0-0.2%), en cubo (0.5 a 1%) o en disco cuando es mayor a 1.25%. El tamaño cambia dependiendo de la temperatura y el tiempo de exposición. El contenido en volumen, tamaño y la distribución de esta, son relevantes para las propiedades de la superaleación. [4].

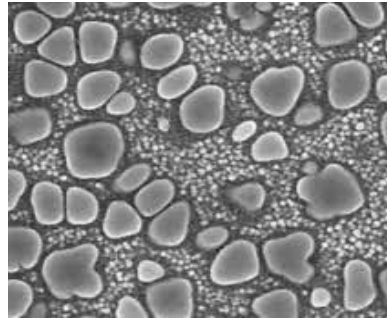


Figura 6. Fase gamma prima ( $\gamma'$ ) precipitada en forma esférica. [4].

C) Fase gamma prima segunda ( $\gamma''$ ): Su estructura cristalina es tetragonal centrada en el cuerpo  $\text{D0}_{22}$ , se encuentra en superaleaciones base hierro-níquel que contienen niobio y su composición es  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ . En esta se tiene una morfología en forma de disco y al igual que la fase anterior, es coherente con la fase gamma y el endurecimiento que se presenta en esta es debido a las deformaciones coherentes entre estas fases. [1]. En la Figura 7, se observa su microestructura:

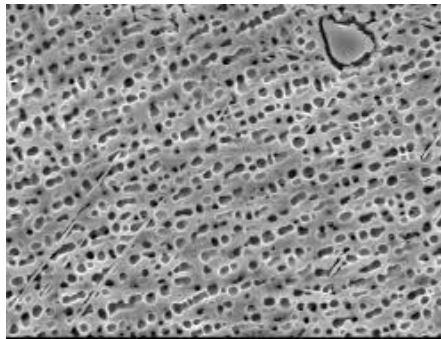


Figura 7. Micrografía de Fase gamma prima segunda  $\gamma''$  [4].

- D) Fase delta ( $\delta$ ): Cuenta con una estructura cristalina ortorrómbica. Es común que aparezca cuando las aleaciones Ni-Fe que se endurecen por la fase  $\gamma'$  ya que esta es su fase más estable termodinámicamente. Una ventaja de esta es que, en fracciones óptimas, es efectiva para limitar el crecimiento del grano y con una morfología adecuada hay posibilidad de que le proporcione resistencia a la fractura por termofluencia en los límites de grano; mientras que una desventaja es que al tener esta fase se suele tener agrietamiento en caliente. [1]. Se forma entre el rango de temperatura de 650-980 °C, debajo de 700°C, la nucleación de  $\delta$  se observa en los límites de grano de  $\gamma$ . En el rango de 700-885 °C se forma  $\delta$  acompañado de un engrosamiento de  $\gamma''$  más allá de la temperatura de 885 °C  $\gamma''$  ya no es estable. [2].
- E) Épsilon ( $\epsilon$ ): Su estructura cristalina HP D0<sub>19</sub>. Los precipitados de esta son tipo A3B, siendo los componentes A, elementos como el Ni, Co o Fe mientras que los B pueden ser Al, Ti, Ta o Nb. [5].
- F) Carburos y Boruros: Depende de la composición química de la superaleación y las condiciones de procesamiento. Algunos de los más importantes son: MC, M<sub>6</sub>C, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> y M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> donde M se refiere a un átomo de metal como el Cr, Mo, Ti, Ta o Hf. En muchas superaleaciones los MC, usualmente ricos en Ti, Ta y/o Hf, precipitan a altas temperaturas desde la fase líquida. Se pueden encontrar en la región interdendrítica sin relación de orientación con la matriz. Hay morfologías reportadas, como lo son globulares y en forma de bloques. Otro carburo suele ser el M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> encontrado en los límites de grano de la fase  $\gamma$ , este se forma a bajas temperaturas cerca de 750°C durante períodos de exposición en servicio, sobre todo en aleaciones ricas en Cr. El rol de los carburos y boruros es mejorar propiedades de termofluencia a altas temperaturas, sobre todo por su ubicación en los límites de grano que da un potente efecto de resistencia a la ruptura por bloquear el deslizamiento de fractura en límites de grano. Por ello se dice que son endurecedores de límites de grano. [2].

G) Fases Laves: suelen presentarse en las superaleaciones hierro-níquel en forma de partículas gruesas intergranulares, pero también intragranulares. Los elementos que propician este precipitado son el niobio y el silicio. Estas fases cuentan con una estructura cristalina del tipo  $AB_2$  donde A puede presentarse como Mo, Ti o Nb y B como Fe, Cr, Mn o Si. [5].

### 2.1.3 ELEMENTOS EN LAS SUPERALEACIONES

En realidad, las superaleaciones comerciales cuentan con más de 10 elementos y cada uno de ellos cumple una función importante; adiciones de cromo y aluminio ayudan a dar resistencia a la oxidación, se forma en la superficie  $Cr_2O_3$  o  $Al_2O_3$ . Por lo general, las superaleaciones cuentan con un porcentaje de cromo que va del 5 al 30%. El molibdeno, tántalo, tungsteno y renio son endurecedores por solución sólida, además el renio también ayuda a retardar la razón de rugosidad del precipitado  $\gamma'$ . El cobalto, ayuda a incrementar el porcentaje del volumen de precipitados que se forma con adiciones de aluminio y titanio ( $\gamma'$ ) y niobio ( $\gamma''$ ). Si se le agregan pequeñas cantidades de hafnio, boro y zirconio se aumentan las propiedades mecánicas de la superaleación base níquel. Los elementos aleantes brindan propiedades benéficas a la superaleación, pero también es cierto que se pueden formar fases indeseables las cuales pueden causar fragilidad al momento de estar funcionando si la composición y el procesamiento no se controlan de la manera adecuada. Por ejemplo, las fases Laves, se suelen formar como discos delgados o agujas y pueden llevar a esfuerzos de ruptura más bajos y pérdida de la ductilidad. [1].

### 2.1.4 GENERALIDADES DE LA WASPALOY

En este trabajo se estudia la superaleación Waspaloy como sustrato para depositar los recubrimientos, por lo tanto, es relevante la información general de este material.

Las características principales de la superaleación Waspaloy según la empresa Haynes son las siguientes:

- Es una superaleación base níquel, con muy buena resistencia a temperaturas de hasta 980 °C.
- Se aplica como un material forjado para fabricación de turbinas de gas y componentes aeroespaciales.
- Puede ser trabajada en frío cuando está en condición de recocido y también puede ser fabricada a temperaturas de 1040°C o mayores.
- Esta superaleación muestra buena resistencia a los ambientes de combustión a temperaturas de hasta 870°C. [6].

La siguiente Tabla 1, muestra la composición nominal en porcentaje en peso de la superaleación Waspaloy.

*Tabla 1. Composición nominal de superaleación Waspaloy. [1].*

Elemento	Composición (%)
Cr	18.00-21.00
Ni	Se balancea
Co	12.00-15.00
Mo	3.50-5.00
Ti	2.75-3.00
Al	1.20-1.60
Fe	<2.00
C	0.02-0.10
B	0.003-0.010
Zr	<0.04

La Waspaloy es un tipo de superaleación forjada base níquel en la que el tratamiento térmico varía dependiendo de la aplicación. Para aplicaciones en donde sean importantes las propiedades de termofluencia y esfuerzo de ruptura, como lo es con los álabes de turbina, el tratamiento térmico consiste en lo siguiente:

1. Tratamiento de solución a 1080°C por 4 horas seguido de enfriamiento al aire.
2. Envejecido a 843 °C por 24 horas seguido de un enfriamiento al aire, y
3. Envejecido a 760°C por 16 horas seguido de un enfriamiento al aire.

En el primer paso, a dicha temperatura arriba de la solubilidad en  $\gamma'$ , se disuelve la mayor cantidad de elementos aleantes y también se promueve el crecimiento granular. En el segundo paso se estabiliza la aleación para su operación a altas temperaturas, forzando los carburos MC a reaccionar con los elementos aleantes de la matriz para formar los carburos  $M_{23}C_6$  en los límites de grano y la fase  $\gamma'$ . En el último paso, se completa la formación de la fase fina  $\gamma'$  la cual es óptima para la termofluencia, esfuerzo de ruptura y propiedades de tracción. [1].

En el caso que se requiera para aplicaciones con tamaños de granos más finos con propiedades de tensión y fatiga mejoradas, como lo son discos de turbina, el tratamiento térmico consiste en lo siguiente:

1. Tratamiento de solución entre 1080 °C por 2 horas seguido de un enfriamiento al aire.
2. Envejecido a 843 °C por 4 horas seguido de un enfriamiento al aire.
3. Envejecido a 760°C por 16 horas seguido de un enfriamiento al aire.

Comparada con el primer tratamiento, el paso 1 es una temperatura menor que la de solubilidad en la fase  $\gamma'$ , por lo que es un tratamiento parcial, pero se obtiene un tamaño de grano más fino y se comienza con el proceso de precipitación de carburos.

En las tablas 2 y 3, se pueden ver las propiedades de tensión y de estabilidad térmica, respectivamente, se puede notar que en la temperatura de 982°C sigue habiendo valores que defienden las propiedades mecánicas, sin embargo, a temperaturas mayores ya no se muestran buenas propiedades mecánicas. [6].

Así mismo, tomando en cuenta la condición del tratamiento térmico y las propiedades mecánicas se nota que con el segundo tratamiento térmico mencionado se logran mejores propiedades mecánicas, pero entre más tiempo se le agregue al tratamiento térmico, como es en este caso 8000h, se logra mejor estabilidad térmica. En las tablas 2 y 3 se considera que las muestras fueron endurecidas por envejecido a 995°C por 2h, luego a 845°C por 4h seguido de 760°C por 16h, en todas ellas seguidas de un enfriamiento normal. Cabe recalcar que 4D se refiere al % de elongación en una probeta cuyo largo es 4 veces su diámetro.

*Tabla 2. Propiedades mecánicas típicas de tensión a diferentes temperaturas. [6].*

Temperatura de prueba		Esfuerzo de cedencia 0.2%		Última resistencia a la tensión		Elongación 4D
°F	°C	ksi	MPa	ksi	MPa	%
Ambiente	Ambiente	130.4	899	189.2	1304	24.5
400	204	118.9*	820*	183.2*	1263*	24.4*
800	427	120.4*	830*	171.6*	1183*	22.6*
1000	538	117.8	812	170.4	1175	22.0
1200	649	113.8	784	164.9	1137	31.9
1400	760	102.4	706	119.2	822	32.8
1500	816	75.0	517	91.9	633	39.7
1600	871	51.8	357	66.2	456	48.0
1700	927	30.5	210	43.1	297	57.7
1800	982	19.2	132	25.2	174	57.8
2000	1093	4.5*	31*	7.4*	51*	135.5*

*Tabla 3. Estabilidad térmica tomando en cuenta el tratamiento de endurecimiento por envejecido. [6].*

Condición	Temperatura de prueba		Esfuerzo de cedencia 0.2%		Última resistencia a la tensión		Elongación 4D
	°F	°C	ksi	MPa	ksi	MPa	%
Recocido en solución	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	64.3	443	128.8.	888	50.1
Endurecida por envejecido	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	129.4	892	189.9	1309	24.9
	1200	-	114	786	166.1	1145	31.8
	1400	-	103.7	715	119.6	825	34.5
	1500	-	75.9	523	92.1	635	40.6
	1600	-	52.6	363	66.9	461	45.7
Solución por envejecido * +1200°F/800h	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	137.8	950	197	1358	21.8
	1200	649	120.7	832	171.3	1181	29.7
Solución por envejecido * +1400°F/800h	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	115.2	794	178.2	1229	19
	1400	760	80.2	553	110.3	760	32.1
Solución por envejecido * +1500°F/800h	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	93.2	643	160.4	1106	22.2
	1500	816	51.1	352	79.9	551	31.3
Solución por envejecido * +1500°F/800h	T <sub>a</sub>	T <sub>a</sub>	66	455	115.7	798	13
	1600	871	30.5	210	49.9	344	29.2

Respecto a la resistencia contra la oxidación, se puede tomar en cuenta, una prueba de oxidación estática con un ambiente de aire, siendo la duración de la prueba de 1008 horas, en números de ciclos de 6, siendo cada ciclo de 168h. Las temperaturas para analizar esta resistencia son: 1600, 1700 y 1800 °F (871, 927 y 982 °C, respectivamente). Siguiendo esta prueba, la pérdida del metal se calcula como:

$$Pérdida\ del\ metal = \frac{A - B}{2} \tag{2}$$

Donde la penetración interna promedio siendo C y la penetración interna máxima siendo D. Los dos parámetros importantes son los siguientes:

$$Metal\ afectado\ promedio = Pérdida\ del\ metal + C \tag{3}$$

$$Metal\ afectado\ máximo = Pérdida\ del\ metal + D \tag{4}$$

Y en la siguiente Tabla 4, se comparan las pérdidas de metal como medida de la resistencia a la oxidación en las aleaciones Haynes 263, 282, Rene 41 y Waspaloy. [6].

Tabla 4. Pérdidas de metal como medida de oxidación en diferentes superaleaciones Haynes.

Aleación	1600°F(871°C)				1700°F(927°C)				1800°F(982°C)			
	Pérdida de metal		Metal afectado promedio		Pérdida de metal		Metal afectado promedio.		Pérdida de metal		Metal afectado promedio	
	Mils	µm	Mils	µm	Mils	µm	Mils	µm	Mils	µm	Mils	µm
263	0.1	3	0.4	10	0.2	5	0.7	18	0.9	23	5	127
282	0.2	5	0.6	15	0.1	3	1.1	28	0.2	5	1.8	46
R-41	0.2	5	0.8	20	0.2	5	1.5	38	0.2	5	2.9	74
Waspaloy	0.3	8	1.4	36	0.3	8	3.4	86	0.7	18	5.0	127

Se puede notar en términos generales que, de acuerdo con la tabla anterior, la aleación más afectada por la oxidación es la Waspaloy.

Respecto a las propiedades físicas de la Waspaloy, se presentan algunas de ellas en la siguiente Tabla 5, como la densidad, rango de temperatura de fusión, la conductividad térmica, el coeficiente de expansión térmico medio y el módulo elástico dinámico, estos últimos 3, variando la temperatura.

*Tabla 5. Propiedades físicas generales de la Waspaloy*

Densidad	8.20 g/cm <sup>3</sup>	
Rango de T de fusión	1330-1360°C	
Propiedades a T específica	T o rango de T.	Valor de la propiedad
Conductividad térmica	200°C	12.6 W/m-°C
	400°C	15.7 W/m-°C
	600°C	19.1 W/m-°C
	700°C	20.9 W/m-°C
	800°C	22.7 W/m-°C
	900°C	24.5 W/m-°C
Coeficiente medio de expansión térmica	20-500°C	13.9 X10 <sup>-6</sup> m/m-°C
	20-600°C	14.3 X10 <sup>-6</sup> m/m-°C
	20-700°C	14.8 X10 <sup>-6</sup> m/m-°C
	20-800°C	15.4 X10 <sup>-6</sup> m/m-°C
	20-900°C	16.4 X10 <sup>-6</sup> m/m-°C
	20-1000°C	17.8 X10 <sup>-6</sup> m/m-°C
Módulo de elasticidad dinámico	20°C	213GPa
	200°C	204GPa
	400°C	192GPa
	600°C	180GPa
	700°C	172GPa
	800°C	164GPa
	900°C	155GPa
	1000°C	146GPa



## 2.2 RECUBRIMIENTOS

Se vio anteriormente la comparación de la resistencia a la oxidación de la Waspaloy con aleaciones como Haynes 282 y R-41, los recubrimientos en las superaleaciones de los componentes del motor son recubiertas usualmente para prevenir precisamente esto, la oxidación del sustrato, ya que con ellos se previene este ataque buscando que funcione el mayor tiempo posible a un grado de confiabilidad máximo. Estos recubrimientos no son inertes, reaccionan con la atmósfera para formar una capa densa de óxido, por ejemplo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cabe destacar, que todos los recubrimientos resistentes a la oxidación van a fallar eventualmente debido a la zona de difusión entre el recubrimiento y el sustrato (llega el momento en que el recubrimiento no protegerá más). A su vez, los recubrimientos deben ser compatibles con el sustrato con la finalidad de prevenir agrietamiento y la ruptura.

A temperaturas por debajo de  $928^\circ\text{C}$ , el cromo en forma de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ofrece protección, mientras que, a temperaturas por encima de este valor, es el aluminio en la forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  el que ofrece la mayor protección. Los recubrimientos de las superaleaciones se dividen en dos principales categorías:

1. Recubrimientos por difusión.
2. Recubrimientos sobrepuestos.

En el primer caso, que son los que se tratarán en este trabajo, la mayoría de estos recubrimientos son aplicados por un proceso de cementado. Por ejemplo, un polvo de aluminio, un activador químico y un llenador inerte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son sellados en un paquete metálico junto a la parte o superaleación. El paquete se calienta en una atmósfera inerte, haciendo que los reactivos formen un vapor que se difunde en la superficie de la parte enriquecida con aluminio. Por lo tanto, el aluminio reacciona con el Ni en la superficie para formar los compuestos intermetálicos  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$  y  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

Los recubrimientos por difusión se clasifican como hacia dentro o hacia afuera. En los hacia dentro, el aluminio en el recubrimiento difunde más rápido hacia dentro que el níquel hacia afuera. Estos recubrimientos se forman a temperaturas de reacción relativamente bajas ( $704$  a  $788^\circ\text{C}$ ), por difusión de aluminio en la fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Esto produce un recubrimiento frágil, con un bajo punto de fusión, por lo que la parte es luego calentada a temperaturas más altas (1037-1093°C), para convertir la fase Ni<sub>3</sub>Al a la fase NiAl refractaria. Para las difusiones hacia afuera, se hace una reacción a temperaturas altas (982-1093 °C) en las que el níquel difunde hacia afuera a través de la capa aluminizada.

Para protección de corrosión a baja temperatura que ocurren en un rango de 899-1049°C, Se puede añadir al paquete Si o Pt para dar más protección. Los recubrimientos modificados por platino en las aleaciones base níquel forman los compuestos intermetálicos PtAl<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> y PtAl para dar protección adicional.

Los recubrimientos químicamente depositados por vapor ofrecen algunas ventajas sobre el proceso de cementado. Dado que el recubrimiento en un vapor es mucho más efectivo al recubrir los fragmentos internos de, por ejemplo, los álabes de turbina. El vapor es bombeado a través de los fragmentos para dar un recubrimiento relativamente uniforme tanto en las superficies internas como externas. [1]

### 2.2.1 Técnica de aluminizado

El proceso de aluminizado fue inventado en 1911, patentado por Van Aller y después apareció en un artículo del Laboratorio de Investigación de GE. [7]. Este es el proceso de desarrollo de recubrimientos más usado. Las álabes y hélices en las zonas calientes de turbinas de gas se han recubierto para mejorar la resistencia a la corrosión a altas temperaturas.

El proceso que en ese tiempo se inventó, consistía en piezas de cobre o acero recubiertas en una mezcla de polvos de aluminio, cloruro de amonio y un llenador inerte. Se calentaba este ensamble a 450°C por 2 horas. El llenador inerte solía ser grafito. Después de la remoción del polvo, las piezas se calentaban en un rango de 700 a 800°C.

Luego Gilson patentó el uso de la mezcla consistiendo en aluminio, un cloruro y un óxido de aluminio para recubrir metales, específicamente cobre y acero, para volverlos “inoxidables”. La mayoría de los recubrimientos se manufacturan con el proceso de aluminizado, calentando las partes en contacto con la mezcla de polvos del aluminio

o una aleación de aluminio, un agente de transferencia químico (usualmente un cloruro o sal fluoruro) y un diluyente inerte como lo es la alúmina. [7].

Los recubrimientos de aluminio por difusión o aluminizados, son comúnmente preparados usando la técnica de cementado que es una variedad del método Deposición Química de Vapor (CVD en inglés). El proceso de recubrimiento ocurre en una cama conteniendo una aleación maestra (AM) que sirve de fuente para el elemento formador del recubrimiento (EFR). La composición de fase de la capa de difusión obtenida depende de la actividad del EFR durante el proceso de aluminizado. Uno de los métodos para controlar la actividad es la variación de la composición de la AM, en este método la AM necesaria para la concentración EFR se prepara usando el aluminizado. Entonces, el aluminizado se usa dos veces en el proceso, uno para la preparación de la AM y otra para el recubrimiento. [8].

En el proceso de cementado, los componentes a recubrir son inmersos en una mezcla de polvos dentro de un crisol sellado o semisellado, el cual es después calentado en una atmósfera protegida hasta que el recubrimiento con el suficiente espesor se forma. El paquete consiste en:

1. La fuente del elemento de recubrimiento.
2. Un activador (NaF, NaCl o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).
3. Un material de relleno inerte, por lo común alúmina, este previene que la fuente se sinterice.

Los procesos de aluminizado incluyen cromizado y siliconizado pero el más importante para la industria de la turbina de gas, es el aluminizado. Por ejemplo, la mayoría de las álabes de turbina son aluminizadas para mejorar su resistencia a la oxidación a altas temperaturas antes de la deposición de un recubrimiento de barrera térmica. En este caso, la fuente puede ser aluminio o una aleación de aluminio dependiendo de la actividad de aluminio requerida, siendo la diferencia entre la actividad del Al y la superficie del sustrato la fuerza que dirige la deposición del recubrimiento. El activador reacciona con la fuente de Al para formar haluros de Al que son transportados a la superficie del sustrato en donde son depositados, dejándolos reaccionar con la aleación y así liberar Al. [2].

En la Figura 8, se puede observar un procedimiento de aluminizado a nivel comercial, visto desde un punto de vista de manufactura.

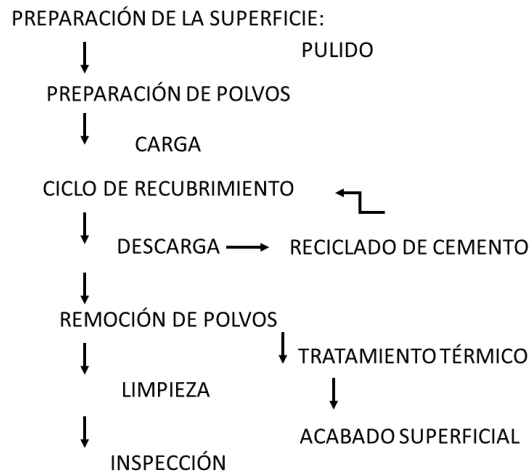


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso de aluminizado [7].

Dependiendo de la actividad del Al en la fuente, se pueden presentar dos tipos de microestructuras en el recubrimiento. Cuando la actividad es muy alta una capa externa frágil de  $\delta - Ni_2Al_3$  se forma en la superficie del sustrato; el Al es la especie principal de difusión y el recubrimiento crece hacia adentro. El coeficiente de difusión del Al en  $\delta$  es tal que el proceso puede ser llevado a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo  $870^\circ\text{C}$ , aquí aplicaría el término “baja temperatura, alta actividad”. Se puede aplicar luego un tratamiento térmico de  $1100^\circ\text{C}$  por 1h para promover la difusión de Al hacia adentro y Ni hacia afuera, formándose así una capa de  $\beta - NiAl$  en el sustrato  $\gamma/\gamma'$  con la zona de interdifusión, formándose entre las dos: [2]. Esto se observa en la Figura 9.

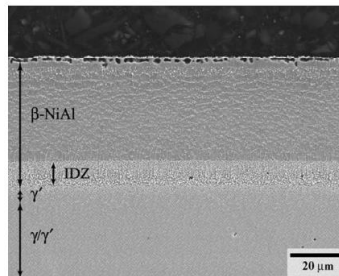


Figura 9. Microestructura de sección transversal de superaleación CMSX-10 con aluminizado por cementado baja temperatura alta actividad y tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  por 1h y envejecido a  $875^\circ\text{C}$  por 16h. [2].

En la Figura 10, se ve la concentración superficial en la superaleación CMSX-10, en la parte de arriba después del aluminizado a 870°C y en la parte de abajo después del tratamiento térmico a 1100°C por 20h y envejecido a 875°C por 16h, que es cuando se logra la fase beta.

