

Desarrollo y optimización de recubrimientos por proyección térmica para la mejora de propiedades de componentes



UNIVERSITAT
JAUME·I

Doctorando/a:
Laura Hueso Vallés

Director/a de la tesis:
Iván Cervera González

Abril / 2022



Programa de Doctorat en Tecnologies Industrials y Materiales

Escola de Doctorat de la Universitat Jaume I

Tesis Doctoral

**DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN
TÉRMICA PARA LA MEJORA DE PROPIEDADES DE COMPONENTES**

**Memoria presentada por Laura Hueso Vallés para optar al grado de doctora por la
Universitat Jaume I**



Castelló de la Plana, abril de 2022

Castelló de la Plana, abril 2022

Licencia CC Reconocimiento - Compartir igual (BY-SA).



*Se puede reutilizar contenido de tu tesis indicando expresamente que tu eres el autor/a.
También se pueden crear otras obras a partir de la tuya, siempre con la misma licencia que la de tu tesis.*

AGRADECIMIENTOS

La lista de personas que me han apoyado en la realización y materialización de esta tesis es larga y no me quiero dejar de nombrar a ninguna de ellas. Personalmente os lo he agradecido y os lo agradeceré.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.-Antecedentes	1
1.2.-Planteamiento del problema	17
1.3.- Objetivos de la experimentación	19
1.4.- Justificación de la investigación	21
1.5.- Planificación de la investigación	23
1.5.1. Ensayos previos	23
1.5.2. Preparación de las probetas	23
1.5.3. Caracterización de los materiales empleados y preparación de mezclas	24
1.5.4. Ensayos de caracterización	24
1.5.4.1. Conductividad térmica	24
1.5.4.2. Termogravimetría	24
1.5.4.3. Dureza	25
1.5.5. Análisis de resultados	25
1.5.6. Conclusiones	25
1.5.7. Diagrama de la planificación de la investigación	26

2.- MARCO TEÓRICO

2.1.- Fundamentos de la oxidación	28
2.1.1. Termodinámica de la reacción de oxidación	31
2.1.1.1. Formación de óxidos. Diagramas Ellingham/Richarson	32
2.1.1.2. Diagramas de especies de vapor	35
2.1.2. Cinética de la oxidación	37
2.1.2.1. Cinética lineal	40
2.1.2.2. Tránsito de cinética lineal a parabólica. Potencial	41
2.1.2.3. Cinética parabólica	42
2.1.2.4. Cinética logarítmica e logarítmica inversa	43
2.2. Oxidación a altas temperaturas	45
2.2.1. Oxidación de metales puros	46
2.2.1.1. Sistemas en los que se forma una capa de óxido	46
2.2.1.1.1. Oxidación del níquel	46
2.2.1.1.2. Oxidación del zinc	47
2.2.1.1.3. Oxidación del aluminio	47
2.2.1.2. Sistemas en los que se forma más de una capa de óxido	48
2.2.1.2.1. Oxidación del hierro	48
2.2.1.2.2. Oxidación del cobalto	50
2.2.1.3. Sistemas con especies con importante volatilidad	52
2.2.1.3.1. Oxidación del cromo	52
2.2.1.3.2. Oxidación del molibdeno y tungsteno	53

2.2.1.3.3. Oxidación del platino y rodio	54
2.2.1.3.4. Oxidación del silicio	55
2.2.1.4. Sistemas con importantes solubilidades en oxígeno	56
2.2.1.4.1. Oxidación de titanio	56
2.2.1.4.2. Oxidación del circonio	57
2.2.1.5. Sistemas con importante rotura de la capa de óxido	59
2.2.1.5.1. Oxidación de niobio	59
2.2.2. Oxidación de aleaciones	61
2.2.2.1. Oxidación de aleaciones Pt-Ni	62
2.2.2.2. Oxidación de aleaciones base Ni-Fe-Co	62
2.2.2.3. Oxidación de aleaciones Ni-Cr	62
2.2.2.4. Oxidación de aleación Fe-Cr	63
2.2.2.5. Oxidación de aleación Co-Cr	65
2.2.2.6. Oxidación de aleaciones MCrAlY	65
2.3. Materiales para oxidación a alta temperatura	69
2.3.1. Requisitos de los materiales para alta temperatura	70
2.3.1.1. Resistencia al medio	70
2.3.1.2. Resistencia al desgaste	70
2.3.1.3. Resistencia al creep	70
2.3.1.4. Corrosión-fatiga	71
2.3.1.5. Conductividad térmica	71
2.3.2. Fundiciones	71
2.3.3. Aceros	72
2.3.3.1. Aceros al carbono y ferríticos de baja aleación	72
2.3.3.2. Aceros inoxidable	74
2.3.4. Aleaciones base Ni, Fe-Ni y Co	75
2.3.5. Materiales refractarios no metálicos	76
2.3.6. Metales refractarios	76
2.3.6.1. Tungsteno	76
2.3.6.2. Molibdeno	76
2.3.6.3. Tántalo	77
2.3.6.4. Niobio	77
2.3.6.5. Circonio	77
2.3.6.6. Cromo	78
2.3.6.7. Renio	78
2.3.7. Cermets	78
2.4. Recubrimientos resistentes a alta temperatura	80
2.4.1. Tipos de recubrimientos resistentes a altas temperaturas	80
2.4.1.1. Aleaciones Ni-Cr	80
2.4.1.2. Aleaciones base hierro	81
2.4.1.3. Aleaciones base Ni y Co (MCrAlY)	81
2.4.2. Procesos de aplicación de recubrimientos resistentes a alta temperatura	83
2.4.2.1. Recubrimientos por difusión	85
2.4.2.2. Recubrimientos por superposición	85
2.4.2.2.1. Deposición física de vapor (PVD)	85
2.4.2.2.2. Proyección térmica	87

2.4.3. Sistemas de barrera térmica	88
2.4.3.1. Revestimiento cerámico (Top Coat)	91
2.4.3.2. Capa de anclaje (Bond Coat)	93
2.4.3.3. Capa de óxido crecido térmicamente (TGO)	95
2.4.3.4. Mejoras en las barreras térmicas	97
2.4.4. Recubrimientos a partir de materiales nanoestructurados	98
2.4.4.1. Recubrimientos obtenidos por proyección térmica	99
2.4.4.2. Propiedades de los recubrimientos	100
2.5. Proyección térmica	102
2.5.1. Introducción	102
2.5.1.1. Definición	102
2.5.1.2. Antecedentes históricos	104
2.5.1.3. Descripción del proceso	105
2.5.1.3.1. Deposición de las partículas	105
2.5.1.3.2. Formación del recubrimiento	108
2.5.1.4. Adherencia al sustrato	109
2.5.1.5. Propiedades de los recubrimientos	110
2.5.2. Clasificación de los procesos	111
2.5.3. Técnicas de proyección térmica	112
2.5.3.1. Calentamiento eléctrico	113
2.5.3.1.1. Proyección térmica por plasma	113
2.5.3.1.1.a. Proyección térmica por plasma atmosférico (APS)	113
2.5.3.1.1.b. Proyección térmica por plasma en vacío	115
2.5.3.1.2. Proyección térmica por arco eléctrico	116
2.5.3.2. Calentamiento por combustión	119
2.5.3.2.1. Oxifuel de alta velocidad (HVOF)	119
2.5.3.2.2. Proyección térmica por detonación (D-gun)	120
2.5.3.2.3. Proyección térmica oxifuel	121
2.5.3.2.3.a. Proyección por llama utilizando hilo o varilla	121
2.5.3.2.3.b. Proyección por llama utilizando polvo	122
2.5.3.3. Proyección térmica Fría de Alta Velocidad (cold spray)	123
2.5.4. Sostenibilidad de la proyección térmica	126
3.- MATERIALES, TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN	
3.1. Introducción	128
3.2. Descripción de las fases de la investigación	128
3.3. Descripción de los materiales utilizados	129
3.3.1. Acero inoxidable Dúplex 2462	129
3.3.2. Recubrimiento	132
3.3.2.1. Introducción	132
3.3.2.2. Recubrimiento de la capa de enganche (Bond Coat)	135
3.3.2.2.1. Aleación NiCrAlY	135
3.3.2.2.2. Material de refuerzo: alúmina	136
3.3.2.2.2.1. Alúmina micrométrica	138