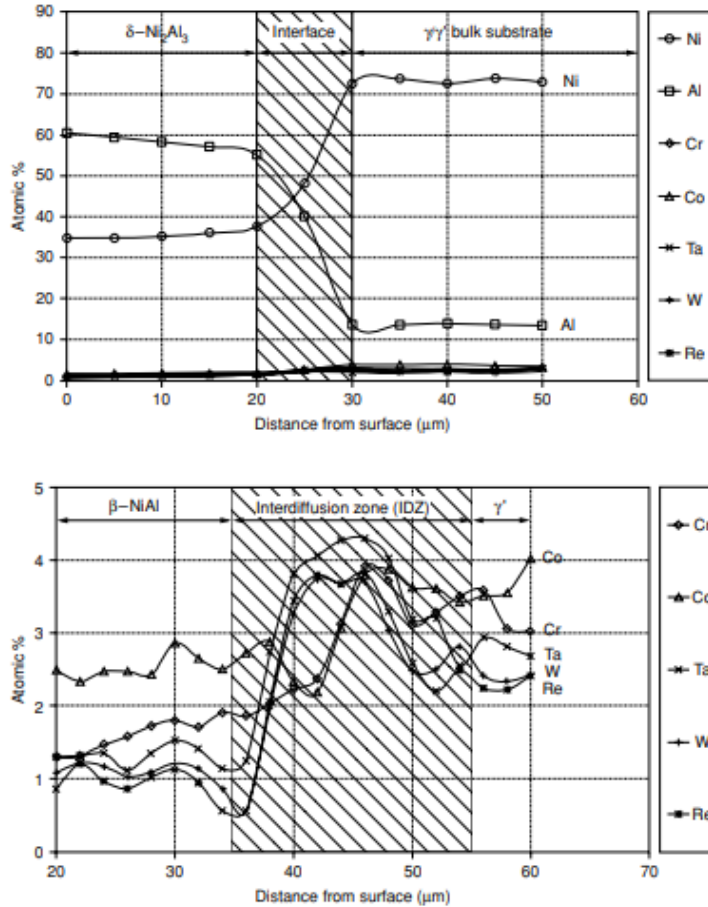


Figura 10. Concentración en superficie CMSX-10 luego de proceso de aluminizado y después de tratamiento térmico y envejecidos aplicados. [2].

Mientras, para el caso que se utilice un paquete de baja actividad, se forma una capa externa  $\beta$  - NiAl inmediatamente durante el aluminizado, principalmente por una difusión hacia afuera del Ni, en este caso se requiere una alta temperatura de 1100°C para promover las razones de difusión, a este se le conoce como “alta temperatura, baja actividad”. Una desventaja del proceso del aluminizado es que solo puede utilizarse efectivamente para recubrir las superficies que están en contacto directo con el paquete, entonces, de manera comercial para recubrir superficies internas de álabes, por ejemplo, es complicado que se haga por este método.[2].

Ventajas de los procesos de aluminizado:

1. Son fáciles de reproducir, si se utilizan los mismos parámetros de control (temperatura, tiempo, composición del paquete) se puede producir el mismo recubrimiento en dicho sustrato.
2. Dado que no es un proceso de campo visual, la superficie externa de un componente de forma compleja puede ser recubierto de manera uniforme. También pueden recubrirse huecos u hoyos, llenándolos con los polvos reactivos o usando procesos con transporte de gas reactivo mejorado.
3. Estos procesos son de muy bajo costo, cientos de partes se pueden recubrir a la vez y sus costos e inversión son bajos comparados con otros procesos de deposición física. [1].

Hay que considerar que este proceso de aluminizado tiene algunas limitaciones y en su mayoría es limitado por la parte de difusión sólida:

1. Dado que son activados térmicamente, el fenómeno debe ocurrir a una temperatura suficientemente alta lo cual puede alterar la microestructura y las propiedades mecánicas del sustrato.
2. El espesor de los recubrimientos por difusión se incrementa tan rápido como la raíz cuadrada de la duración del proceso, lo cual significa que solo espesores limitados se pueden lograr en la práctica (en rangos de 50 a 100  $\mu\text{m}$  para duraciones menores a 20 horas). La velocidad de formación se puede aumentar con la temperatura, pero solo en un rango limitado ya que a muy alta temperatura puede formarse una fase líquida en la superficie del sustrato, disminución local del cemento y el proceso se convierte en uno controlado por difusión.
3. La formación del recubrimiento por difusión afecta una zona de la subsuperficie, esta zona tiene menor resistencia mecánica y se considera que no soporta cargas lo cual es importante para el diseño mecánico.
4. La transformación de la zona de subsuperficie, en la fase  $\beta - NiAl$  puede acompañarse de una disminución de volumen.

5. Después del aluminizado, la orientación de los carburos cambia en la zona interna y algunos de ellos se fracturan. Si esta contracción no se acomoda, el flujo de vacancias se condensa como poros grandes en la zona interna.
6. La más severa de las limitaciones, es la falta de flexibilidad en la composición de los recubrimientos. En la mayoría solo un elemento es transferido del paquete al sustrato. Pero la composición del recubrimiento y su comportamiento a alta temperatura puede ser influenciado por la química del sustrato, esto se ve en los recubrimientos hacia dentro (alta actividad) ya que todos los elementos del sustrato permanecen cerca de la superficie externa del recubrimiento. Aunque también los de baja actividad pueden ser afectados por la química del sustrato. Solo una capa de Al frágil puede formarse, hay posibilidad de formar fases más dúctiles. [9].

En la Figura 11, se puede ver más a detalle cómo funciona el proceso de difusión de un recubrimiento en una superaleación base Ni, en la parte izquierda está la sección transversal de la muestra recubierta vista con un MEB y a la derecha un diagrama que explica la difusión: en la parte superior o superficie inicial están los elementos aleantes en solución sólida o como precipitados y conforme se aumenta la temperatura el Al inicia la difusión hacia abajo y el Ni hacia arriba formando la fase  $\beta - NiAl$ .

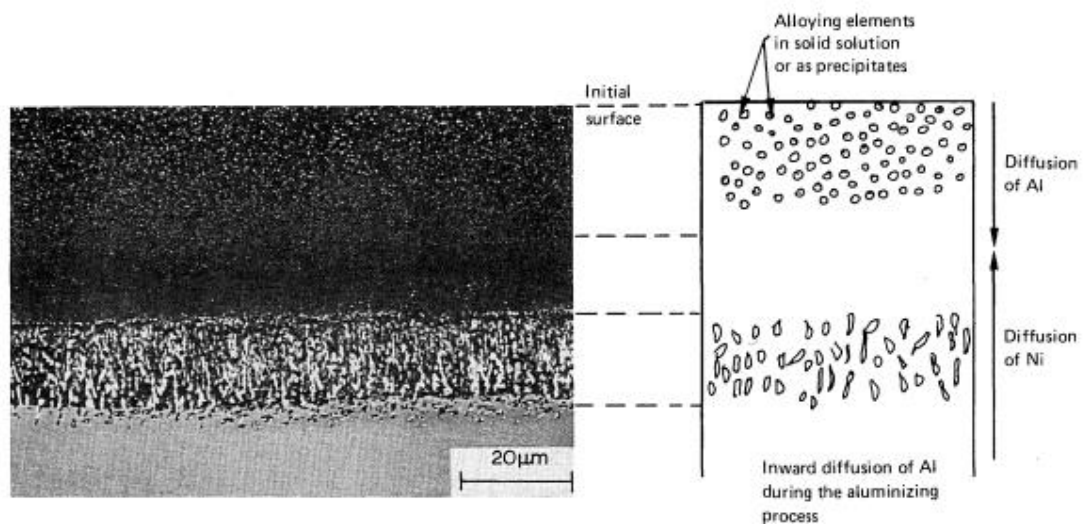


Figura 11. Proceso de difusión en aluminizado. [9].

### 2.2.2 Análisis de recubrimientos de Al y sus propiedades

Se han creado varios tipos de recubrimientos aluminizados para proveer de resistencia a la oxidación y corrosión a las superaleaciones y uno de ellos es el aluminizado por difusión  $\beta$ -NiAl, cuya capacidad depende de su habilidad para formar una capa adherente de alúmina. [10]. A pesar de que las superaleaciones base Ni ya cuentan con excelentes propiedades de termofluencia y resistencia mecánica, para aplicaciones que requieren de altos desempeños a altas temperaturas se requieren materiales que ofrezcan mejores resistencias a la oxidación y corrosión. [11].

Wang, Y y *col.* (2014) han fabricado recubrimientos de Al dopados con Hf en una superaleación base Ni, similar a la Waspaloy, la Inconel-718. En este caso el recubrimiento  $\beta$ -NiAl lo logró mediante un proceso industrial de fase de vapor, el cual se puede observar en la Figura 12, en el inciso a) la morfología con granos formados como poliedros, mientras que la composición lograda en la superficie con EDS fue de 48.6Ni-34.8Al-5.3Cr-11.2Fe (wt. %) lo que indica que es una fase rica en  $\beta$ -NiAl. En este caso, de acuerdo con el inciso b) la sección transversal de este recubrimiento indica que el recubrimiento logrado es de 62  $\mu\text{m}$  de grosor y compuesto por dos capas: una externa  $\beta$ -NiAl y una de interdifusión. [12].

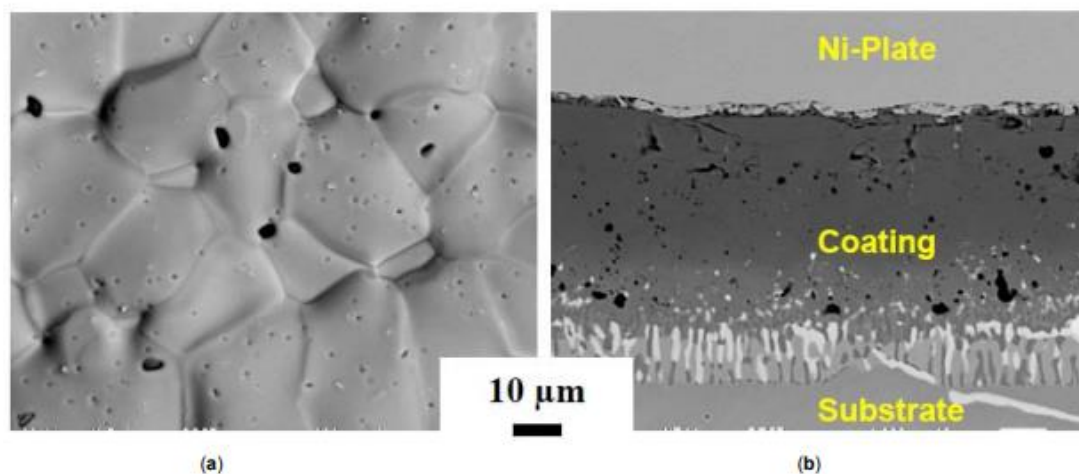


Figura 12. Imágenes MEB de recubrimiento NiAl, a) morfología en la superficie, b) sección transversal. [12].

Se ha demostrado que pequeñas cantidades de elementos reactivos como el Hf, Zr, Y, Ce, entre otros, tienen efectos que mejoran el comportamiento a la oxidación.



Entre los efectos de mejora de estos elementos, es que aumentan la adhesión de capas de alúmina y una reducción en el crecimiento en la tasa de crecimiento de la capa de óxido, dopar a los recubrimientos  $\beta$ -NiAl reduce en un factor de 10 la razón parabólica de oxidación. [13].

De acuerdo con Wang. Y y *col.* (2014), en la fabricación de su recubrimiento  $\beta$ -NiAl dopado con Hf, en la superaleación Inconel-718, obtenido mediante el proceso industrial en fase de vapor, se presentaron granos con forma poliédrica con tamaños variados de 10 a 20  $\mu\text{m}$  con una composición de 45.2Ni-32.0Al-7.5Cr-15.3Fe lo que indica presencia de la fase  $\beta$ -NiAl. Se puede notar en la Figura 13, en el inciso a) la morfología en la superficie, el Hf se encuentra en los límites de grano, por eso el tono brillante blanco. Mientras que en el b) se ve la sección transversal, logrando un recubrimiento de 58  $\mu\text{m}$  con la presencia de precipitados brillantes ricos en Hf cerca de la superficie y entre la capa  $\beta$ -NiAl y la zona de interdifusión. [12].

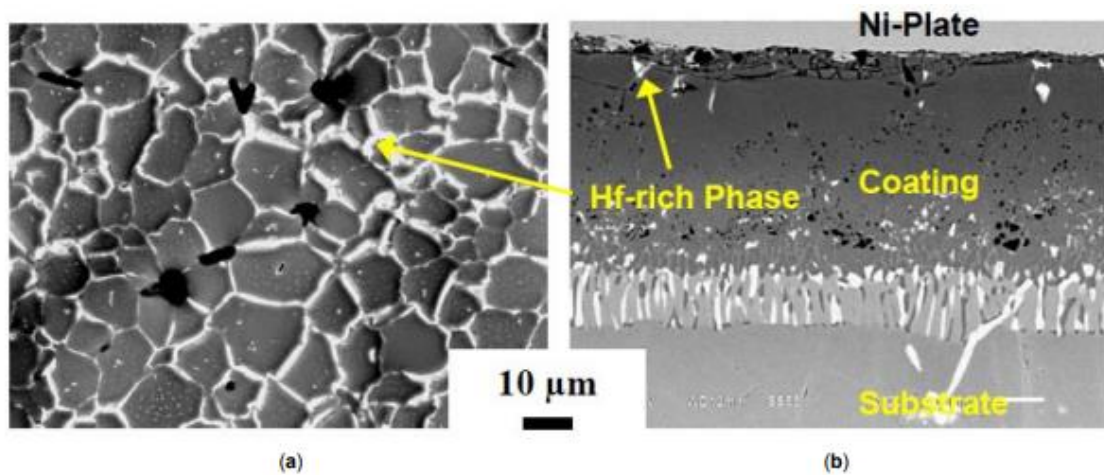


Figura 13. Imágenes MEB de recubrimiento Hf-NiAl, a) morfología en la superficie, b) sección transversal. [12]

En este estudio, también se analizaron inclusiones de Pt, ya que Bungardt K. y *col.* (1974) han demostrado que la modificación en los recubrimientos de aluminizado por Pt mejora la resistencia a la oxidación a alta temperatura. En donde, por aluminizado se recubre la superaleación e independientemente del contenido de Al se logra una bi-fase  $\xi$  y  $\beta$  en la cubierta externa y una beta en la intermedia. Si se añade poco aluminio a los polvos, la bi-fase se transforma en la mono-fase  $\beta$ , la cual es deseada. [14].

En las siguientes gráficas presentadas en la Figura 14, se puede ver el tiempo de vida del recubrimiento a los ciclos de oxidación dependiendo del recubrimiento fabricado, se observa que el azul (NiAl) y rojo (Hf-NiAl) cuentan con buenos tiempos de vida, en la parte izquierda (a)) se toma en cuenta el tiempo crudo o solo horas y en la derecha (b)) un ajuste tomando en cuenta el espesor del recubrimiento horas por recubrimiento, por lo tanto los NiAl y Hf-NiAl pueden ser mejorados aún más con inclusiones de Pt, ya sea solo Pt (barra rosa) o Pt y Hf el cual ofrece todavía más resistencia a la oxidación (barra celeste). [12].

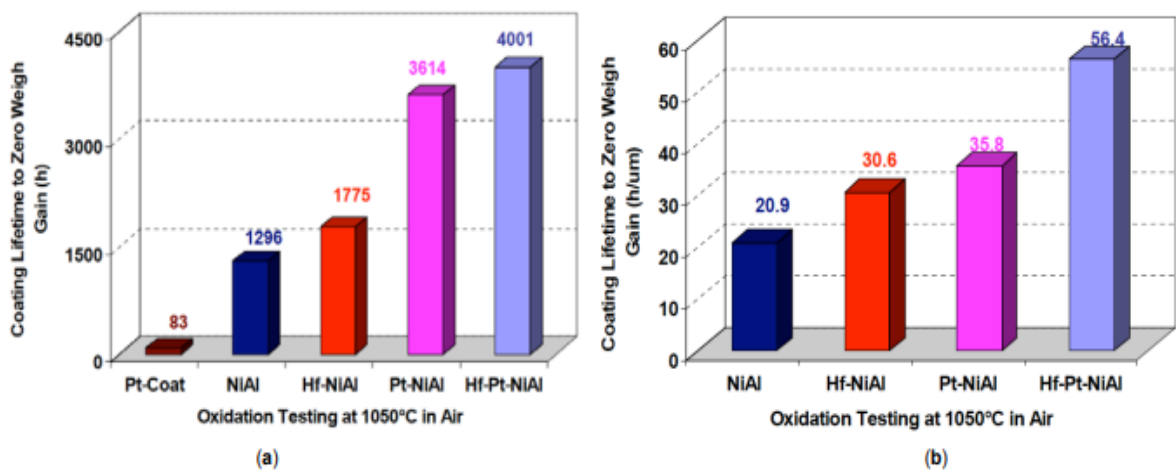


Figura 14. Tiempo de vida del recubrimiento a 1050°C. a) Tiempo normal y b) tiempo normalizado por espesor.

Cabe destacar que se han realizado aluminizados  $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al}$  por la técnica CVD para uso comercial, pero su desempeño se limita por la irregularidad de la superficie asociada con esfuerzos térmicos y cambios de fase. [13] Así mismo, se han aplicado recubrimientos de una sola fase  $\beta(\text{Ni,Pt})\text{Al}$  en componentes de motor porque los recubrimientos bi-fase tienen limitaciones como: sensibilidad a la fatiga termomecánica, presencia de fases metaestables en sus ensamblajes o espesores, además de que son duros y por lo tanto frágiles.[14].

Estos análisis se hacen con la aleación Inconel-718 como ya se mencionó, sin embargo, Wang Y. & Sayre G. (2008) han comprobado en la superaleación Waspaloy

que con mayores cantidades de Al se forma la fase  $\xi$ , aunado a tratamientos térmicos se puede formar la fase beta. [15].

También se pueden depositar bajas cantidades de Hf (metal de reacción) en aluminizados modificados con o sin Pt en la superaleación Waspaloy, aumentando así, la adherencia del recubrimiento, así como la resistencia a la oxidación a alta temperatura. [16].

En el caso de la deposición de Hf-NiAl en Waspaloy se logran granos poliédricos con partículas brillantes de Hf en los límites de grano como se ve en la Figura 15. En cuanto a la sección transversal, como se observa en la Figura 16, se logra un recubrimiento de  $47\mu\text{m}$  de espesor, con presencia de la fase  $\beta$ -NiAl en la superficie de los granos ya que su composición es  $32.4\text{Al}-2.3\text{Cr}-0.9\text{Fe}-5.8\text{Co}-58.5\text{Ni}$ . En cuanto a la capa de interdifusión, esta cuenta con partículas ricas en Mo dentro de la fase  $\beta$ -NiAl sin la presencia de partículas ricas en Hf.

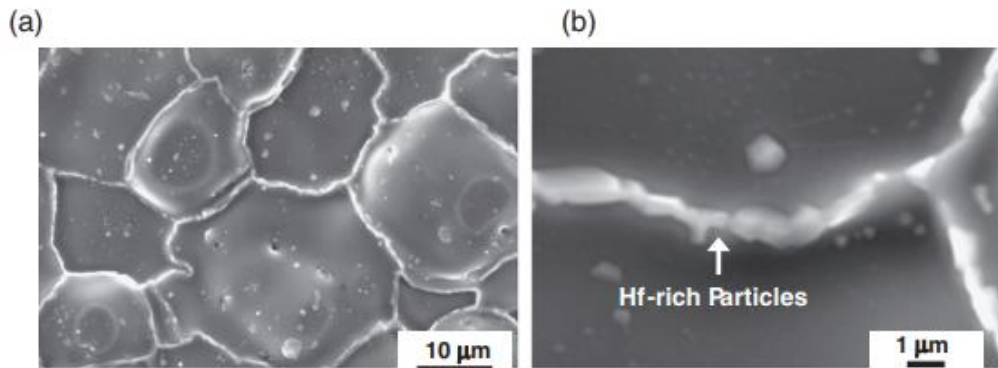


Figura 15. Morfología en superficie, de recubrimiento  $\beta$ -NiAl con Hf, obtenido con MEB. [16].

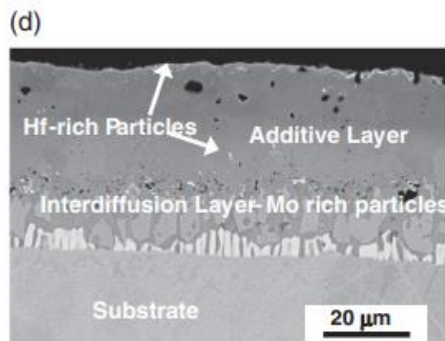


Figura 16. Sección transversal de recubrimiento  $\beta$ -NiAl con Hf, obtenido con MEB. [16].

## **CAPÍTULO 3**

### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En este capítulo se detalla sobre el procedimiento experimental que se realizó para llevar a cabo este trabajo, desde la obtención del material hasta los métodos de caracterización utilizados los cuales son la microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos-X (DRX). Asimismo, se presenta un diagrama general del procedimiento y conforme se avanza en este capítulo se explica a detalle cada uno de los pasos de este diagrama, se agregan imágenes o material de apoyo con la finalidad de un entendimiento más amplio del mismo.

En la Figura 17, se presenta el diagrama esquemático que incluye, de manera general, la metodología experimental utilizada para realizar este trabajo:

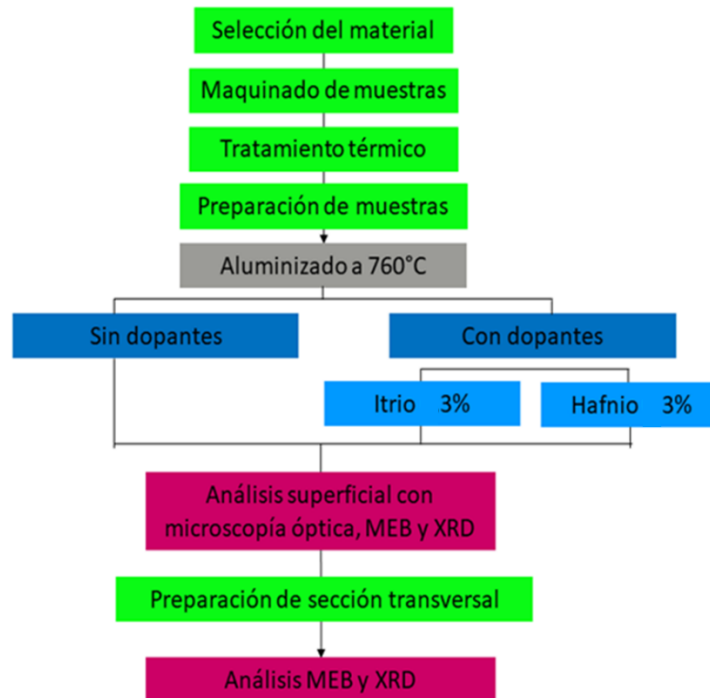


Figura 17. Diagrama de metodología experimental en general.

### 3.1 Selección del material

Para la selección del material de estudio, se diseñó un procedimiento de toma de decisión que consideraba como parámetros principales: 1) el perfil del material disponible, posible aplicación y viabilidad con la realidad. De este proceso de selección, el primer paso que se evaluó fue el de la viabilidad. Desde que se inició con la búsqueda de la literatura se propuso como meta principal la de desarrollar recubrimientos que mejoraran las propiedades de degradación a alta temperatura de las aleaciones base níquel.



Figura 18. Procedimiento de análisis y selección del material.

Luego de tomar en cuenta las características de las aplicaciones del material en el paso 2, así como las propiedades específicas requeridas para dichas aplicaciones, se evaluó cuidadosamente cada propiedad en las superaleaciones y dado que, con la aleación Waspaloy no se han reportado procesos de aluminizado se decidió trabajar con este material. La aleación Waspaloy cuenta con propiedades mecánicas aceptables a alta temperatura hasta los 980°C.

Cabe destacar, que no todos los puntos del paso 3 se cumplen. La resistencia a la oxidación superior a los materiales usados en la actualidad en servicio no se logra solo con la utilización de la Waspaloy, de hecho en la actualidad, existen superaleaciones que tienen mejor resistencia a la oxidación, pero esto se podría lograr luego de la fabricación de los recubrimientos por medio de aluminizado en dicha superaleación. La decisión del recubrimiento óptimo para este estudio se tomó luego de analizar los resultados publicados en diversos trabajos [2, 9, 14-16], sabiendo que los recubrimientos de aluminizado, mejoran considerablemente la resistencia a la oxidación a altas temperaturas, así como que dopar estos recubrimientos con metales de reacción como itrio y hafnio, mejorarían la calidad del recubrimiento en cuanto a propiedades de adhesión, lo cual hace que sea más útil a largo plazo y más cercano a aplicarlo como material utilizado en servicio.

### 3.2 Maquinado de las muestras

Con la finalidad de crecer los recubrimientos y analizar la interacción que existía entre los fenómenos de oxidación de ellos y la aleación Waspaloy, se maquinaron muestras directamente de un material obtenido en condiciones de forja el cual se muestra en la Figura 19.



Figura 19. Disco de donde se obtuvieron los prismas rectangulares de Waspaloy.

De este cilindro, se obtuvieron muestras de 10 x 10 mm por medio de la técnica de corte por electroerosión. Posteriormente, para obtener las muestras para los ensayos se utilizó una cortadora marca Struers Secotom 15 equipada con disco de alúmina con la finalidad de obtener secciones con un espesor de 3mm. El diagrama esquemático de la geometría de las muestras para los ensayos se muestra en la Figura 20.