3.3.2.2.2. Alúmina nanométrica	138
3.3.2.3. Recubrimiento cerámico (Top Coat)	139
3.3.2.3.1. circonia estabilizado con itria	139
3.4. Preparación de las muestras	142
3.4.1. Primer corte de muestras	142
3.4.2. Ejecución de orificios por electroerosión	142
3.4.3. Granallado	146
3.4.4. Limpieza y desengrase	148
3.4.5. Mezclado del polvo	149
3.5. Proyección térmica	150
3.5.1. Pistola de proyección térmica de oxifuel (OF)	150
3.5.1.1 Portamuestras	156
3.5.2. Proyección térmica de alta temperatura con plasma	156
3.6. Conductividad térmica	159
3.7. Análisis de dureza	161
3.8. Cortadora	167
3.9. Análisis termogravimétrico (TGA)	168
3.9.1. Sistema de control y representación de resultados	173
3.10. Horno de mufla	174
3.11. Microestructura	175
3.11.1. Microscopía óptica	175
3.11.2. Microscopía electrónica de barrido y Rayos X (SEM-EDS)	176
3.11.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	176
3.11.2.2. Microanálisis por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS)	179
3.11.2.3. Preparación de muestras para el ensayo de microscopía electrónica	179
3.11.2.3.1. Corte	180
3.11.2.3.2. Embutición en metacrilato	180
3.11.2.3.3. Desbaste	181
3.11.2.3.4. Pulido	182
4.- EXPERIMENTACIÓN, RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Proyección térmica de la capa de anclaje (oxifuel)	186
4.2. Proyección térmica de la capa cerámica (plasma)	189
4.3. Estudio del sistema multicapa (as sprayed)	192
4.3.1. Conductividad térmica	192
4.3.2. Análisis de dureza	194
4.3.3. Espesores de las capas del sistema	197
4.3.4. Microscopía electrónica de barrido y mapas de rayos X	198
4.4. Comportamiento del sistema multicapa a alta temperatura	210

4.4.1. Comportamiento del sistema multicapa a 1000°C durante 100 horas	211
4.4.1.1. Tratamiento térmico en mufla	211
4.4.1.2. Análisis termogravimétrico	214
4.4.1.2.1. Análisis termogravimétrico del acero	214
4.4.1.2.2. Análisis termogravimétrico de las diferentes muestras	216
4.4.1.2.2.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica	216
4.4.1.2.2.2. Muestra 2: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	219
4.4.1.2.2.3. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	220
4.4.1.2.2.4. Muestra 12: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina micrométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	222
4.4.1.2.2.5. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica	223
4.4.1.2.2.6. Muestra 14: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	225
4.4.1.2.2.7. Comparativa de resultados del ensayo termogravimétrico de las muestras	227
4.4.1.3. Microscopía electrónica de barrido y mapas de rayos X	232
4.4.1.3.1. Alúmina micrométrica como material de refuerzo	235
4.4.1.3.1.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica	238
4.4.1.3.1.2. Muestra 2: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	243
4.4.1.3.1.3. Muestra 3: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	249
4.4.1.3.1.4. Muestra 4: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% de alúmina micrométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	252
4.4.1.3.1.5. Muestra 7: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	257
4.4.1.3.1.6. Muestra 8: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% de alúmina micrométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	259
4.4.1.3.1.7. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	263
4.4.1.3.1.8. Muestra 12: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina micrométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	271
4.4.1.3.2. Alúmina nanométrica como material de refuerzo	277
4.4.1.3.2.1. Muestra 5: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica	277
4.4.1.3.2.2. Muestra 6: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% de alúmina nanométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	280
4.4.1.3.2.1. Muestra 9: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica	281
4.4.1.3.2.2. Muestra 10: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% de alúmina nanométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	284
4.4.1.3.2.1. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica	287
4.4.1.3.2.2. Muestra 14: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	294
4.4.1.3.3. Comparación de resultados	299
4.4.1.4. Conductividad térmica	301