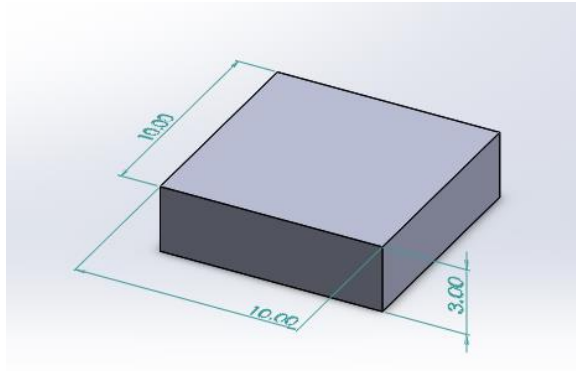


Figura 20. Diseño de muestra a utilizar en la experimentación, prisma cuadrangular de 10x10x3mm.

### 3.3 Tratamiento térmico de las muestras

Como ya se mencionó, no se conocía con exactitud el historial térmico y microestructural de la aleación, por lo que, se decidió aplicar la ruta de tratamiento térmico adecuada a las condiciones de operación real.

Como el objetivo a largo plazo es utilizar dichos recubrimientos para aplicaciones con tamaños de granos más finos para propiedades de tensión y fatiga mejoradas, como lo son discos de turbina, el tratamiento térmico utilizado consistió en la siguiente ruta:

1. Tratamiento de solubilizado a 1080 °C por 2 horas seguido de un enfriamiento con aire por convección natural.
2. Envejecido a 843 °C por 4 horas seguido de un enfriamiento con aire por convección natural.
3. Envejecido a 760°C por 16 horas seguido de un enfriamiento con aire por convección natural. [6].

### 3.4 Preparación de las muestras para el aluminizado

En cuanto a la preparación metalográfica, con el objetivo de aplicar el recubrimiento de aluminio, las muestras se desbastaron con lijas de carburo de silicio SiC de diferentes grados desde grado 120, hasta grado 800 en máquinas de pulido Struers LabPol 1 como la que se observa en la Figura 21.





Figura 21. Máquina para desbastar y pulir, para preparar muestras.

### 3.5 Elaboración de recubrimientos

En esta sección se detalla el procedimiento realizado para la fabricación de los recubrimientos aluminizados. En la siguiente Figura, 22 se observan los principales materiales utilizados para la fabricación de los aluminizados.

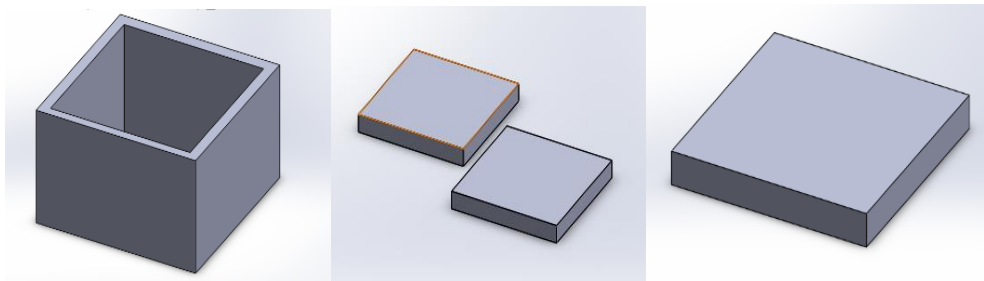


Figura 22. Diseño de crisoles de acero inoxidable, tapas de titanio y tapa del crisol de acero inoxidable, en ese orden de izquierda a derecha.

Con respecto a la preparación de la mezcla reactiva, en el proceso de empaquetamiento para aluminizado se necesita polvo del material principal a depositar, una sal activadora y un polvo complementario inerte. Para esta investigación se utilizaron aluminio (Al), cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Al}$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Los porcentajes seleccionados son 3 % en peso de Al y 5% en peso de cloruro de amonio, y el resto el balance de alúmina, el cual fue 92% en peso. Es importante mencionar, que cuando se añaden los elementos dopantes, el porcentaje de alúmina disminuirá en la proporción de los dopantes.

En la siguiente Tabla 6, se muestran los porcentajes para los tres escenarios que se estudiaron, los cuales son sin dopantes o con 3% de hafnio o itrio. [5].

*Tabla 6. Composición de mezcla de polvos para procedimiento de aluminizado.*

Sin dopantes (NiAl)		Dopada de hafnio (NiAl-Hf)		Dopada de itrio (NiAl-Y)	
Polvo	Base de 10 g	Polvo	Base de 10 g	Polvo	Base de 10 g
Aluminio	0.3g	Aluminio	0.3g	Aluminio	0.3g
Cloruro de amonio	0.5g	Cloruro de amonio	0.5g	Cloruro de amonio	0.5g
Alúmina	9.2g	Alúmina	9.17g	Alúmina	9.17g
No aplica	No aplica	Hafnio	0.03g	Itrio	0.03g

Cabe destacar que todas las granulometrías para los polvos son de 325 de malla, a excepción del Ytrio que es de 40. En cuanto a la calidad, todas están por encima del 99.5% de pureza a excepción de la alúmina con un 94%. Durante la investigación se siguieron algunos cuidados para la creación de los recubrimientos en la Figura 23, se puede ver el procedimiento que se siguió para fabricar los aluminizados. El primer paso es programar la mufla a la temperatura deseada que en este caso es 760°C, esto se hace dejándola estabilizarse durante 1 hora y finalmente se verifica con un termopar si la temperatura indicada en la pantalla llegó al valor deseado. Mientras la mufla se programa, se preparan los polvos de acuerdo con los casos de estudios expuestos en la Tabla 6, y se comprueba el peso con una balanza de precisión 0.1 mg, se usa un porta muestras para esto y se colocan todos los polvos en un crisol de porcelana. Teniendo esta mezcla, se preparan los crisoles de acero inoxidable para depositar los polvos, para esto, se debe colocar una placa de titanio en la parte inferior del crisol, luego se coloca la mezcla de polvos, seguido de la muestra pulida (con pinzas) y más mezcla de polvos para que esta rodee completamente la muestra, se comprimen los polvos para evitar que se quede aire atrapado dentro y se coloca la tapa de titanio arriba de los polvos, para finalmente sellar el crisol con una tapa de acero inoxidable y alambre de níquel rodeándolo. Teniendo el crisol de acero inoxidable preparado con los polvos y muestra dentro, se introduce a la mufla a los tiempos de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3h, respectivamente, y una vez logrado dicho tiempo se deja enfriar por 30 minutos,

se extrae la muestra se coloca en un vaso acetona y se limpia en ultrasonido. Los polvos se podrían reciclar para otro análisis, pero no se recomienda si se buscan mejores resultados .

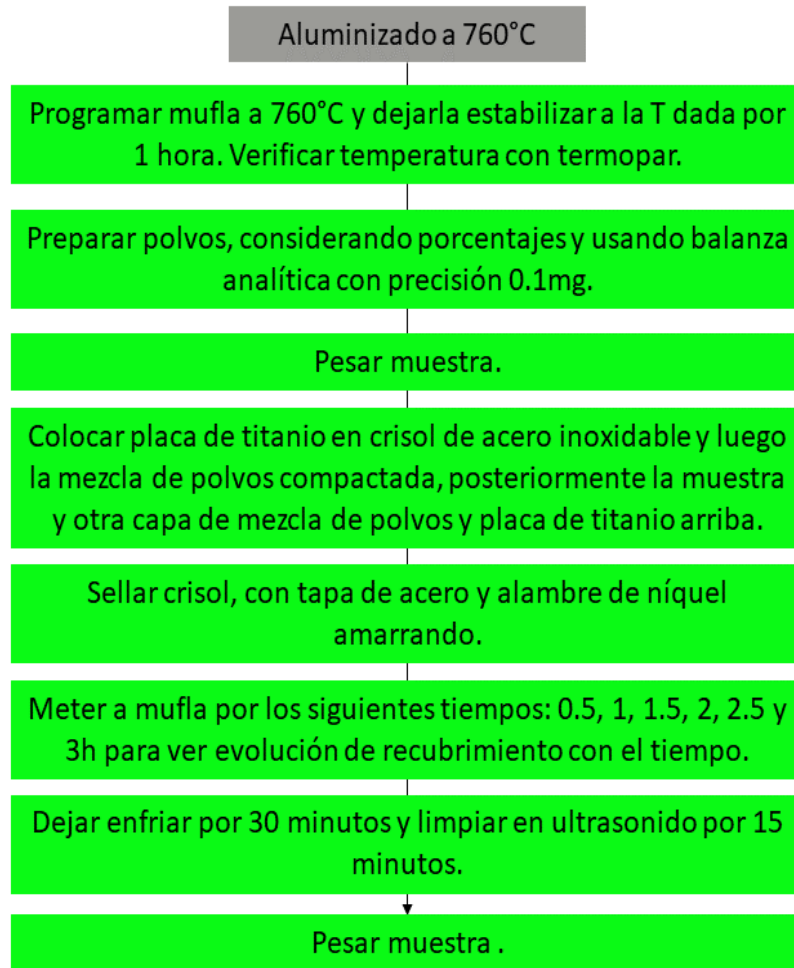


Figura 23. Proceso de aluminizado seguido.[5].

### 3.6 Caracterización de los recubrimientos mediante MO, MEB y DRX

Este análisis es muy importante, puesto que con ello se determina si realmente se formó o no el recubrimiento de Al, con o sin sus dopantes.

### 3.6.1. Caracterización de los recubrimientos mediante Microscopía óptica

La primera es la microscopía óptica y para entender qué es lo que se espera observar en la superaleación base níquel, en la Figura 24 se representan algunas de las fases más importantes de la misma.

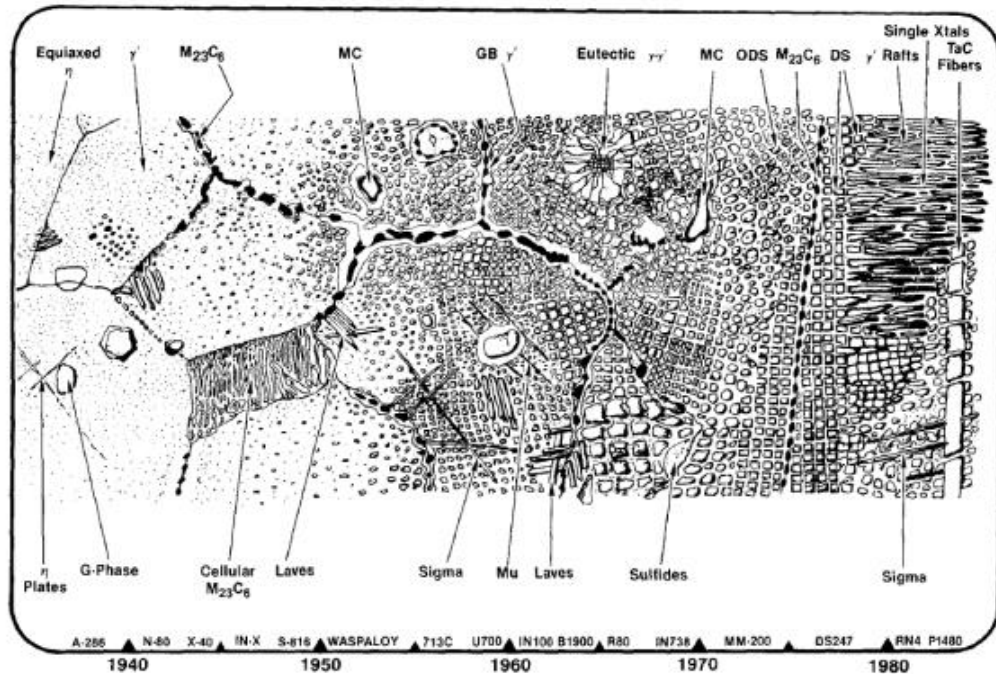


Figura 24. Micrografía de fases presentes en superaleaciones base níquel.[5].

Se debe tener en cuenta que, si el proceso es exitoso, el recubrimiento de aluminio deberá cubrir la superficie de la aleación, por lo tanto, ya no se deberían ver los límites de grano. Además, considerando que el color del aluminio que es cercano al plateado y no colores marrones o negruzcos, significaría formación de óxidos en la superficie de acuerdo con lo que reporta Mejía [5]. Con esta técnica se puede saber si se recubrió propiamente la superaleación, si se puede notar aluminio en ella, así como la formación de algunos óxidos.

El microscopio que se utilizó es el que se observa en Figura 25, el cual es un Microscopio óptico OLYMPUS BX51M con una lente interna de 10x, que incluye lentes con magnificaciones que van desde el 5x hasta el 100x, mientras que la observación se puede efectuar en campo claro, oscuro o polarizado.

A su vez, este microscopio cuenta con software para obtener y procesar las imágenes de manera cualitativa y cuantitativamente.



*Figura 25. Microscopio óptico (OLYMPUS BX51M)*

En este estudio, se hizo uso del campo claro normal sin ningún efecto y se realizó después de preparar las muestras metalográficas. Con esto se puede saber la morfología de la superficie, si se formaron óxidos o precipitados, pero no se asegura que se haya formado la fase deseada, por lo que, se requiere analizar con DRX y el MEB.

### *3.6.2. Caracterización de los recubrimientos por medio de difracción de rayos-X (DRX)*

Después de la reacción en el horno mufla, las muestras fueron retiradas de las cajas de reacción y limpiadas con acetona en un baño de ultrasonido para después ser analizadas utilizando difracción de rayos-X con la finalidad de determinar qué compuestos se formaron durante la reacción y con esto determinar si el proceso de aluminizado fue correcto. Para este análisis se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance con lámpara de cobalto el cual se muestra en la Figura 26. Los análisis fueron desarrollados operando el equipo a 40 kV y 30 mA a lo largo de una distancia  $2\theta$  comprendida entre 20 y 100°, a una velocidad de 0.02 °/minuto y con rotación angular de 10 revoluciones/minuto, con la finalidad de obtener el mejor análisis.

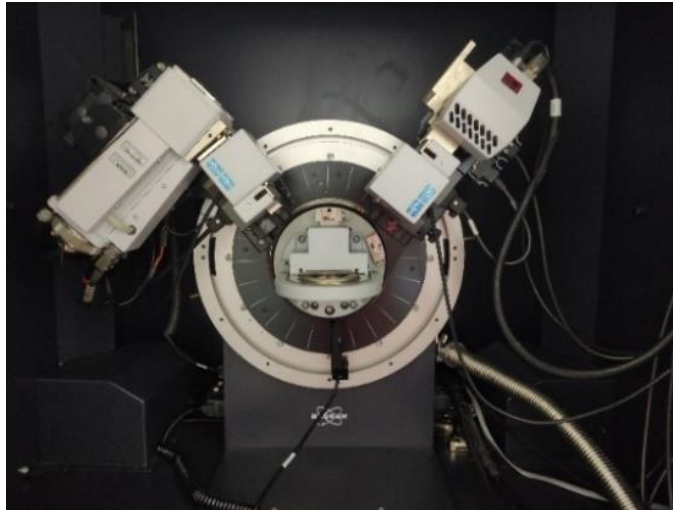


Figura 26. Difractómetro de rayos X marca Bruker

Al término de cada prueba, los espectros obtenidos de los compuestos presentes en las muestras fueron determinadas utilizando el software comercial Match y las bases de datos del Centro Internacional de datos de difracción (ICDD por sus siglas en inglés).

Como consideraciones adicionales de requisitos para usar dicho difractómetro, siempre debe estar el aire acondicionado encendido, la muestra debe quedar perpendicular al haz incidente para que los rayos lleguen a ella de manera apropiada y esto se logra con un porta muestras y plastilina.

### *3.6.3. Caracterización de los recubrimientos por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB)*

Después de los procesos de aluminizado, tanto las superficies como secciones transversales de las muestras fueron analizadas utilizando el microscopio electrónico de barrido. Para este análisis, se utilizó un microscopio marca Tescan Modelo Vega 3 SBH, el cual se muestra en la Figura 27.

Previo a los análisis y para asegurar la correcta conducción de electrones a través de las muestras, estas fueron recubiertas con una capa delgada de oro depositada por evaporación por plasma utilizando un recubridora marca Q150R ES, la cual se muestra en la Figura 28.



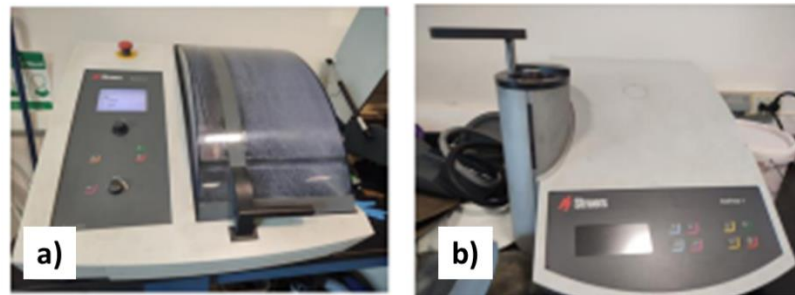
Figura 27. Microscopio electrónico de barrido marca TESCAN VEGA3.

Los análisis en el MEB se realizaron utilizando los detectores de electrones secundarios y retrodispersados a diferentes voltajes de aceleración (entre 10 y 20 kV) y distintas distancias de trabajo (entre 20 y 10 mm) con la finalidad de obtener imágenes de la mejor calidad. Es importante mencionar que, el análisis químico semicuantitativo se realizó en sitios de interés en las muestras en modo puntual y en modo área por medio de espectroscopía elemental de rayos-X de energía dispersa (EDX por sus siglas en el idioma inglés) con el detector acoplado al microscopio. Finalmente, secciones transversales de los recubrimientos fueron preparadas por métodos metalográficos convencionales de corte, desbaste, pulido y ataque y analizadas utilizando el MEB con los parámetros descritos anteriormente.



Figura 28. Máquina de pulverización de oro q150R ES

El procedimiento específico consta en que las muestras con el recubrimiento se recubren con tintura de plata, para hacerla conductora y que sea posible la caracterización en el MEB. Las consideraciones de este paso son usar una brocha pequeña, aplicar el recubrimiento en dos ocasiones para lograrlo de manera uniforme y esperar a secar de 10 a 15 minutos. Es esencial, tener bien identificado el lado que se caracterizará pues previamente estas muestras se han caracterizado de manera superficial en el MEB. Posteriormente, las muestras oxidadas se encapsulan en baquelita de retención de borde, el proceso es rellenar con polvo de baquelita el orificio de la máquina Struers que se muestra en la Figura 29b, y se deja que compacte durante 10 minutos en caliente. Mientras que, para tener la sección transversal, simplemente se secciona por la mitad con una cortadora Struers Secotom 15, la cual se observa en la misma (Figura 29a). Para que el recubrimiento sea visible, también se debe desbastar y pulir con lijas de alúmina de 800, 1200 y 2400  $\mu\text{m}$  y, así mismo, paños con pasta de diamante de 6 y 1  $\mu\text{m}$ , En este caso se usa la pulidora que ya se mencionó con anterioridad.



*Figura 29. Máquinas Struers de corte y encapsulamiento, respectivamente.*



## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Análisis metalográfico del material recibido

En la Figura 30 se puede observar la microestructura en MO de la aleación Waspaloy utilizada, la cual presenta granos equiaxiales de la fase  $\gamma$  y con algunos carburos finos de Titanio dispersos a través la superaleación, el cambio en tonalidad de campo claro a campo oscuro permite apreciar mejor la presencia de dichos componentes microestructurales.

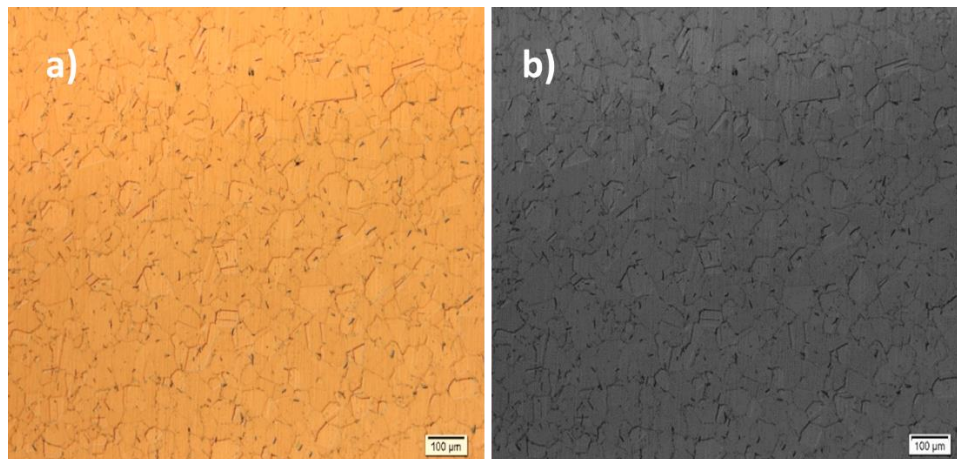


Figura 30. Metalografía de aleación Waspaloy recibida y utilizada en la experimentación. a) micrografía en campo claro y b) micrografía en campo oscuro.

Posteriormente se presentan las micrografías de MO obtenidas de la aleación tratada térmicamente, como se muestra en la Figura 31 a, b y c. En estas imágenes se observa un aumento marcado en el tamaño de grano, lo cual era uno de los objetivos de esta investigación, el tener un tamaño de grano uniforme y más grande que en condición de material recibido, se nota en la imagen c) que en promedio el tamaño de grano ronda en los 50  $\mu\text{m}$ .

Es importante mencionar que, con el tratamiento térmico aplicado, las fronteras de grano son más evidentes, así como la distribución de los carburos presentes en la aleación.

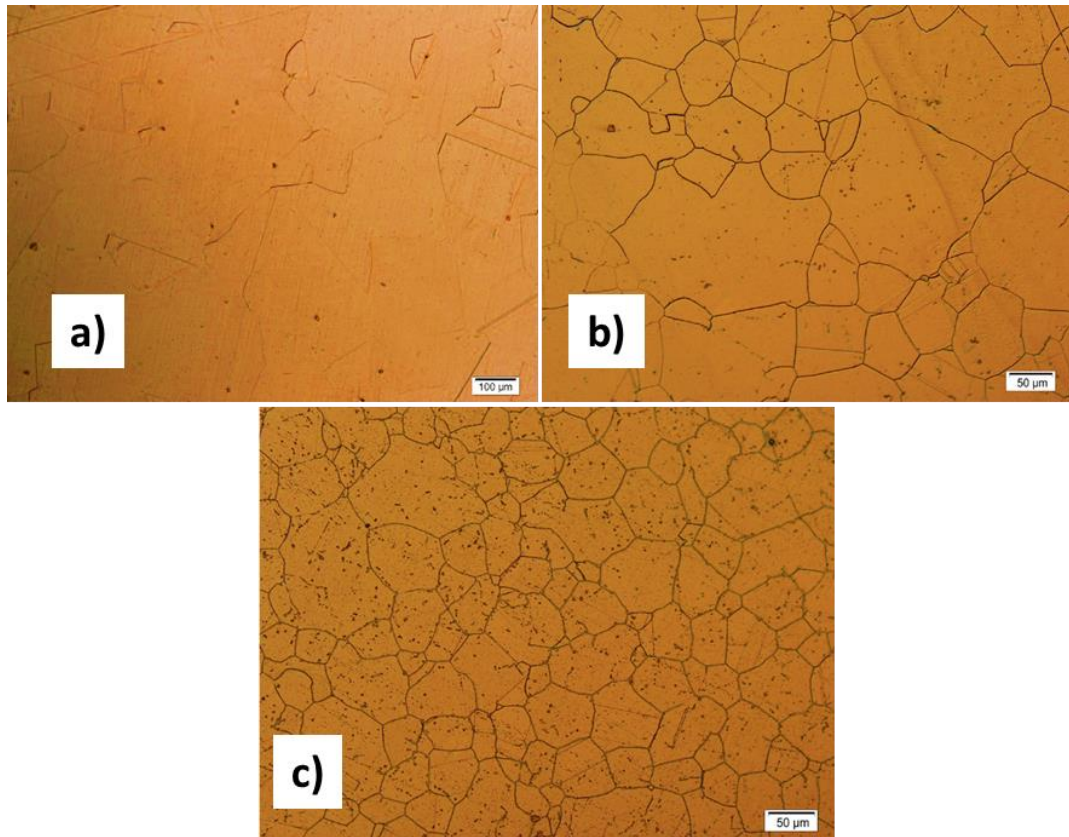


Figura 31. Evolución microestructural en cada paso del tratamiento térmico. a) Paso 1, b) Paso 2 y c) Paso 3.

#### 4.1.1 Análisis de la aleación recibida por medio de DRX y MEB.

Para asegurar que el material recibido eran en verdad una superaleación base Ni, Waspaloy se obtuvo el difractograma de DRX sobre el material recibido, así mismo, se utilizó el MEB para obtener la composición química semicuantitativa de la microestructura, esto a través también de un análisis por EDS. En las figuras 35 y 36 se presentan dichos análisis.

Para obtener la indexación de las reflexiones de difracción se utilizó el software Match y como se muestra, en la Figura 32, la aleación está mayormente conformada por la fase gamma, con alto contenido de Ni y Ti, aunque también hay presencia de la fase gama prima  $\gamma'$ , además de fases ricas en Cr y Co.

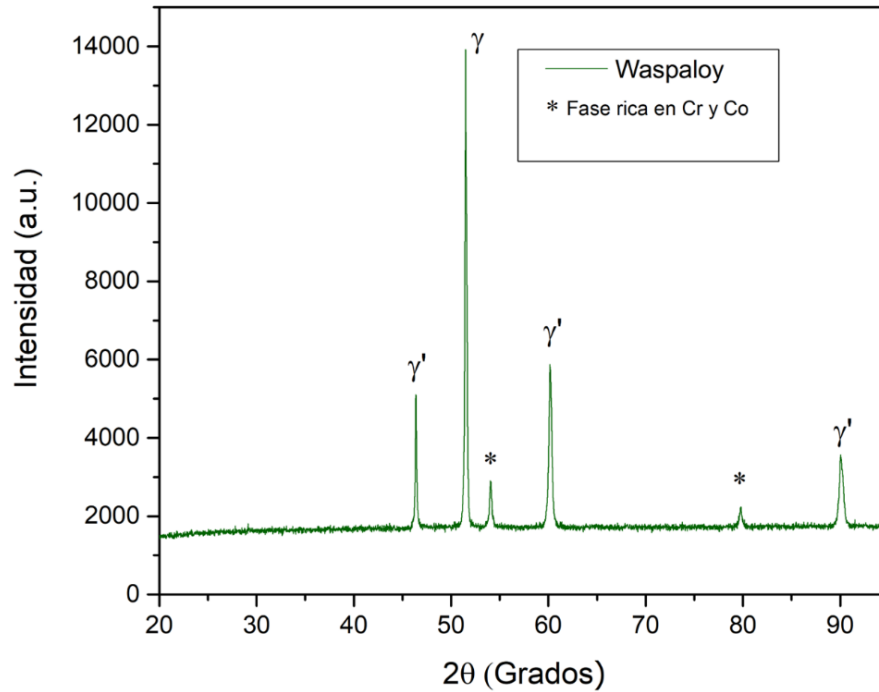


Figura 32. DRX de material base, Waspaloy.

Se realizó también un análisis superficial con MEB con detector de electrones secundarios para verificar la composición de esta, como se observa en la Figura 33, en la cual se tienen cuatro zonas principales, que se plasman en las gráficas de análisis por EDS. En la primera se ve la composición por el área completa de la imagen, confirmando los mayores conformadores de la superaleación los cuales son: Ni, Co, Cr, Tu, Mo y Al. A su vez, en el área 1 se tiene presencia del elemento Ti, así como, reflexiones de los elementos Ni y C, por lo que se sugiere la presencia de carburos de Ti. En el punto 1 hay gran presencia de oxígeno y otros elementos como Si, Al y Ni, por lo que son elementos oxidados. Y en el punto 2, se tienen grandes cantidades de Ti y Mo y a su vez carbono, por lo tanto, se puede relacionar a estas reflexiones con carburos.

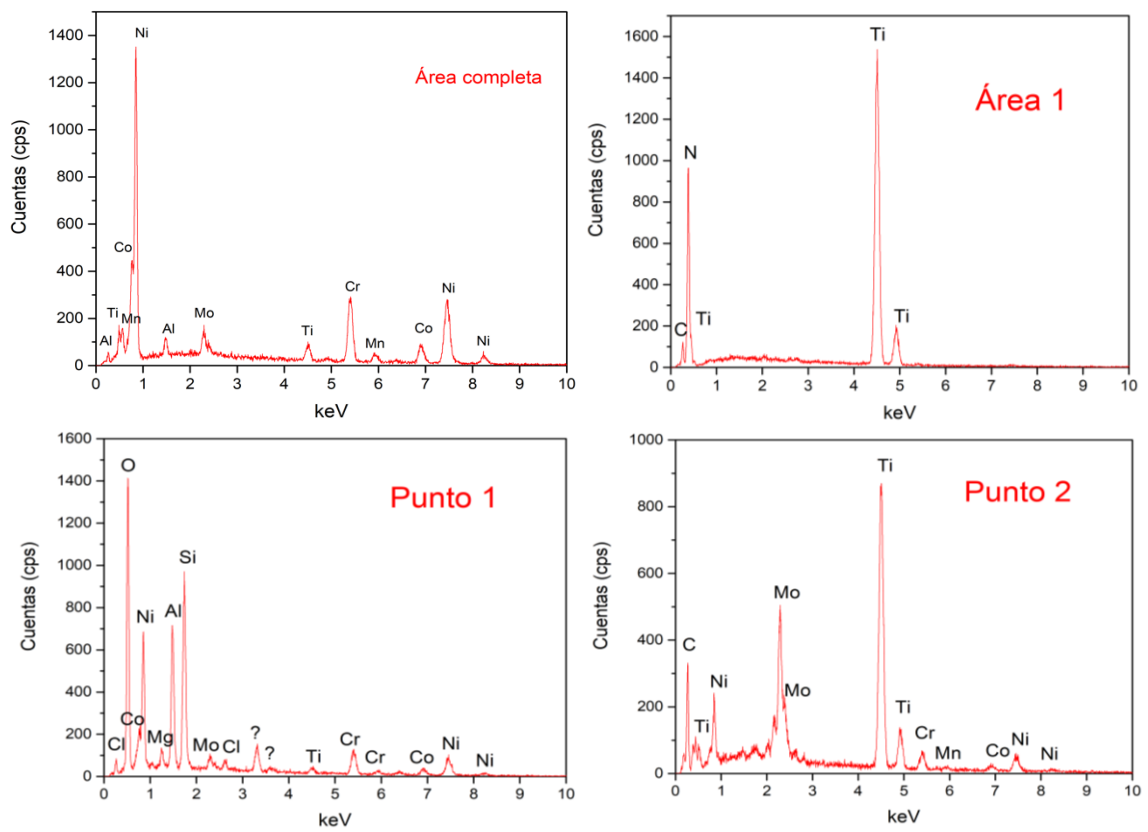
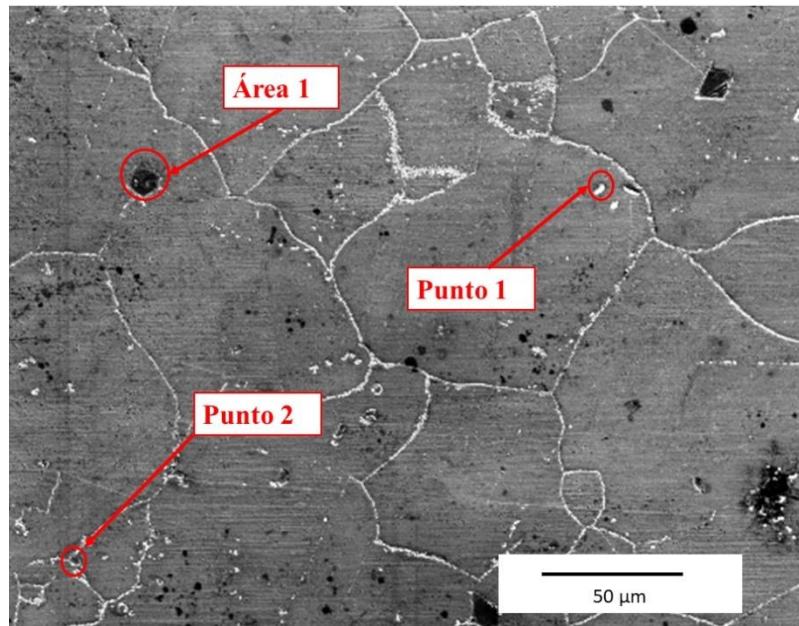


Figura 33. Análisis superficial de composición mediante MEB a través de detector de electrones secundarios con EDS integrado de material base.

## 4.2 Análisis de polvos para aluminizado mediante MEB y EDS

Con la finalidad de asegurar que la composición química de los polvos es adecuada para realizar el proceso de aluminizado, se realizó un análisis MEB/EDS para comprobar su composición. El primero que se analizó fue el polvo de Al, en la Figura 34 se observa la imagen de MEB en la que se ven partículas de Al y el resultado de la composición mediante EDS. Se puede observar que las áreas 2 y 3 son Al de alta pureza, mientras que el 1 tiene un poco de alúmina.

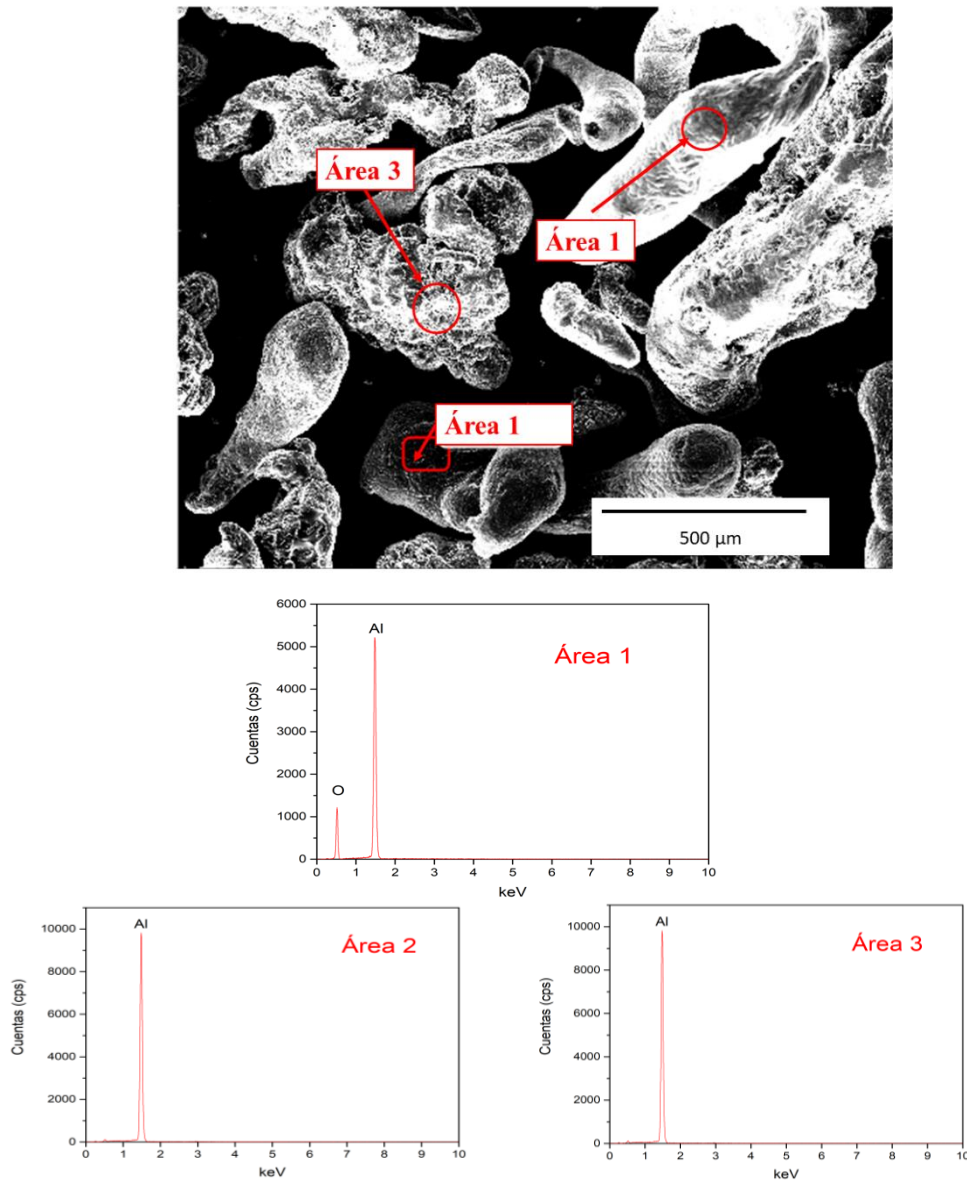


Figura 34. Análisis de composición de polvos de Al utilizados en el aluminizado, a través de MEB con electrones secundarios.

En el caso de los polvos de Hf, se realizó el análisis de dos áreas en los puntos más blancos de los granos y se tienen un Hf casi puro con poca presencia de O y C, como se observa en la Figura 35:

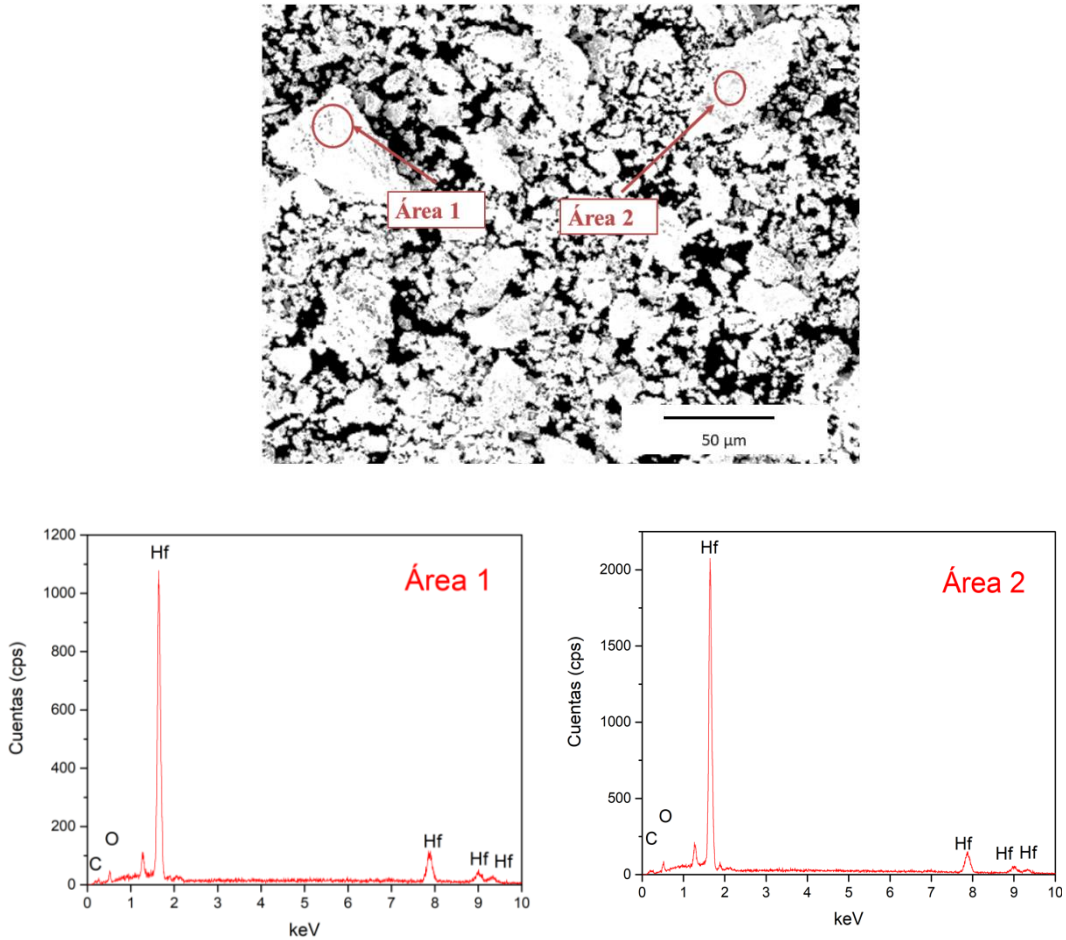


Figura 35. Análisis de composición de polvos de Hf usados en aluminizado, por MEB con detector de electrones secundarios.

Por último, se comprueba si los polvos de Y utilizados en una de las condiciones de composición cuenta con Y puro o si contiene impurezas que puedan afectar su difusión en la Waspaloy, en la Figura 36 se ve la imagen de superficie de MEB y se seleccionan puntos para analizar la composición mediante EDS. Y de igual manera se confirma que se tiene la presencia del itrio, carbono, oxígeno y aluminio en el polvo.

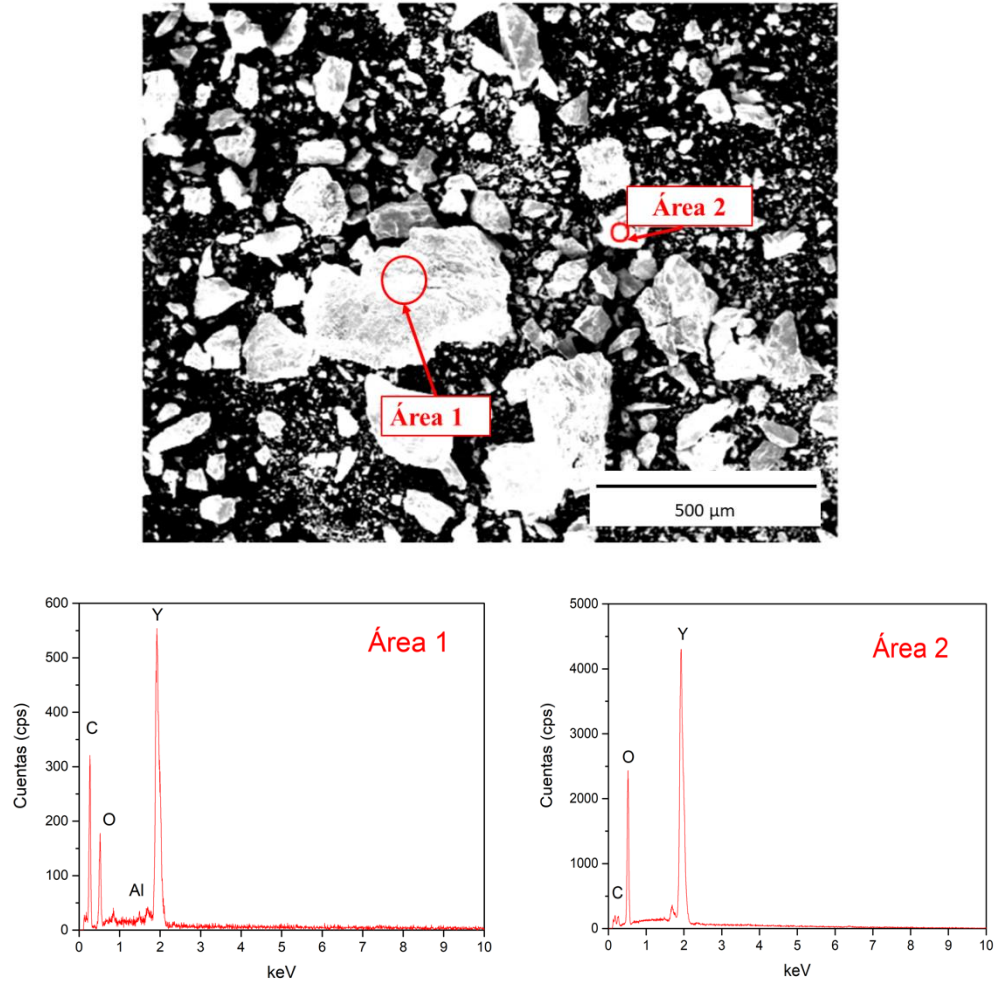


Figura 36. Análisis de composición de polvos de Y usados en aluminizado por MEB con detector de electrones secundarios.

### 4.3 Tasas de difusión de los aluminizados en cada condición de composición y tiempo

En la Tabla 7, se pueden observar las ganancias de masa en el proceso de aluminizado por difusión a 760 °C. El graficar los datos de ganancia en masa como función del tiempo de reacción da como resultado una tendencia de crecimiento parabólico. Sin embargo, la composición de polvos para la cual se obtuvo una mayor tasa de crecimiento fue la que incluía al elemento itrio, seguida por la composición de polvos sin dopaje y, después, por la mezcla de polvos que incluía al elemento hafnio, tal y como se muestra en la gráfica de la Figura 37.

Tabla 7. Ganancias de masa en procesos de aluminizado en condiciones variadas de composición y tiempo.

Tiempo (h)	NiAl	Tiempo (h)	NiAlHf	Tiempo (h)	NiAlY
	Ganancia (mg)		Ganancia (mg)		Ganancia (mg)
0.5	4	0.5	4.2	0.5	4.4
1	5.5	1	5.1	1	4.7
1.5	8.2	1.5	6.6	1.5	8.3
2	10.9	2	10.8	2	12.5
2.5	16.6	2.5	15.5	2.5	18
3	18.1	3	17.6	3	20.8

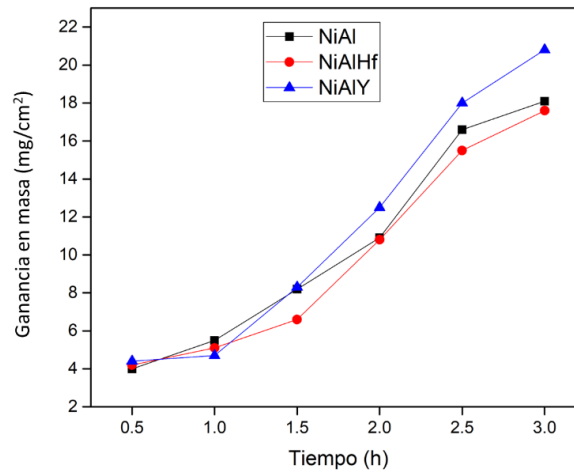


Figura 37. Tasas de difusión en aluminizado para condición de tiempo y composición.

Los valores  $k_p$  para cada condición de composición se observan en la tabla 8. Las constantes de reacción  $k_p$  obtenidas comprueban que la mayor tasa es la que contiene Ytrio y la menor es la que contiene Hf, esto puede significar que hay más Al depositado debido a la presencia de cada metal de reacción, porque la cantidad de este último ser mínima de acuerdo a lo reportado. [12]. Para hacer el cálculo de  $k_p$ , se utilizó la ley parabólica de crecimiento como se ve en la ecuación (5), así como aproximación en Excel, siendo  $\Delta w$  la ganancia de masa,  $k_p$  la constante de reacción y  $t$  el tiempo.

$$\Delta w^2 = k_p t \tag{5}$$

Tabla 8.  $k_p$  obtenidos para condición de composición en los aluminizados fabricados.

Composición	$k_p$ (g cm <sup>-2</sup> h <sup>1/2</sup> )
NiAl	0.0061
NiAlHf	0.0059
NiAlY	0.0072



#### 4.4 Análisis superficial por medio de microscopía óptica

Con el objetivo de observar cambios superficiales, se caracterizaron las muestras aluminizadas y sus dopantes por MO a los diferentes tiempos de aluminizado, previo a analizarlos mediante las técnicas de DRX y MEB.

En todos los casos, tanto para recubrimientos con y sin dopantes, se puede observar una tendencia de obtención de un recubrimiento más uniforme con el paso del tiempo. Se observa que en tiempos cortos se logran recubrimientos que dejan asomar un poco los límites de grano, mientras que a tiempos más largos se tienen zonas uniformemente más recubiertas (se alcanza a ver el color característico del aluminio, gris platinado). Sin embargo, esto no es una regla general, debido a la metodología empleada para generar los recubrimientos, no se tienen recubrimientos completamente uniformes y en algunos de ellos se aprecian tonos marrones, tornasoles o verdosos, lo que indica presencia de diversos óxidos que podrán ser comprobados mediante la técnica de MEB con EDS. En las Figuras 38, 39 y 40 se pueden observar las imágenes ópticas de estos recubrimientos a los diferentes tiempos establecidos.