4.4.2. Comportamiento a 1200°C durante 100 horas	304
4.4.2.1. Tratamiento térmico en mufla	304
4.4.2.2. Análisis termogravimétrico	305
4.4.2.2.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica	306
4.4.2.2.2. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	307
4.4.2.2.3. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica	308
4.4.2.2.4. Comparación de resultados	309
4.4.2.3. Microscopía electrónica	310
4.4.2.3.1. Alúmina micrométrica como material de refuerzo	310
4.4.2.3.1.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica	310
4.4.2.3.1.2. Muestra 2: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	314
4.4.2.3.1.3. Muestra 3: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	317
4.4.2.3.1.4. Muestra 4: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% de alúmina micrométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	320
4.4.2.3.1.5. Muestra 7: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	321
4.4.2.3.1.6. Muestra 8: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% de alúmina micrométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	324
4.4.2.3.1.7. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica	329
4.4.2.3.1.8. Muestra 12 Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina micrométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	334
4.4.2.3.2. Alúmina nanométrica como material de refuerzo	337
4.4.2.3.2.1. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica	337
4.4.2.3.2.2. Muestra 14: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y Al ₂ O ₃ como capa cerámica	342
4.4.2.3.3. Comparación de resultados	344
5.- CONCLUSIONES Y PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN	346
6.- REFERENCIAS	348

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Coste de la corrosión (CC en miles de millones de dólares y como % del PIB) por regiones del mundo.	4
Tabla 1.2. Relaciones sinérgicas entre abrasión, corrosión e impacto.	6
Tabla 1.3. Tratamientos superficiales y beneficios obtenidos.	9
Tabla 2.1. Estructura y propiedades térmicas de una selección de óxidos.	60
Tabla 2.2. Materiales compuestos, sus propiedades y aplicaciones.	79
Tabla 2.3. Procesos de recubrimiento y sus características.	83
Tabla 2.4. Tipos de Circona más comunes.	91
Tabla 2.5. Comparación de las características de los recubrimientos por proyección térmica.	110
Tabla 2.6. Resumen de las características de las técnicas de proyección térmica.	113
Tabla 2.7. Propuesta de Sostenibilidad de la Federación Británica de Recubrimientos,.	126
Tabla 3.1. Tabla de composición química del acero Dúplex 2462 (wt%)	129
Tabla 3.2. Composición másica de la superaleación utilizada como capa de enganche.	136
Tabla 3.3. Propiedades generales de la α -Al ₂ O ₃ .	137
Tabla 3.4. Composición química del ZrO ₂ .	139
Tabla 3.5. Propiedades del ZrO ₂ .	140
Tabla 3.6. Parámetros utilizados en el proceso de granallado.	147
Tabla 3.7. Parámetros de proyección térmica oxifuel fijos.	155
Tabla 3.8. Parámetros fijos de proyección por plasma.	159
Tabla 3.9. Parámetros para ensayo de dureza Rockwell.	165
Tabla 3.10. Condiciones de ensayo termogravimétrico.	172
Tabla 4.1. Diferentes porcentajes de material de refuerzo utilizados en la aleación NiCrAlY	186
Tabla 4.2. Parámetros fijos de proyección por plasma	189
Tabla 4.3. Muestras generadas tras la proyección térmica por plasma	189
Tabla 4.4. Resultados de conductividad térmica ((W/m.K) de las muestras sin tratamiento térmico	192
Tabla 4.5. Resultados de conductividad térmica ((W/m.K) de las muestras sin tratamiento térmico	193
Tabla 4.6. Valores experimentales de dureza Rockwell	195
Tabla 4.7. Resultados de la dureza Rockwell	196
Tabla 4.8. Resultados de los espesores de las capas de la TBC	198
Tabla 4.9. Ganancia de peso tras 1000°C durante 100 horas en mufla	211
Tabla 4.10. Datos para la determinación de la superficie de oxidación del acero Dúplex	214
Tabla 4.11. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 1	217
Tabla 4.12. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 1	219
Tabla 4.13. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 2	219
Tabla 4.14. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 2	220