##### 4.4.1 Caso NiAl sin dopantes

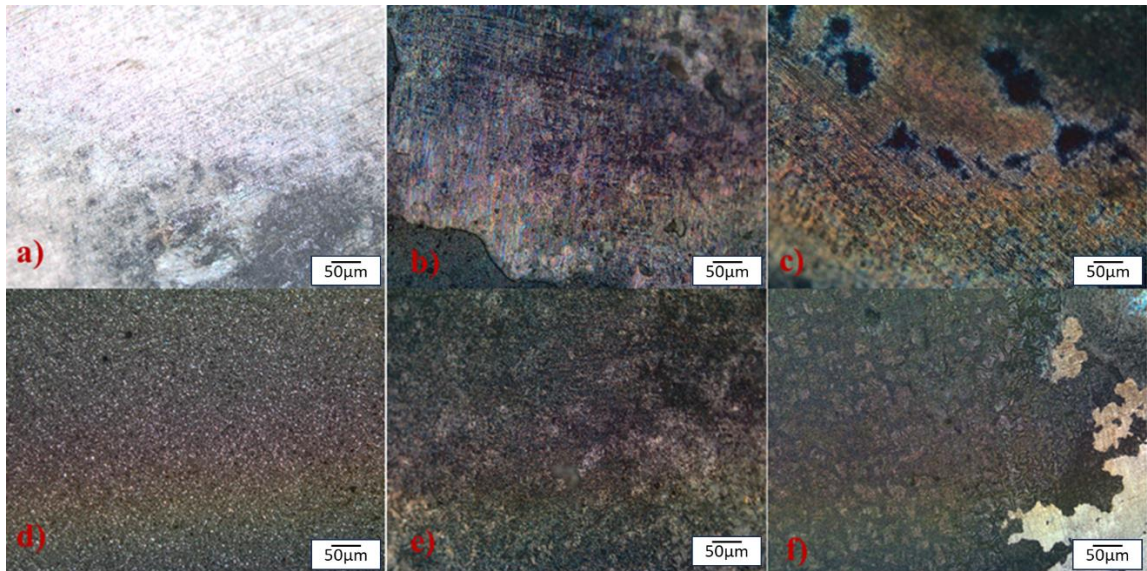


Figura 38. Metalografías de recubrimiento sin dopantes con tiempos a) 0.5h b) 1h c) 1.5h d) 2h e) 2.5h y f) 3h

En la Figura 38, para el aluminizado sin dopantes se puede observar que el recubrimiento más uniforme se logró a las 2h (inciso d)), en donde se evidencian nódulos más brillantes y uniforme, comparándolo con los otros tiempos. En el tiempo de 0.5h, se observan todavía algunos límites de granos y zonas variables en color, por lo que se determina que el recubrimiento estaba en proceso de formación. En el tiempo de 3h, también se ve relativamente uniforme en la parte izquierda predominante, pero se ven algunas zonas más oscuras por lo que probablemente se hayan formado algunos óxidos.

#### 4.4.2 Caso NiAl con Hf como dopante

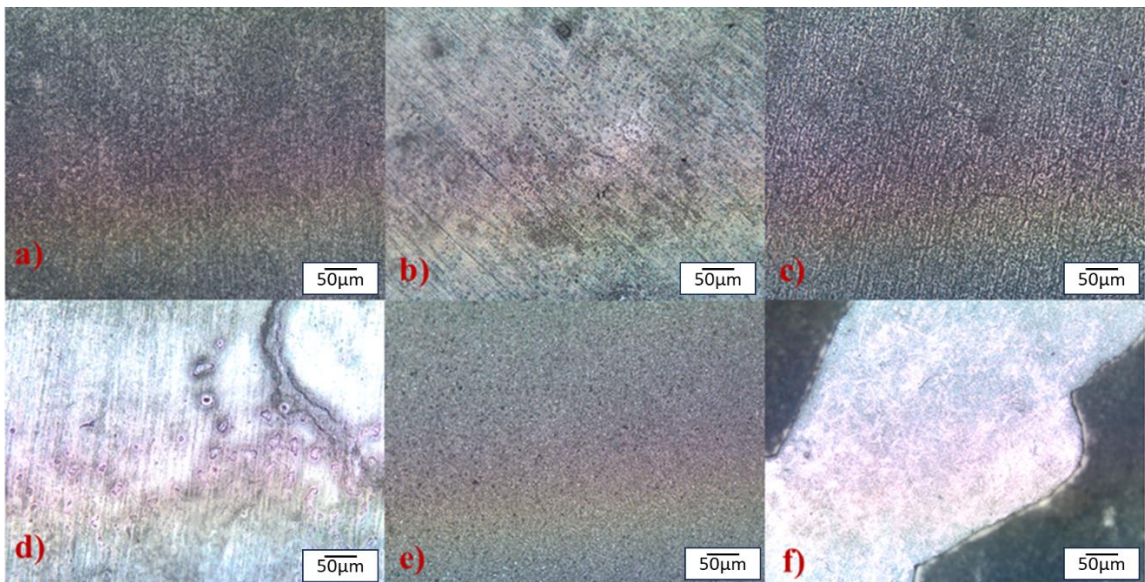


Figura 39. Metalografías de recubrimiento dopado de Hf con tiempos a) 0.5h b) 1h c) 1.5h d) 2h e) 2.5h y f) 3h.

En la Figura 39, en el caso del aluminizado con Hf como dopante, el mejor recubrimiento se logra a las 2.5 h (inciso e)), teniendo un tono gris platinado con algunos puntos negros y blancos, mientras que a 0.5 y 1.5 h se tienen tonos relativamente uniformes, pero aún se logran visualizar límites de grano y colores un tanto oscuros, lo cual puede significar presencia de óxidos. En cuando a los tiempos 2 y 3 h, se notan áreas grisáceas muy claras que se diferencian de sus alrededores, lo cual pueda significar que dentro de esta área haya recubrimiento aluminizado formado.

#### 4.4.3 Caso NiAl con Y como dopante

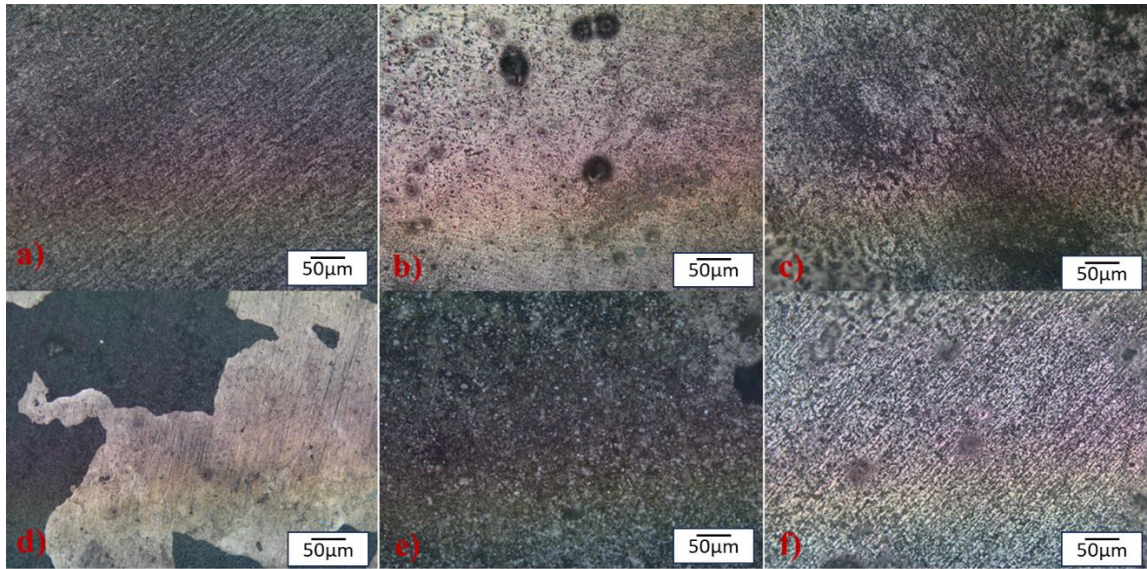


Figura 40. Metalografías de recubrimiento dopado de Y con tiempos a) 0.5h b) 1h c)1.5h d)2h e)2.5h y f) 3h.

En la Figura 40 que es el caso de NiAl con Y como dopante, a comparación de los anteriores, se tienen recubrimientos menos uniformes, pero se visualiza que a 2.5 h se tiene el recubrimiento mejor formado, aunque con algunas zonas oscuras por lo que probablemente se hayan formado algunos óxidos. En el caso del b) se nota presencia de puntos oscuros, los cuales muy probablemente sean concentrados de óxidos, sin embargo, hay zonas pequeñas que se ven uniformes y con una tonalidad grisácea que pueden tener presencia de aluminio e itrio en ellas.

En todos los casos anteriores se podrá confirmar la formación de los recubrimientos buscados, fase  $\gamma'$  NiAl, con las técnicas de caracterización de DRX y MEB con EDS integrado. Se espera confirmar las zonas uniformes como recubrimiento y las zonas oscuras como presencia de óxidos.

#### 4.5 Análisis superficial con DRX.

En la metodología experimental del capítulo 3 se mencionaron las condiciones en las que se desarrollaron los siguientes análisis de difracción de rayos-X que se estudiarán:

#### 4.5.1 DRX de caso NiAl sin dopantes

En la Figura 41, se observa la comparación de los espectros de difracción para el caso del recubrimiento aluminizado, a los tiempos de 1, 2 y 3 h. Se puede visualizar que se obtuvo el recubrimiento esperado de la fase  $\beta$ -NiAl, sin embargo, esto no es constante para los demás tiempos, pues en el caso de 2 horas hay un pico que sobresale el cual indica formación de recubrimiento NiTiAl, esto debido a que en la Waspaloy hay un porcentaje considerable de Ti, así como que las placas que se usan para compactar los polvos y evitar que entre oxígeno al paquete en el proceso del aluminizado, son de Ti. También se puede observar la fase  $\gamma$ , sobre todo se observan picos intensos en el recubrimiento logrado a 1 hora, sugiriendo que no se ha logrado recubrir completamente la muestra a este tiempo, o bien que el recubrimiento es lo suficientemente delgado como para dejar pasar los rayos-X y permitir la identificación de reflexiones asociadas a la microestructura del sustrato.

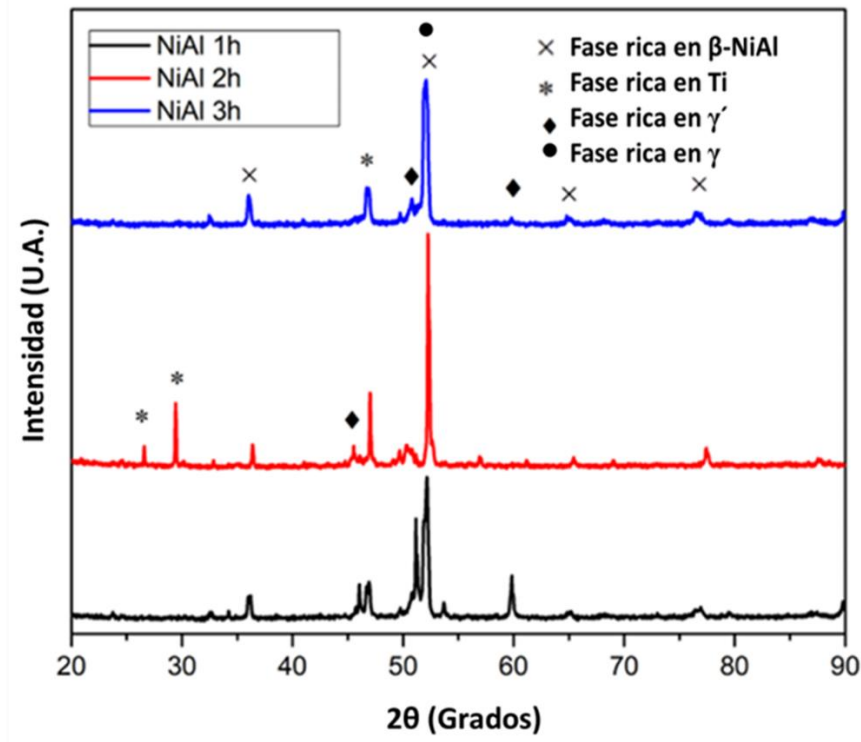


Figura 41. Espectros de DRX de muestras aluminizadas sin dopantes a 1, 2 y 3 h de reacción.

#### 4.5.2 Análisis de DRX del recubrimiento NiAl con hafnio Hf como dopante

En la Figura 42, se observa la comparación de los espectros de difracción para el caso del recubrimiento aluminizado con el elemento Hafnio como dopante, a los tiempos de 1, 2 y 3 h. Se puede observar que se logró difractar la fase  $\beta$ -NiAl, obtenida anteriormente sin el dopante, sin embargo, la finalidad es el efecto que presenta el elemento dopante Hf en los recubrimientos obtenidos por Wang y *col.* [12], donde sugieren que la adición de Hf a recubrimientos NiAl mejora sus propiedades de adhesión. En los espectros de difracción obtenidos para la aleación expuesta a los polvos que incluyeron la adición de hafnio, se puede observar que reflexiones relativas a una fase NiAlHf fueron obtenidas mayormente después de 3 horas de reacción (menos intensos que los de la fase  $\beta$ -NiAl, debido al poco porcentaje de Hf en la mezcla de polvos). Así mismo, existe una ligera indicación de este compuesto a 2 h de reacción ya que se observa también la fase  $\gamma'$ , debido que a este tiempo todavía no se ha logrado recubrir uniformemente el sustrato.

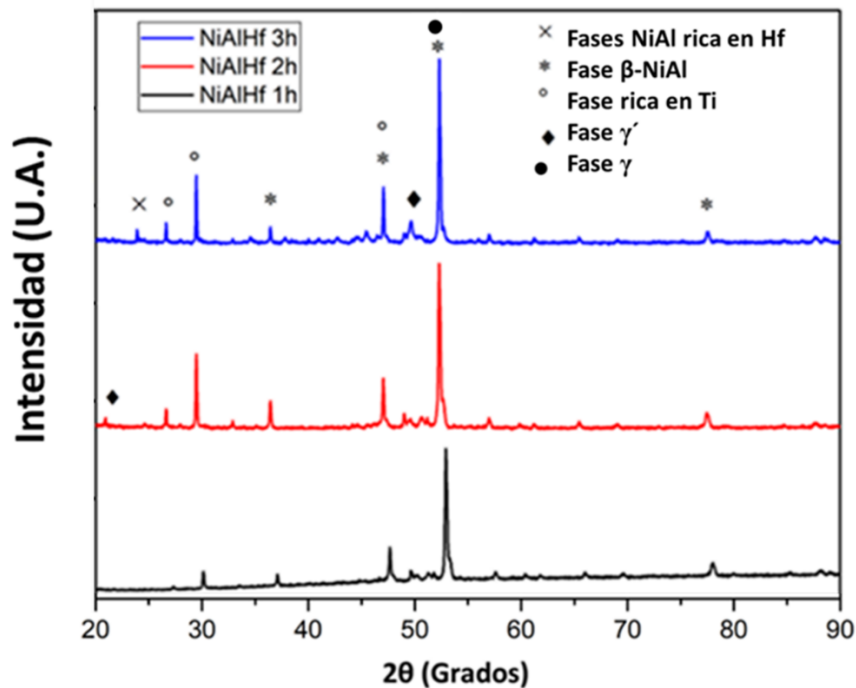


Figura 42. DRX de muestras aluminizadas con Hf como dopante a 1, 2 y 3 h.

### 4.5.3 Análisis de DRX del recubrimiento NiAl con hafnio Hf como dopante

Finalmente, se presenta el caso para el cual los polvos incluían al elemento itrio, Y, como dopante. En este, los espectros de difracción de rayos-X obtenidos como se puede observar en la Figura 43, no se logró visualización de la fase NiAl con contenido de Y, a diferencia del Hf, a pesar de que el porcentaje de los polvos en ambos casos es el mismo. Se puede deducir que el itrio fue más complicado de depositar en la Waspaloy comparándolo con el Hf, pero esto se podrá confirmar en los análisis posteriores mediante el MEB. Por lo que, el comportamiento observado en este análisis, es muy similar al que se logró con la aleación sin dopantes.

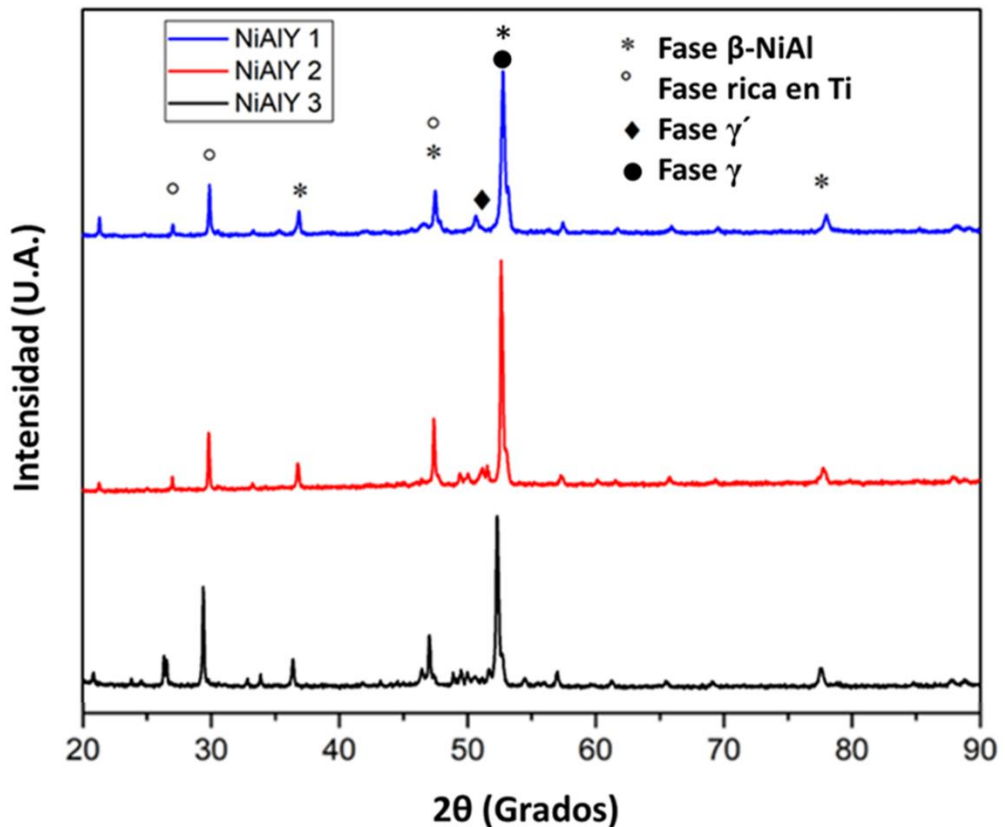


Figura 43. DRX de muestras aluminizadas con Y como dopante a 1, 2 y 3 h.

### 4.6 Análisis superficial de las muestras con MEB y EDS

En esta sección, se analizará cada una de las superficies de los recubrimientos logrados en la Waspaloy seleccionando zonas de interés mediante las imágenes obtenidas por el microscopio óptico. Se busca observar la morfología, así como la composición química de diversas áreas seleccionados previamente, en los tiempos de 1, 2 y 3 h.

#### 4.6.1 Micrografía MEB de recubrimiento NiAl a 1h y análisis de su composición

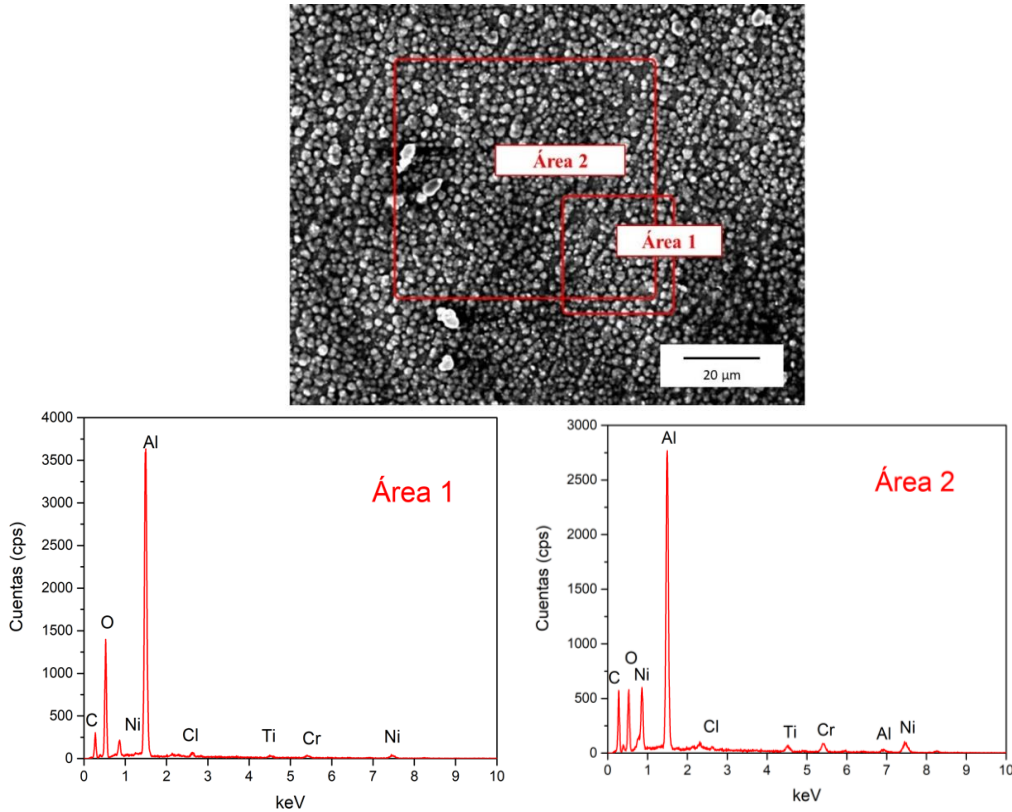


Figura 44. Análisis morfológico de la condición NiAl a 1h, en la primera zona, a través de MEB con detector de electrones secundarios.

En la micrografía de electrones secundarios de la Figura 44, se puede apreciar la existencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en ambas áreas seleccionadas (1 y 2) con el análisis por EDS y como lo sugieren los espectros que se presentan relativos a la figura, no se logra la fase NiAl, probablemente porque aún es poco tiempo para que se obtenga de manera uniforme. Se pueden notar también en el análisis, presencias bajas de elementos de la superaleación como lo es Ni, Ti, Cr y Cl, este último debido a que el cloro es un elemento de la sal activadora,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Posteriormente, con el análisis de MEB para la sección transversal, se conocerá si efectivamente se formó algo del recubrimiento a este tiempo.

En la Figura 45, se analizan otras zonas más pequeñas (2 áreas) para verificar si hay presencia de la fase NiAl deseada. En este caso, se obtiene que en ambas áreas hay presencia de Al y poco Ni, asimismo, hay presencia de oxígeno lo cual está asociado a la formación del óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También se pueden observar en pequeñas cantidades de composición elemental de la superaleación como lo es el Mo, Ti y Cr. Así como C, por posible contaminación en el ambiente.

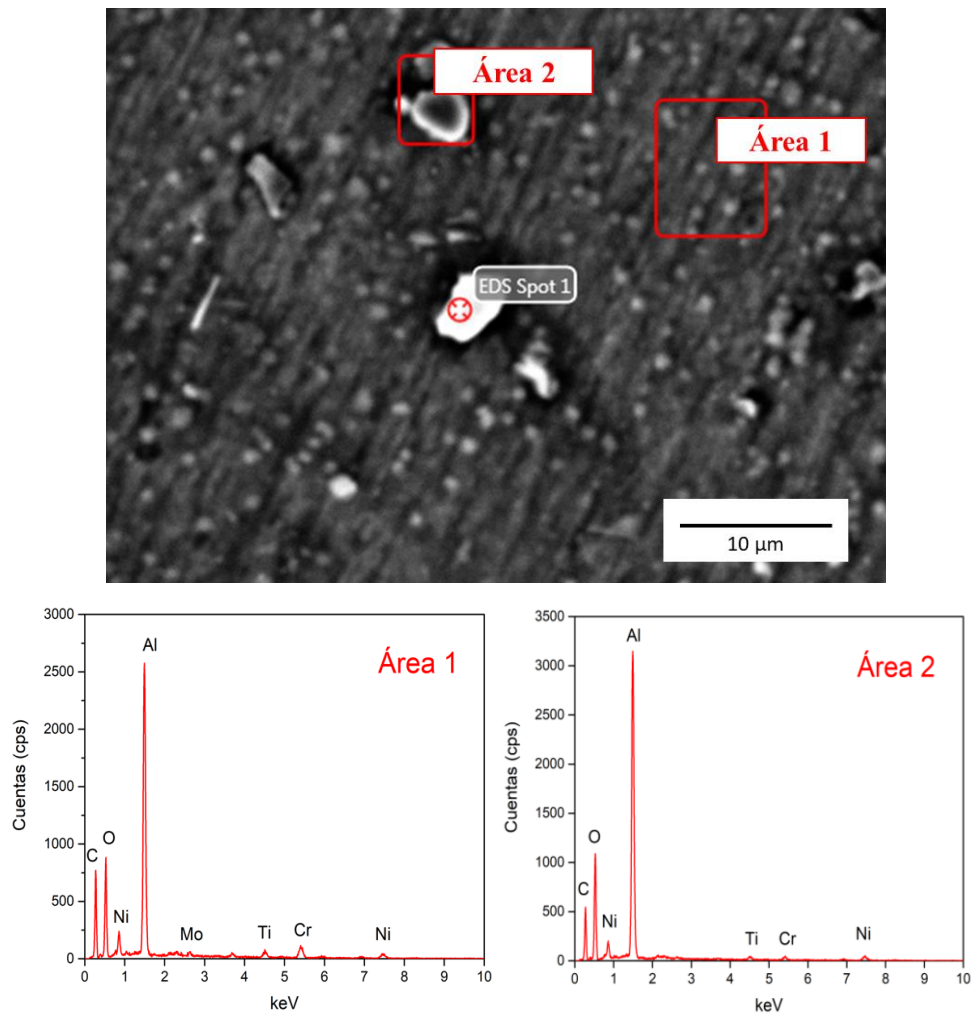


Figura 45. Análisis morfológico de la condición NiAl a 1h en la segunda zona, por MEB con electrones secundarios.



#### 4.6.2 Micrografía MEB de recubrimiento NiAl a 2h y análisis de su composición

Para el caso del aluminizado a 2h, se seleccionaron dos zonas para ver los cristales formados, un zona en tonalidad oscura oscuro (Punto 1) y otra zona en tonalidad blanco brillante (Punto 2) como se observa en la Figura 46. En el primer punto se observa un espectro relacionado a la fase de TiAl, mientras que en el segundo sí hay presencia de Ni y Ti, con esto se confirma lo reportado en el análisis de la difracción de rayos-X. Se cuenta con una fase NiTiAl formada, se cree que esto se debe a que la Waspaloy contiene más porcentaje de Ti que de Al, por lo tanto, aunque el Al tiene más actividad química, el porcentaje de Ti es mayor, lo cual puede contribuir a la formación de fases con Ti presente.

En este caso, se puede observar solamente una fase de TiAl en el punto 1 mientras que en el punto 2 sí se presenta Ni, además del Ti y Al.

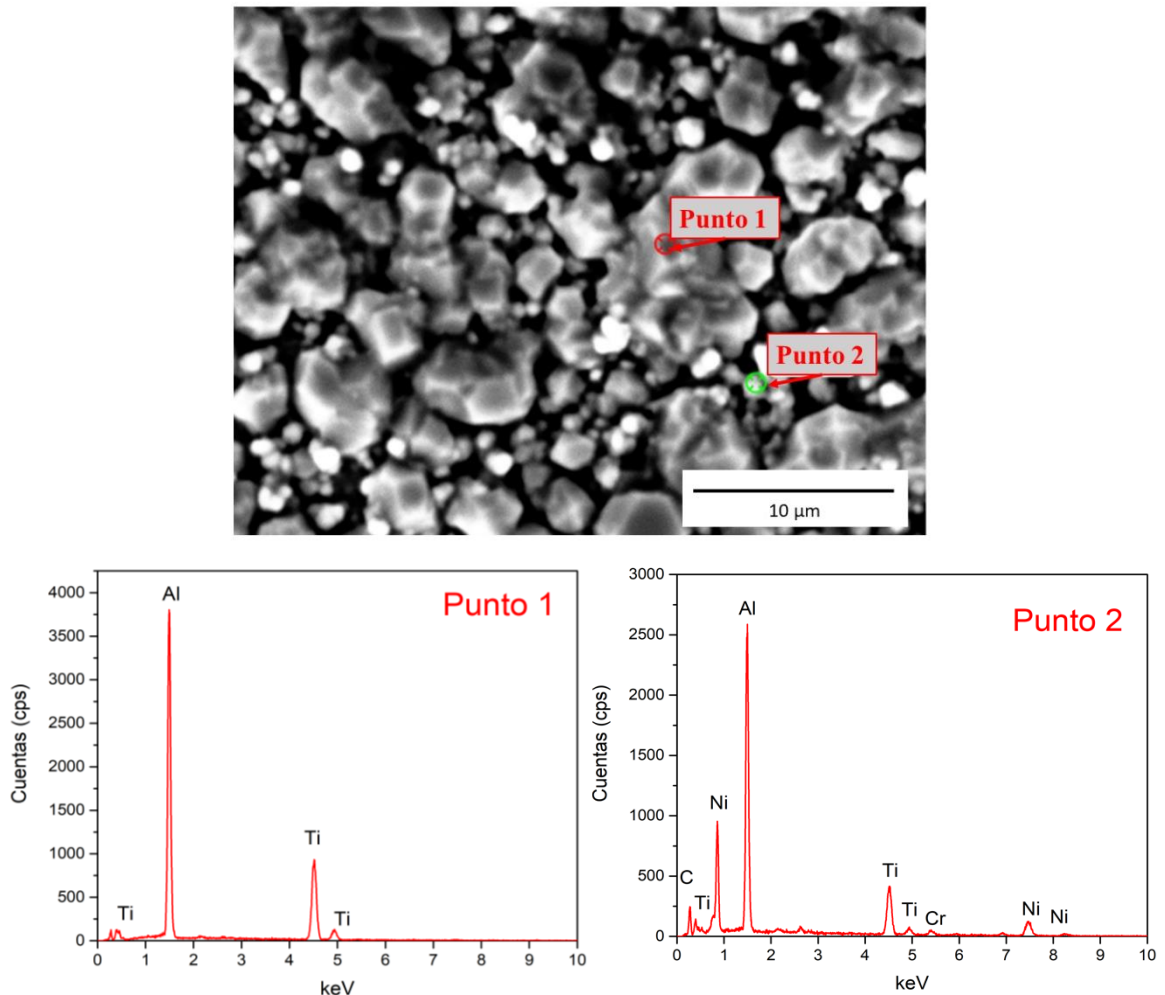


Figura 46. Análisis morfológico de la condición NiAl a 2h por MEB con electrones retrodispersados.

### 4.6.3 Micrografía MEB de recubrimiento NiAl a 3h y análisis de su composición química por EDS

En este caso también se eligieron dos puntos para análisis como se observa en la Figura 47, se puede notar que los cristales para este tiempo se han formado de manera más uniforme y que en el punto 1 hay gran presencia de Al y Ni, así como una pequeña cantidad de oxígeno mientras que en el punto 2, hay gran presencia de oxígeno y Al. Con lo cual se determina, que los cristales tienen ya presencia del recubrimiento, aunque en la superficie hay zonas ligeramente oxidadas debido a la atmósfera en la que se realizó el aluminizado.

En el área 1, también se pueden observar pequeñas cantidades de Ti y Cr debido a la superaleación, C debido a la contaminación del ambiente y Cl por la sal activadora.

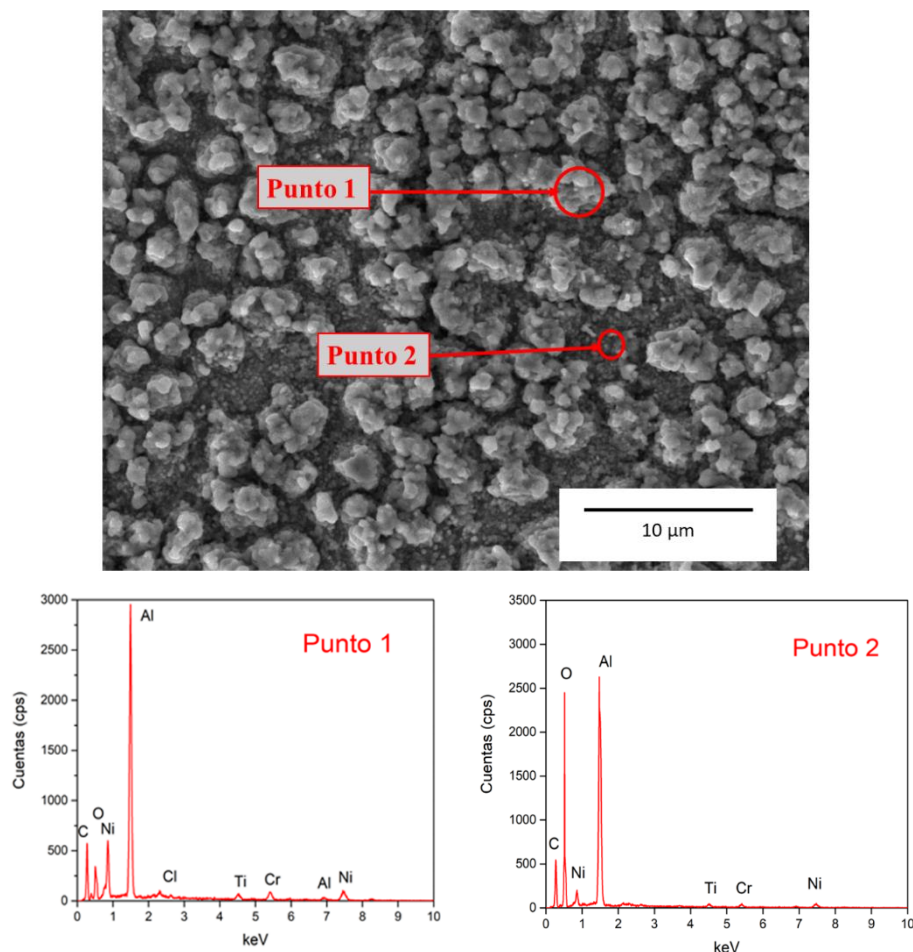


Figura 47. Análisis morfológico de la condición NiAl a 3h por MEB con electrones secundarios.

#### 4.6.4 Micrografía MEB de recubrimiento NiAlHf a 1h y análisis de su composición

En el recubrimiento aluminizado con Hf como dopante, se nota una morfología distinta a la que se observó en el caso anterior, sin dopantes. Se observa en la Figura 48, esferas de grises a blancas. Si se selecciona el área 1 y los puntos 1 y 2, se puede observar en el área 1 (más blanca) la formación de NiAl, pero un poco de óxido y otros elementos de la superaleación. Mientras que en los puntos 1 y 2, se tiene la misma condición con la diferencia de que en el punto 2 se tiene una considerable cantidad mayor de Ni, esto tiene sentido debido a que el Ni al ser más pesado se refleja con un tono más brillante que el Al. Cabe mencionar, que de acuerdo con la selección de zonas no hay Hf en la superficie, sin embargo, se podrá comprobar con la caracterización mediante el MEB en la sección transversal la presencia de este elemento en la capa en esta condición específica.

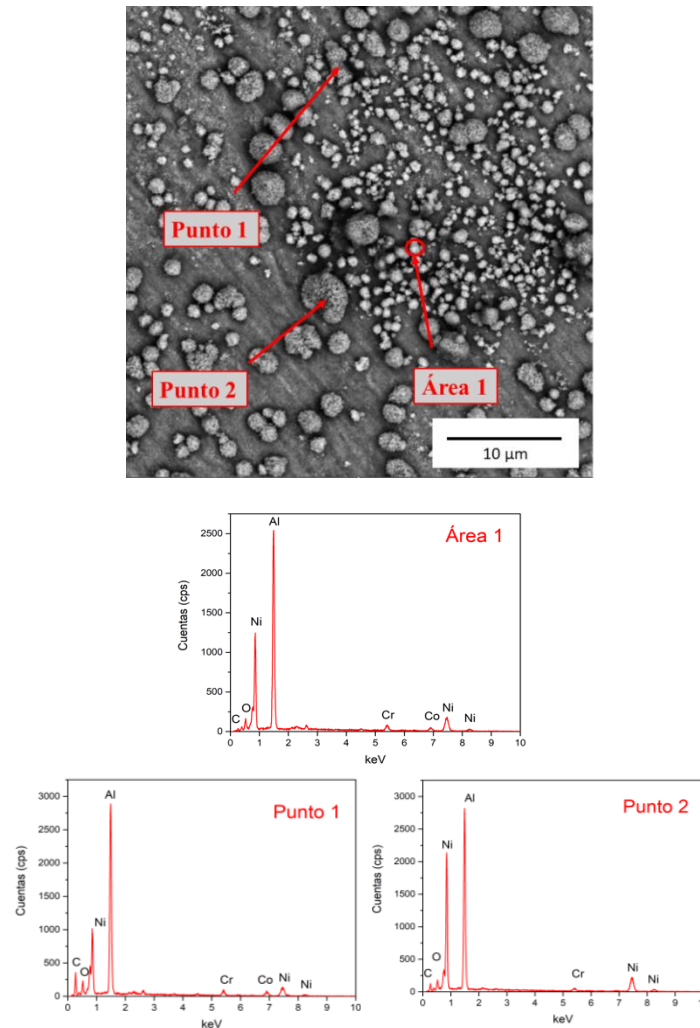


Figura 48. Análisis morfológico de la condición NiAlHf a 1h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.6.5 Micrografía MEB de recubrimiento NiAlHf a 2h y análisis de su composición

A diferencia del análisis anterior, en este caso al realizar un análisis a mayor escala (magnificación 20 kx) en el MEB y tomar mediciones semicuantitativas de composición química elemental, se puede observar la presencia del Hf en el recubrimiento para el tiempo de reacción de 2h. Se observa en la Figura 49, específicamente en el punto 2 la presencia de Hf, que a comparación del 1 es más blanco debido al peso atómico mayor del Hf respecto al Ni y Al. Además de esto, se tiene presencia de los elementos de la superaleación y en el caso del punto 1 hay un poco de oxígeno lo cual puede representar cantidades pequeñas relacionadas al óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el posterior análisis de sección transversal se determinará si hay más presencia del Hf en el recubrimiento.

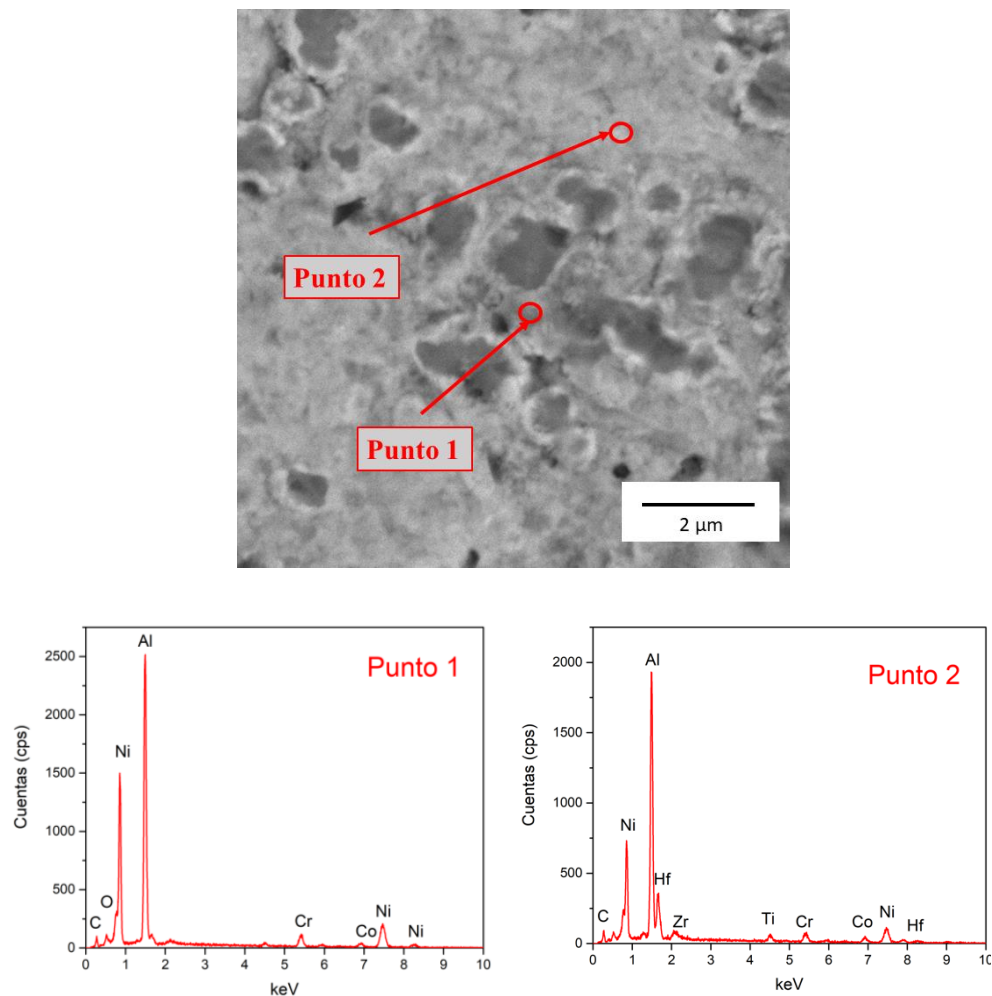


Figura 49. Análisis morfológico de la condición NiAlHf a 2h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.6.6 Micrografía MEB de recubrimiento NiAlHf a 3h y análisis de su composición

En este análisis a una magnificación de 3 kx fueron seleccionados un área y dos puntos, como se observa en la Figura 50, y se puede notar que en el punto 1 se tienen cristales grandes en la superficie con una morfología interesante en forma geóide. Estos tienen Al, Zr y Hf, pero no Ni. El Zr es un componente de la superaleación en poca proporción, sin embargo, reaccionó con el Al y Hf para formar ese compuesto que refleja esa peculiar morfología. Mientras que en el área 1, sí se tiene el recubrimiento esperado con cantidad de Hf y otros elementos de la superaleación. Finalmente en el punto 2, se tiene solamente el óxido de Al, lo cual coincide con el color negro que se aprecia.

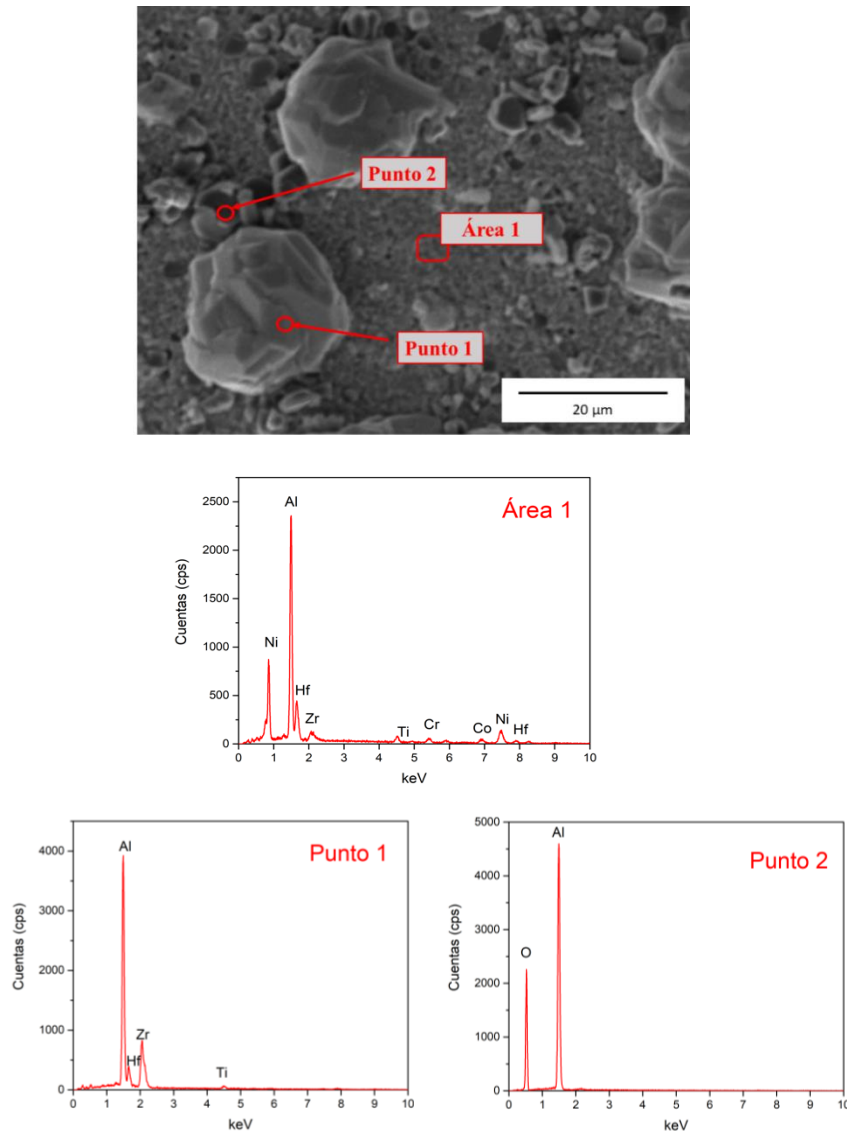


Figura 50. Análisis morfológico de la condición NiAlHf a 3h por MEB con electrones secundarios.

#### 4.6.7 Micrografía MEB de recubrimiento NiAlY a 1h y análisis de su composición

En los análisis anteriores se estudiaron los casos de recubrimientos aluminizados sin dopantes y con Hf como dopante. En este caso se tiene al itrio a un tiempo de 1h. Como en el caso del Hf, se obtiene una morfología peculiar a una magnificación de 5 kx en donde se ven cristales geoides de tamaño relativamente uniformes y en un tono grisáceo claro como lo podemos ver en la Figura 51, en este caso se utilizó el detector de electrones retrodispersados. De acuerdo con los puntos seleccionados, no se tiene presencia del Y en el recubrimiento, por otra parte, en el punto 1 sí está presente la fase NiAl, mientras que en el punto 2 se tiene el óxido de Al,  $Al_2O_3$ . Probablemente se deba a que por ser poco tiempo aún no se logra consolidar el Y en el recubrimiento. Asimismo, en el punto 1 se observa la presencia de Cr por el contenido de la superaleación y un poco de C por la contaminación del ambiente.

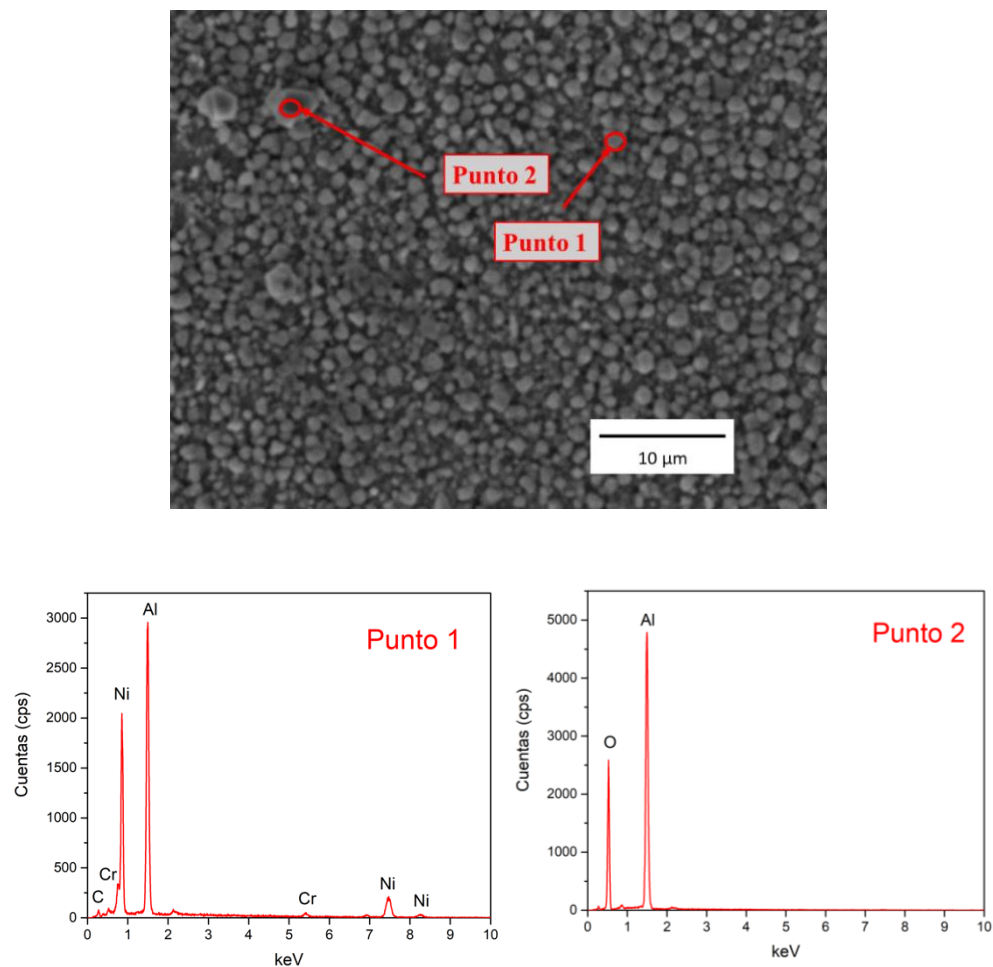


Figura 51. Análisis morfológico de la condición NiAlY a 1h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.6.8 Micrografía MEB de recubrimiento NiAlY a 2h y análisis de su composición

En este análisis del aluminizado dopado con Y a 2h con una magnificación a 5 kx, se observa en la Figura 52 una morfología distinta, se presentan algunos cristales oscuros, rodeados de otros más brillantes. Se determina que, los cristales en tonalidad oscura corresponden al compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que los más brillantes corresponden a recubrimiento esperado de NiAl, asimismo, no se logró detectar la presencia del elemento Y en este análisis para este tiempo de reacción de 2 h. A su vez, en el punto 2 que es el más brillante contiene también presencia de Cr y Co por la composición de la superaleación, así como Au, esto debido al recubrimiento desarrollado para hacer conductora la muestra.

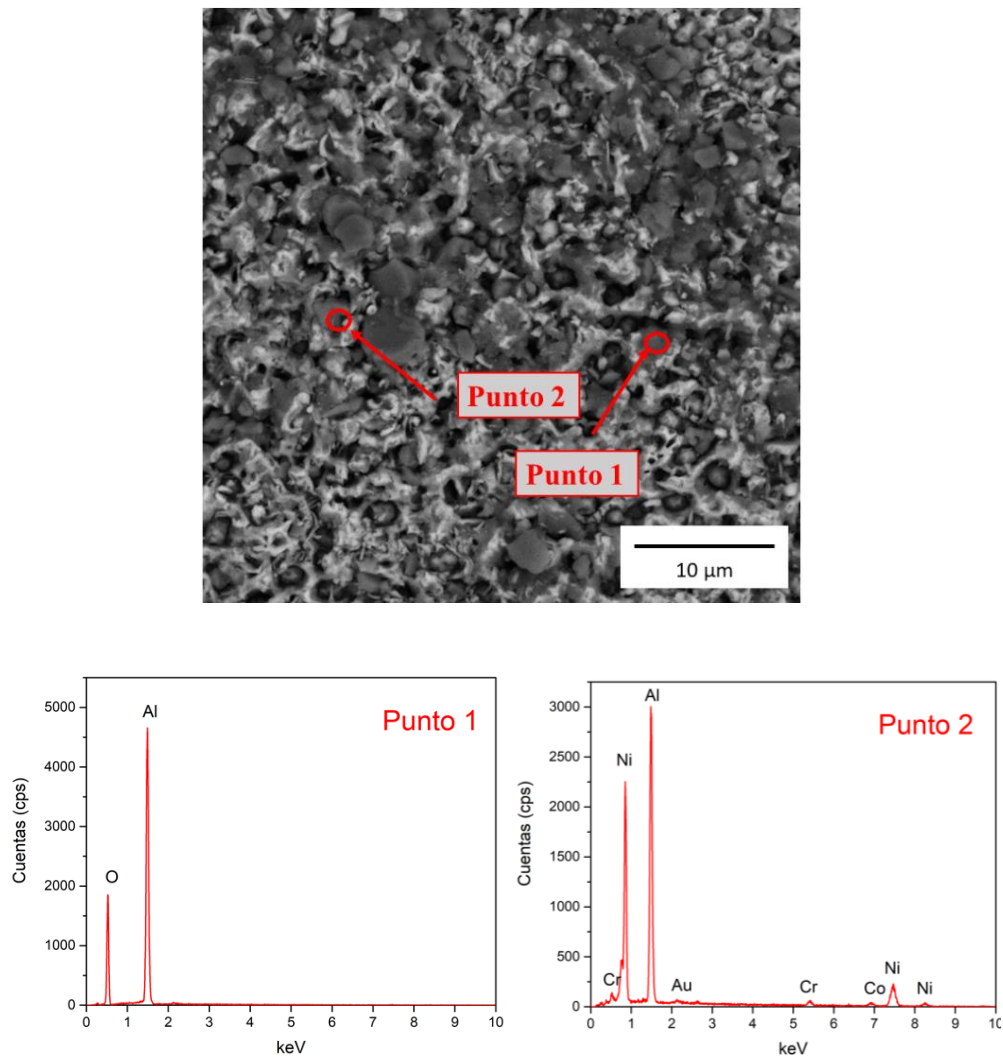


Figura 52. Análisis morfológico de la condición NiAlY a 2h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.6.9 Micrografía MEB de recubrimiento NiAlY a 3h y análisis de su composición

En este análisis a diferencia de los anteriores, se nota una presencia de Y en el área seleccionada 2, como se puede observar en la Figura 53 a una magnificación de 1 kx, Se puede ver que esta área tiene un tono muy oscuro esto debido a que, si bien sí hay presencia de Al y Ni, hay mayor presencia de oxígeno, así como Y en pequeñas cantidades. En el área 2, se tiene el recubrimiento esperado y una muy pequeña cantidad de Y, así como otros elementos de la superaleación. Se puede proponer que, este tiempo de reacción representa la génesis del recubrimiento que incorpora al elemento dopante.

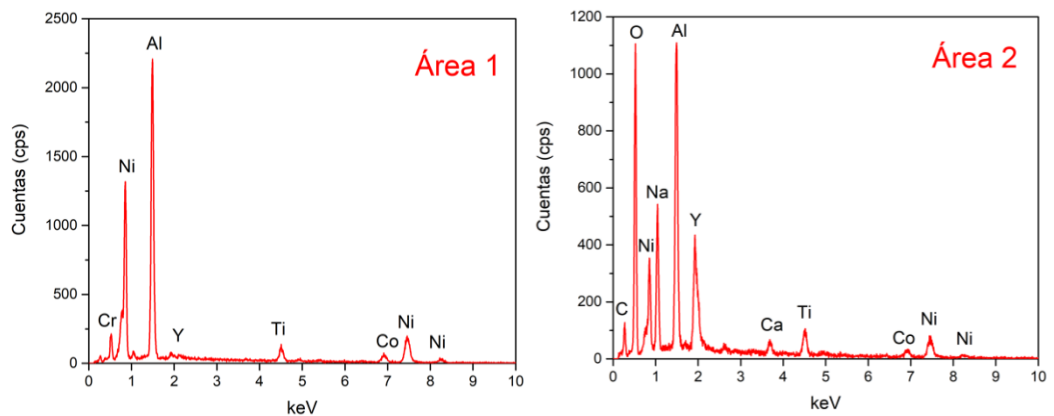
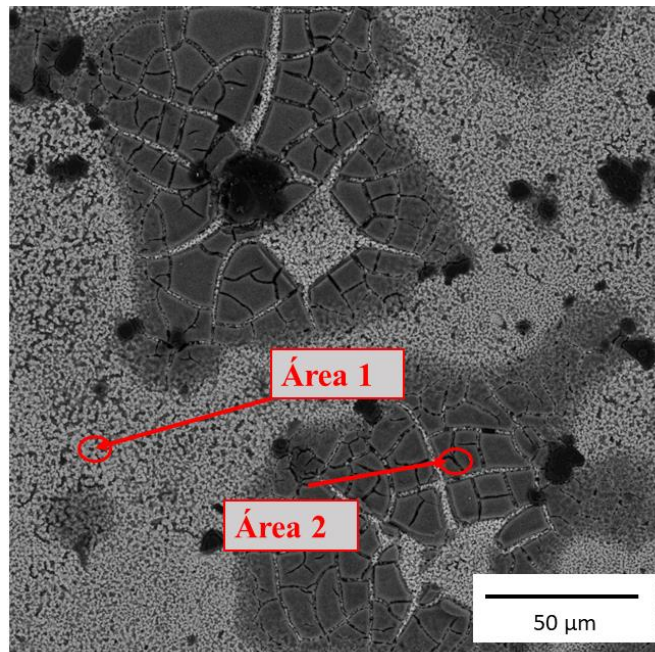


Figura 53. Análisis morfológico de la condición NiAlY a 3h por MEB con electrones retrodispersados.



### 4.7 Análisis de sección transversal con MEB y EDS

En las secciones anteriores se la caracterizó la superficie de los recubrimientos mediante DRX y MEB, sin embargo, el objetivo de este trabajo es desarrollar aluminizados a distintas condiciones, y la mejor manera de determinar si se formó un recubrimiento efectivo es mediante una caracterización MEB/EDS a la sección transversal de las muestras. A continuación, se presenta cada caso de análisis de sección transversal para las condiciones propuestas.

#### 4.7.1 Sección transversal de recubrimiento NiAl sin dopantes a 1h.

En este primer caso, se visualiza fácilmente en la Figura 54, el recubrimiento en el área 1, el espesor del recubrimiento fue de 9  $\mu\text{m}$  y los elementos predominantes en esta zona son Al y Ni (además de otros elementos de la superaleación como Cr, Mo, y Ti), por lo que se puede determinar que, en efecto, se formó el recubrimiento esperado. Respecto a la capa de interdifusión, se puede observar en la Figura 54, que predominan el Al y mayor cantidad de Ni en relación con la capa superior.

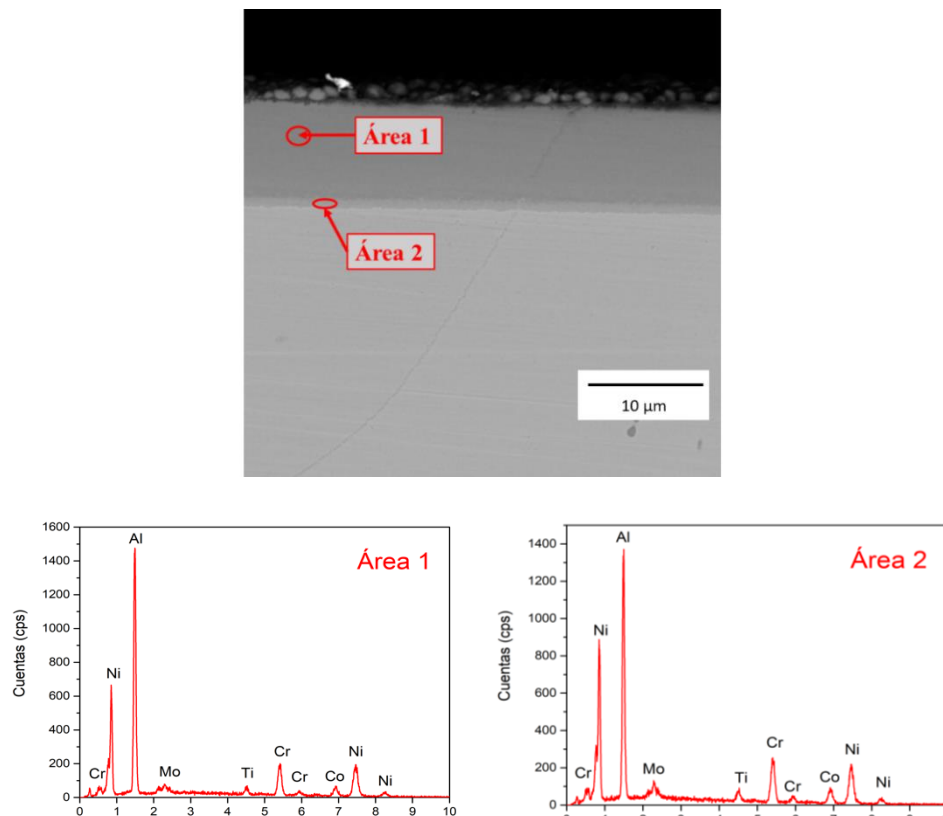


Figura 54. Análisis de composición de sección transversal de recubrimiento NiAl sin dopantes a 1h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.7.2 Sección transversal de recubrimiento NiAl sin dopantes a 3h.

En este análisis a 3h, se puede observar en la Figura 55 un recubrimiento de  $34\ \mu\text{m}$  mayor que el logrado a 1h. Además, la capa de interdifusión media tiene un espesor de  $12\ \mu\text{m}$  (área 2) mientras que la más interna es de  $5\ \mu\text{m}$  (área 3). En la capa más externa (área 1) se comprueba la presencia del recubrimiento de NiAl, así como una alta presencia de Cr, lo cual no se había observado en los análisis superficiales anteriores. Mientras que en las áreas 2 y 3, se tienen composiciones similares, solo que en el área 3 la composición de Al y Ni es muy similar, pero conforme se llega a la superficie aumenta el contenido del Al y disminuye el de Ni.

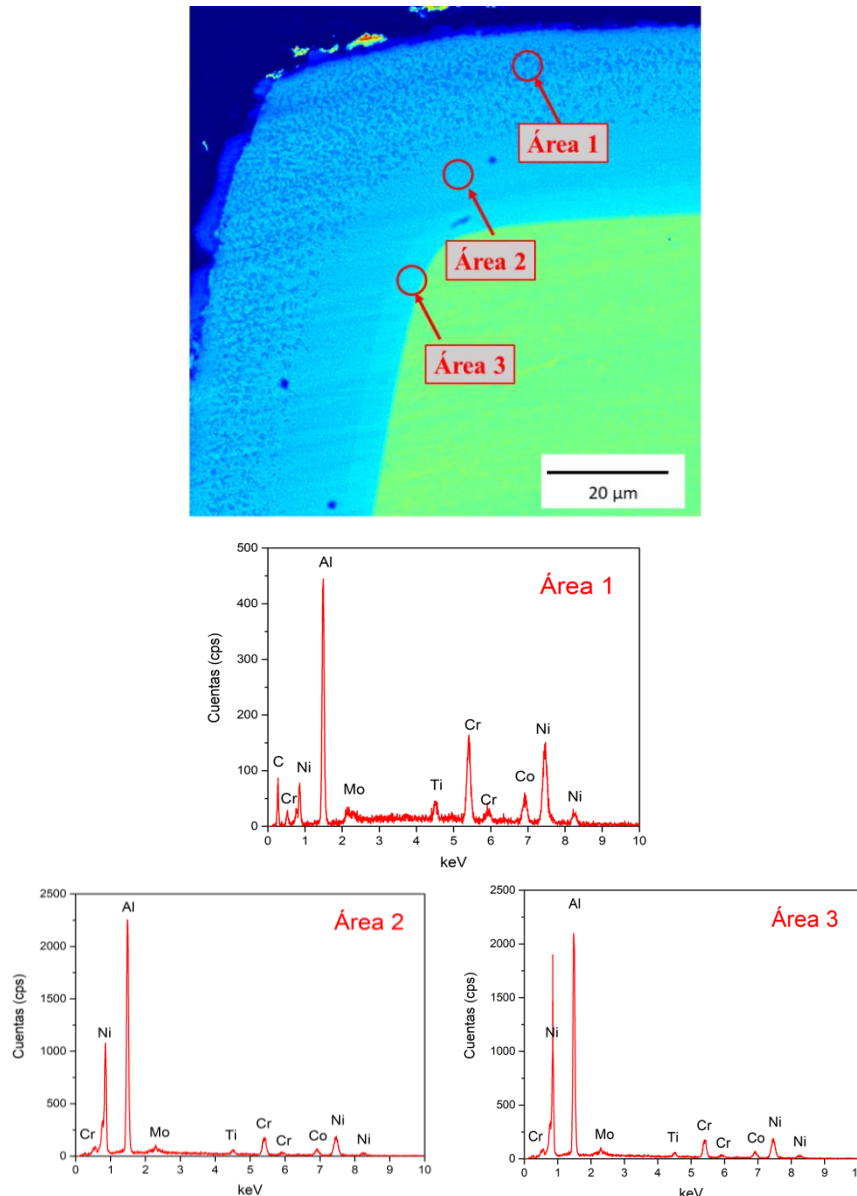


Figura 55. Análisis de composición de sección transversal de recubrimiento NiAl sin dopantes a 3h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.7.2.1 Análisis de mapeo de elementos por EDS en zona del recubrimiento para NiAl a 3h

Continuando con el análisis del recubrimiento logrado sin dopantes para las 3h, se realizó un análisis mapeo de composición química elemental de este para tener una mejor perspectiva, en la imagen superior de la Figura 56, se observa el recubrimiento y en las imágenes inferiores se nota la abundancia del aluminio, siendo el de mayor presencia, con lo que se comprueba que se ha logrado el aluminizado exitosamente. El Ni también es abundante, pero en menor proporción y los otros elementos (Cr, Co, Mo) se tienen en aún menor proporción, los cuales provienen del sustrato. Por ejemplo, en el caso del titanio (tercera imagen a la derecha) se tiene más concentración en la superficie más exterior del recubrimiento, esto debido a que se considera que las placas de Ti usadas para evitar la oxidación hayan reaccionado en esta zona.

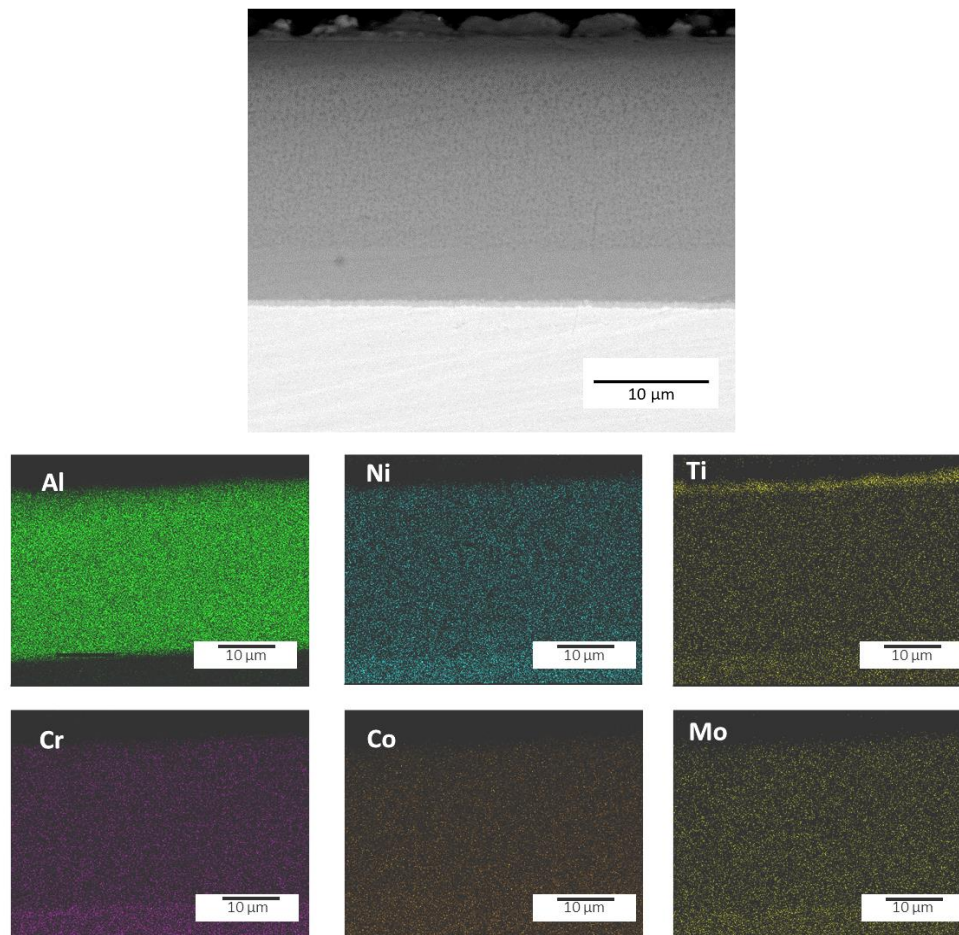


Figura 56. Análisis de mapeo elemental en sección transversal de NiAl a 3h de aluminizado por EDS.

### 4.7.3 Sección transversal de recubrimiento NiAl con Hf como dopante a 1h.

En cuanto a los recubrimientos aluminizados con Hf como dopante, se puede observar en la Figura 57, al recubrimiento NiAl el cual tiene un espesor de 24  $\mu\text{m}$ , sin embargo, no se logra apreciar dentro del recubrimiento esas zonas blancas que significarían presencia del Hf, solamente en la superficie más exterior se logran ver zonas blancas brillantes, esto se debe probablemente a que 1h es muy poco tiempo para que se deposite el Hf en el recubrimiento. Con esto se confirma lo que se analizó en el análisis superficial con MEB, en la subsección anterior. Podemos ver también en la Figura 57 que, en comparación, en el área 1 hay más presencia de Al en relación con el Ni, esto tiene sentido al tener una difusión del Al hacia adentro.

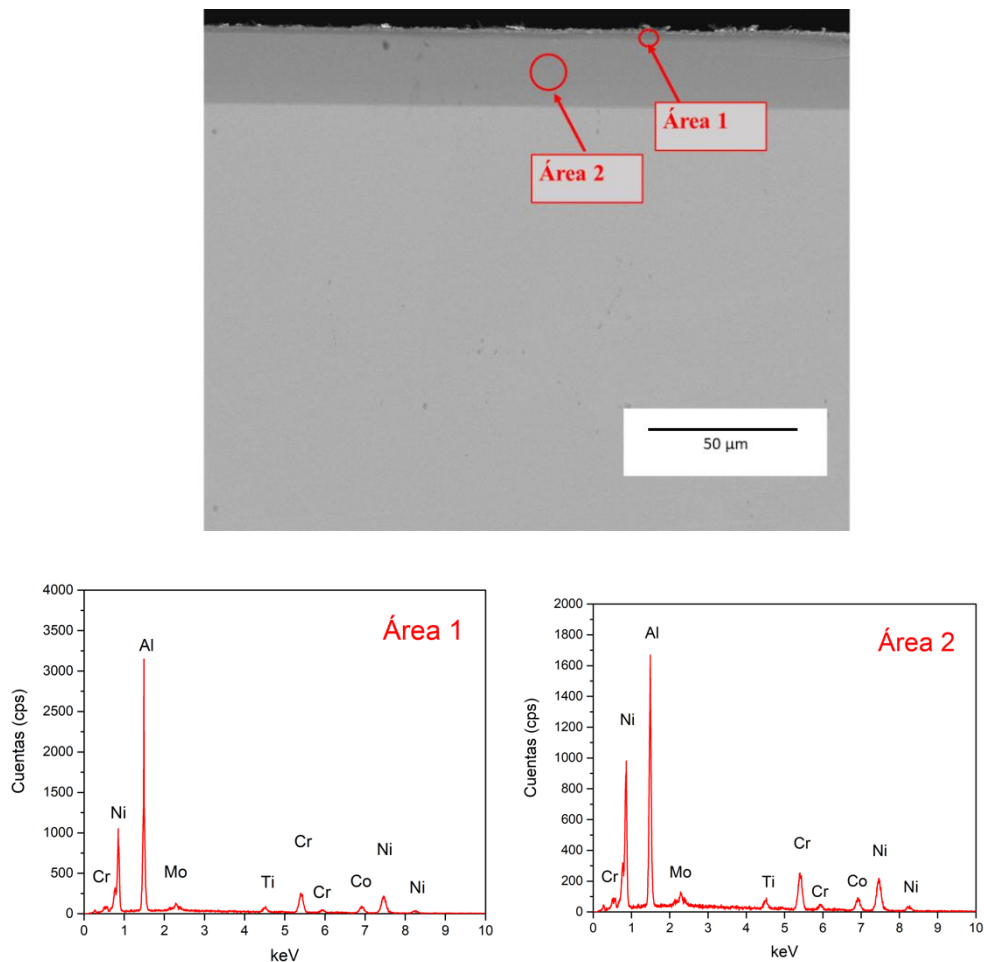


Figura 57. Análisis de composición de sección transversal de recubrimiento NiAl con Hf a 1h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.7.4 Sección transversal de recubrimiento NiAl con Hf como dopante a 3h.

En cuanto al análisis del recubrimiento con Hf como dopante a 3h, se tiene un recubrimiento logrado con espesor de 29  $\mu\text{m}$ . Así mismo, se seleccionaron 2 zonas (área 1 y 2) y únicamente en el área 1 se nota ligeramente la presencia del Hf como se puede notar en la Figura 58. De manera general, en el recubrimiento se comprueba la formación de la fase NiAl y la presencia de elementos de la superaleación como el Cr, Mo y Ti en menor proporción. Se puede observar que, en comparación con el caso anterior, en este caso hay mayor espesor del recubrimiento y este empieza a doparse de Hf, pero aún hay poca presencia, por lo que se puede requerir de mayor tiempo.

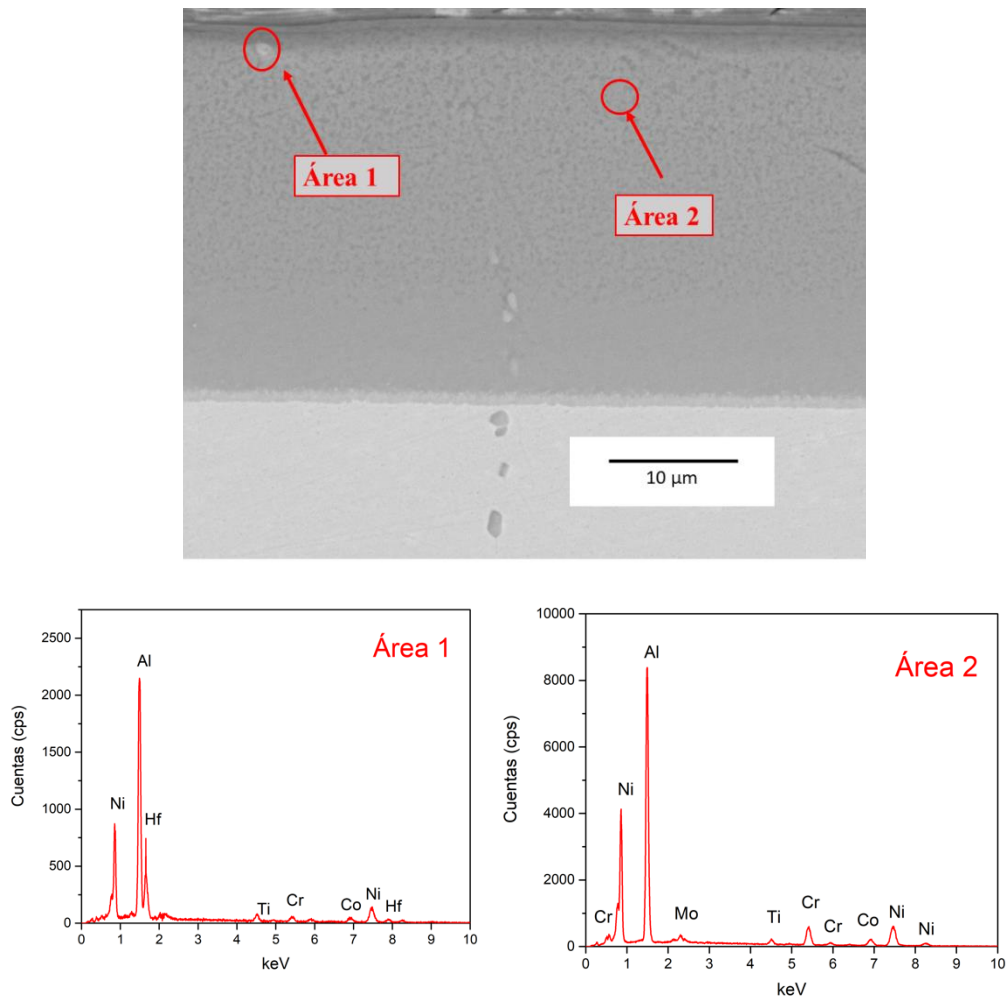


Figura 58. Análisis de composición de sección transversal de recubrimiento NiAl con Hf a 3h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.7.4.1 Análisis de mapeo de elementos en zona del recubrimiento para NiAlHf a 3h

Respecto al análisis del recubrimiento logrado con Hf como dopante a las 3h, en la imagen superior de la Figura 59, se observa el recubrimiento y en las imágenes inferiores se nota mapeo de elementos y la abundancia de estos en el recubrimiento siendo el de mayor presencia el Al, con lo que se comprueba nuevamente que se ha logrado el aluminizado exitosamente como lo fue en el caso sin dopantes, mientras que para el caso del Hf, este solo representa un 1% y aunque haya sido complicado notarlo en el análisis anterior, con este se confirma que se ha logrado depositar en el recubrimiento, sobre todo en la parte superior del mismo. Aunque puede ser necesario mayor tiempo o un método diferente para que logre hacer difusión más profundamente y obtener un recubrimiento más uniforme.

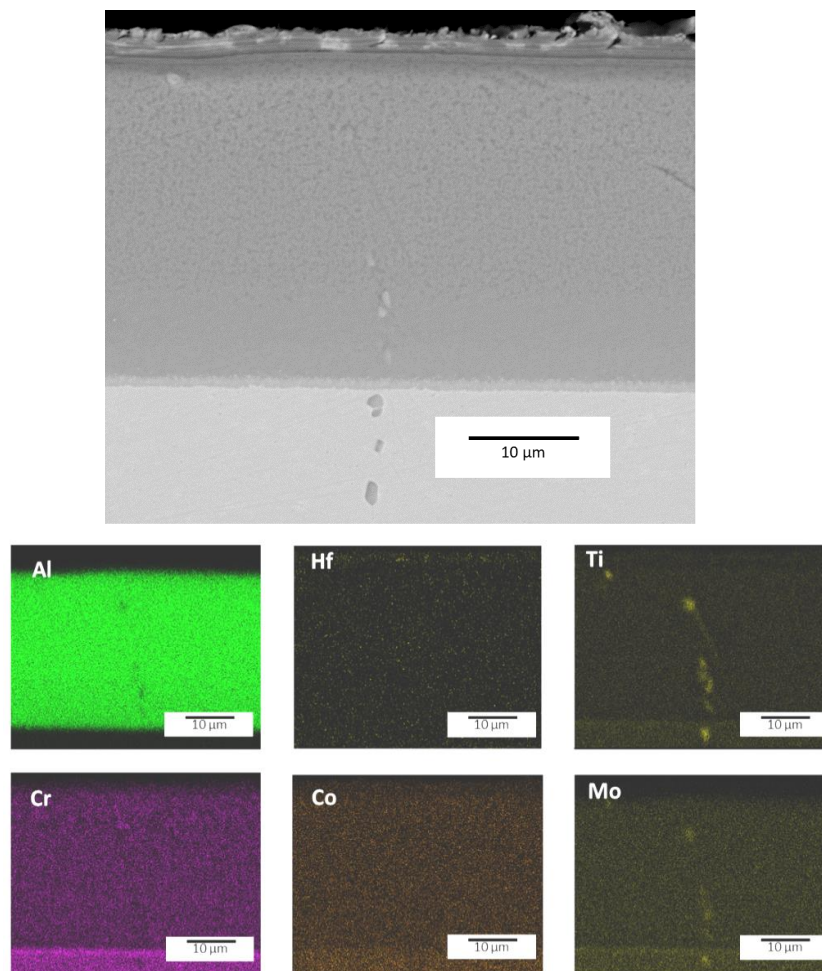


Figura 59. Análisis de mapeo elemental en sección transversal de recubrimiento NiAl con Hf a 3h por EDS.

#### 4.7.5 Sección transversal de recubrimiento NiAl con Y como dopante a 1h.

En cuanto al recubrimiento logrado con Y como dopante, se tiene el análisis que se ve en la Figura 60, en donde se logró un espesor de 22  $\mu\text{m}$ . De igual manera, se seleccionaron dos áreas, la superior en donde hay zonas más grisáceas (área 1) y la inferior donde se tiene un tono más uniforme (área 2). De acuerdo con el análisis de EDS, en el área 1 se forma el recubrimiento NiAl, con poca presencia de Ni y más de Al, mientras que en el área 2 se tiene la composición que se ha venido logrando de manera general a lo largo de este trabajo. Cabe destacar, que no se encontró presencia del Y, tanto en el análisis superficial, así como en el transversal, se podrá confirmar si se logró depositar en el caso de 3h.

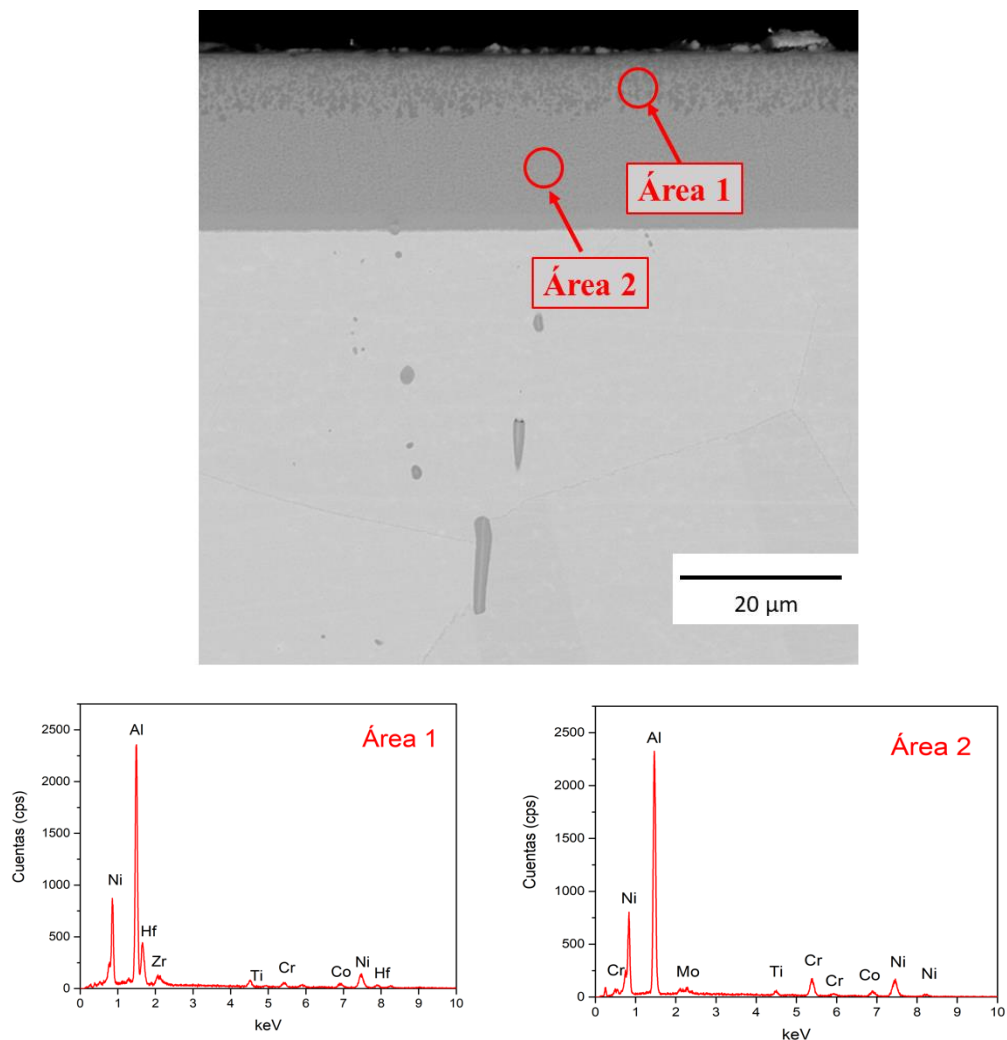


Figura 60. Análisis de composición de sección transversal de recubrimiento NiAl con Y a 1h por MEB con electrones retrodispersados.

#### 4.7.6 Sección transversal de recubrimiento NiAl con Y como dopante a 3h.

Se puede notar en el aluminizado con Y como dopante a 3h, que se forma un recubrimiento muy similar al anterior, solo que la zona con tonos más grisáceos (más presencia de Al) crece en mayor cantidad hacia adentro como se puede ver en la Figura 61. El recubrimiento tiene un espesor de 28  $\mu\text{m}$  y de este, el área 1 tiene mayor composición de Al, en el área 2 se tiene el recubrimiento que se ha estado logrando generalmente en este trabajo y en el área 3 se tiene la zona de interdifusión NiAl, pero con mayor porcentaje de Ni, lo cual tiene sentido debido a que el Ni tiene difusión hacia fuera y el Al hacia adentro, por lo tanto, hay más presencia de estos en las zonas correspondientes. Sin embargo, no se logró detectar presencia del Y en este recubrimiento a este tiempo.

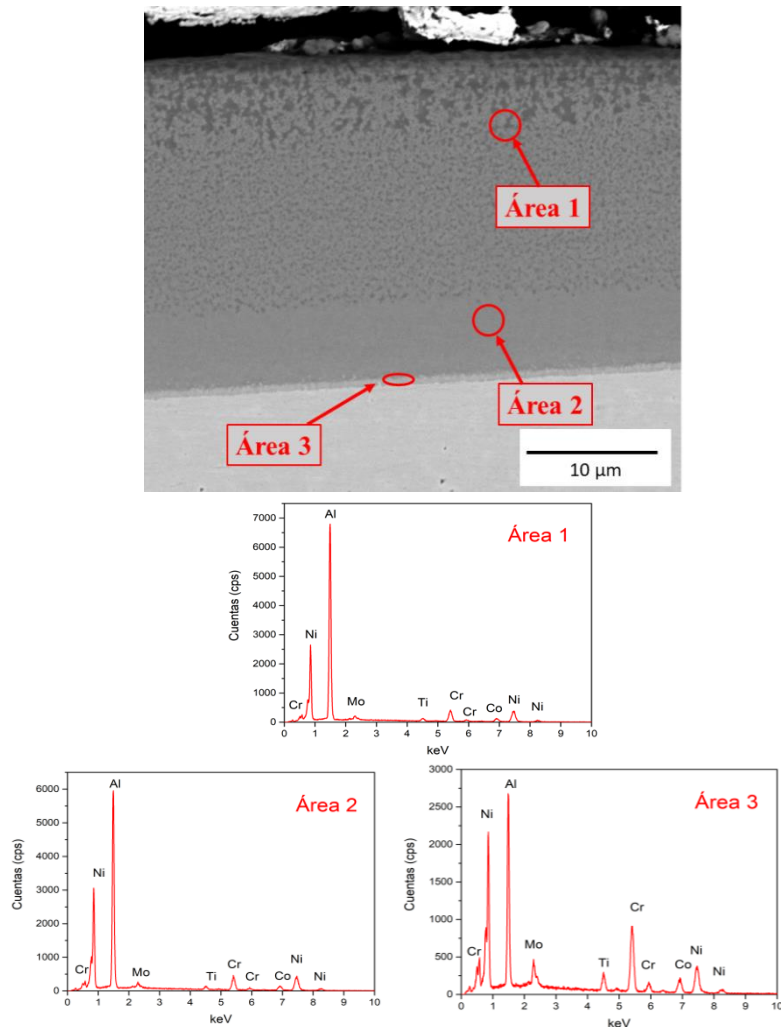


Figura 61. Análisis de composición de sección transversal de recubrimiento NiAl con Y a 3h por MEB con electrones retrodispersados.



#### 4.7.6.1 Análisis de mapeo de elementos en zona del recubrimiento para NiAlY a 3h

Respecto al análisis del recubrimiento logrado con Y como dopante a las 3h, en la imagen superior de la Figura 62 se observa el recubrimiento caracterizado por MEB con electrones retrodispersados y en las imágenes inferiores con el mapeo elemental realizado, se observa la abundancia de los elementos en el recubrimiento siendo el de mayor presencia de nueva cuenta el Al, con lo que se comprueba que se ha logrado el aluminizado exitosamente, como se logró en todos los casos a este tiempo, mientras que para el caso del Y, a diferencia del Hf, en este caso no se logra observar presencia del Y, con lo que se confirman los análisis de DRX y MEB al no encontrar presencia de este elemento en el recubrimiento, lo cual puede significar que se requiera de más tiempo u otra metodología para lograrlo.

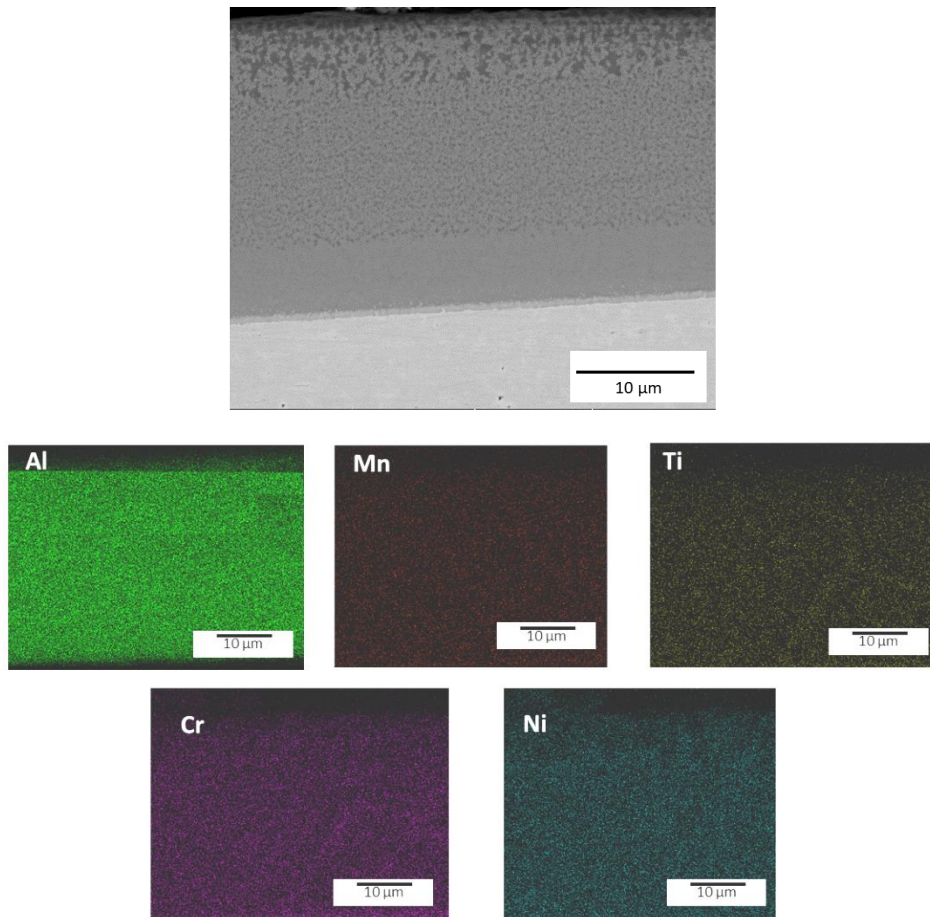


Figura 62. Análisis de mapeo de elementos en sección transversal de NiAlY a 3h de aluminizado por EDS.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta sección se discuten las conclusiones de los resultados más relevantes de este trabajo de investigación.

#### 5.1. Conclusiones

- Tomando en cuenta los análisis con microscopio óptico y MEB con EDS integrado, se puede concluir que las muestras más oxidadas en el proceso del aluminizado fueron las que tienen Y como dopante, esto puede ser debido al método usado, aunado a que el Y puede requerir de mayor tiempo para difundir en esta superaleación.
- De acuerdo con los difractogramas obtenidos, análisis de MEB superficiales y de sección transversal, se sabe que al menos en todos los casos se pudo lograr el aluminizado sin dopantes. Solo en el caso del Hf se pudo tener el recubrimiento con ligera presencia de este dopante, mientras que en el caso del Y no fue posible observar presencia de este elemento en los recubrimientos, se cree que esto es debido al método usado, así como, de mayor tiempo de exposición para permitir la difusión el Y en el mismo.
- Con los análisis de MEB en la superficie se pudo observar que la morfología en el caso de aluminizado sin dopante y con Hf e Y como dopantes es diferente. Para el caso del NiAl sin dopantes es una morfología de cristales que se ven uniformes conforme pasa el tiempo del aluminizado, mientras que, en el caso del Hf y el Y, son formas esferoidales y menos uniformes.
- De todos los recubrimientos logrados, tomando los casos con dopantes y sin dopantes el recubrimiento mayor fue logrado, en el caso del aluminizado sin dopantes con 34  $\mu\text{m}$  de espesor, viendo una tendencia de crecimiento conforme

pasa el tiempo del aluminizado (los mayores recubrimientos se lograron a 3h).

- Se observó que, en todos los recubrimientos a 2h, se tiene presencia de Ti. Se considera que esto sucede por las placas de Ti utilizadas en el proceso del aluminizado, para evitar la oxidación. Esto debido a que el Ti se encuentra principalmente en la parte superior de los recubrimientos.
- Se pudo visualizar también, que conforme pasa el tiempo de aluminizado, se empiezan a formar en la parte superior del recubrimiento fases más grisáceas que el resto, estas tienen altos contenidos de Cr, y mayor razón de Al-Ni.
- Para el caso del recubrimiento logrado con Hf a 3h del aluminizado, se pudo observar poca presencia del Hf en el mismo, por lo que posiblemente sea necesario más tiempo de aluminizado. Esta presencia se pudo confirmar mejor en el recubrimiento con el barrido elemental en el recubrimiento.
- En la mayoría de los recubrimientos se puede observar una zona, o más, de interdifusión, sobre todo a las 3h de aluminizado. En estas zonas de interdifusión con tonos más claros, se ha notado que hay razones mayores de Al-Ni, es decir, que la presencia de ambos está más equilibrada en esta zona, mientras que, en la zona del recubrimiento superior, el Al predomina. Esto debido a que el Al hace difusión hacia dentro (mayor en la superficie más exterior) y el Ni hacia afuera (mayor en el sustrato).

## 5.2 Recomendaciones

- Se ha notado que en aire quieto las muestras tienden a oxidarse fácilmente, se necesita un buen sellado en el crisol, por lo cual se recomienda que para lograr un buen sellado se realice un amarre con alambre de níquel, contrapesos de acero, zonas de contacto de tapa y crisol bien pulidas y lisas, placas de titanio pulidas, polvos bien compactos (sin aire en su interior), así como una atmósfera inerte, como lo puede ser gas argón, con esto se puede mejorar el proceso utilizado en este trabajo.
- Se recomienda usar tiempos más largos para los aluminizados con Y como dopante, ya que con tiempos cortos de hasta 3h no fue posible su difusión.

**BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Campbell F.C. (2006). Superalloys. En Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials UK: Elsevier. 211-266.
- [2] Reed R. C. (2006) The physical metallurgy of nickel and its alloys. The superalloys fundamentals and applications. UK: Cambridge University Press. 33-101.
- [3] Shaikh, A. Shaafi. (2018). Literature Review. Development of a  $\gamma'$  Precipitation Hardening Ni-Base Superalloy for Additive Manufacturing. Sweden: Chalmers Reproservice. 8-35.
- [4] N.d.(2015). Nickel Based Alloys-Phases and Corrosion Resistance. Henjia super metals. Recuperado 2 de noviembre de 2021, de: <https://supermetals.com/industrial-resources/nickel-based-alloys-phases-and-corrosion-resistance/>
- [5] Mejía, Mario. (2021). Comportamiento a alta temperatura de recubrimientos  $\beta$ -nial en la aleación Haynes 282 por medio de difusión termoquímica. Tesis de maestría. UANL. 19-25, 39-49.
- [6] Haynes International. (2017). HAYNES® Waspaloy alloy [Folleto o Panfleto]. Haynes, 1-7. de: [http://haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/waspaloy.pdf?sfvrsn=e77229d4\\_26](http://haynesintl.com/docs/default-source/pdfs/new-alloy-brochures/high-temperature-alloys/brochures/waspaloy.pdf?sfvrsn=e77229d4_26)
- [7] Goward, G.W., & Cannon, L. (1988). Pack Cementation Coatings for Superalloys: A Review of History, Theory, and Practice. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-transactions of The Asme. 150-154.
- [8] Werber, T. & Levin, L. & Ginzburg, A. & Klinger, L. & Katsman, Alexander. (1996). A New Method of Pack Aluminization. High Temperature Materials and Processes. 141-144.

- [9] R. Mévrel, C. Duret & R. Pichoir (1986) Pack cementation processes, *Materials Science and Technology*, 2:3, 201-206.
- [10] J.S. Smith, D.H. Boone. (1990) ASME Paper No. 90-GT-319, ASME, New York. 1-8.
- [11] K. Hünecke (2003). *Jet Engines*, Motorbooks Int. 1997, 6th print. 22-28.
- [12] Wang, Yongqing; Smialek, James L. Ph.D.; and Suneson, Marc. (2014) "Oxidation Behavior of Hf-Modified Aluminide Coatings on Inconel-718 at 1050°C" NASA Publications. 227.
- [13] B.M. Warnes, D.C. Punola. (2007) *Surf. Coat. Technol.* 94–95 .
- [14] Cocking JL, Richards PG, Johnston GR (1988) Comparative durability of six coating systems on first-stage gas turbine blades in the engines of a long-range maritime patrol aircraft. *Surf Coat Technol*; 36:37-47.
- [15] Wang Y. & Sayre G. (2008). Factors affecting the microstructure of platinum-modified aluminide coatings during a vapor phase aluminizing process. *Surface & coating technology*, 203, 1264-1272.
- [16] Wang Y. et al. (2011). Synthesis of Hf-modified aluminide coatings on Ni-base superalloys. *Surface & coatings technology*, 206, 1218-1228.
- [17] H. Baker (1992) ASM, Handbook, vol.3, Alloy Phase Diagram, ASM International. 1-74.
- [18] Birks, N, et. al. (2006). INTRODUCTION TO THE HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF METALS. UK: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. 271-305.
- [19] Chang Keh-Minn, Liu Xingbo. (2001) "Effect of  $\gamma'$  content on the mechanical behavior of the WASPALOY alloy system" *Materials Science and Engineering A308*. 2-8.
- [20] Smith W. F & Hashemi J. (2014) *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales*, quinta edición. México: Mc Graw Hill. 62-92.

- [21] Groover M. (2014) Introducción a los procesos de manufactura. México: Mc Graw Hill. 15-74.
- [22] Villalpando Hernández, S. (2014). Efecto de la temperatura y tiempo en la disolución de las fases  $\gamma'$  y carburos en dos aleaciones Waspaloy. Tesis de maestría. UANL. Eprints UANL. 51-75.
- [23] V.S.K.G. Kelekanjeri, R.A. Gerhardt. (2006) "Characterization of microstructural fluctuations in Waspaloy exposed to 760 °C for times up to 2500 h", *Electrochimica Acta* 51. 1873–1880.
- [24] Timothy P. G., Backman D.G., Wei D., Mourer D., Furrer D., Garg A. and Ellis D. (2000), " $\gamma'$  formation in a nickel-base disk superalloy", *Superalloys*, 405-414.
- [25] G. Ghosh, in: G. Petzow, G. Effenberg (Eds.) (1993) *Aluminum-Hafnium-Nickel, Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, MSI. VCH.
- [26] G.Y. Kim, J.D. Meyer, L.M. He, W.Y. Lee. (2001) *Elevated temperature coatings: Science and Technology IV*, TMS. 144.
- [27] Fisher G, Chan WY, Datta PK, Burnell-Gray JS. (1999) Noble metal aluminide coatings for gas turbines. *Platinum Met Rev*; 43(2), 59-61.