Tabla 4.15. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 11	220
Tabla 4.16. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 1	222
Tabla 4.17. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 12	222
Tabla 4.18. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 12	223
Tabla 4.19. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 13	223
Tabla 4.20. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 13	225
Tabla 4.21. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 14	225
Tabla 4.22. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 14	227
Tabla 4.23. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) de los recubrimientos con la capa cerámica de alúmina	228
Tabla 4.24. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) de los recubrimientos con la capa cerámica de YSZ	229
Tabla 4.25. Comparativa de las constantes parabólica (Kp) y lineal (KI) a 1000°C durante 100 horas	230
Tabla 4.26. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY, tras la oxidación isotérmica 50 horas a 850°C, 100°C y 1150°C	233
Tabla 4.27. Datos de difusión de Fe con alúmina micrométrica como material de refuerzo a 1000°C durante 100 horas	300
Tabla 4.28. Datos de difusión de Fe con alúmina nanométrica como material de refuerzo a 1000°C durante 100 horas	300
Tabla 4.29. Resultados de conductividad térmica ((W/m.K) de las muestras tras 100 horas a 1000°C	302
Tabla 4.30. Conductividad térmica (W/m.K) a 1000°C durante 100 horas	303
Tabla 4.31. Comparación de la conductividad térmica ((W/m.K) sin tratamiento térmico y a 1000°C durante 100 horas	304
Tabla 4.32. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 1 para 1200°C	306
Tabla 4.33. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 1 a 1200°C	306
Tabla 4.34. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 11 para 1200°C	307
Tabla 4.35. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 11 a 1200°C	307
Tabla 4.36. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 13	308
Tabla 4.37. Valores de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 13	308
Tabla 4.38. Datos de difusión de Fe con alúmina micrométrica como material de refuerzo a 1200°C durante 100 horas	344
Tabla 4.39. Datos de difusión de Fe con alúmina nanométrica como material de refuerzo a 1200°C durante 100 horas	344

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Propiedades estudiadas en la Ingeniería de Superficies.	7
Figura 1.2. Espesor aproximado de diferentes tratamientos superficiales en ingeniería	10
Figura 1.3. Partes de una turbina de gas tradicional con recubrimientos aplicados por proyección térmica para evitar la oxidación y la corrosión.	21
Figura 1.4. Diagrama de planificación de la investigación	27
Figura 2.1. Diagrama de la sección transversal de la capa de un óxido formado sobre la superficie del metal.	28
Figura 2.2. Diagrama de Ellingham-Richardson.	34
Figura 2.3. Presiones de vapor de óxidos metálicos refractarios que presentan altas presiones de vapor a temperaturas superiores a 1000°C.	36
Figura 2.4. Oxidación de metal de alta temperatura: (a) adsorción de O ₂ , (b) disolución de O ₂ , (d) crecimiento capa de óxido, (e) capa de óxido gruesa.	37
Figura 2.5. Mecanismo de oxidación.	38
Figura 2.6. Esquema de formación de óxido a alta temperatura según modelo de Wagner.	39
Figura 2.7. Diferentes cinéticas de oxidación.	40
Figura 2.8. Cinética de oxidación parabólica.	42
Figura 2.9. Cinética de oxidación logarítmica y logarítmica inversa.	43
Figura 2.10. Mecanismo de formación de la zona porosa resultante entre el metal y la capa compacta de óxido de metal.	45
Figura 2.11. Estructura de NiO semiconductor.	46
Figura 2.12. Variación de la concentración de zinc intersticial de carga simple o doble a través de una escala de ZnO para presiones parciales de oxígeno altas y bajas.	47
Figura 2.13. Transiciones de la capa de alúmina en el metal de aluminio según rangos de temperatura, con curva típica TGA.	48
Figura 2.14. Mecanismo de oxidación del hierro mediante la difusión de varias especies.	49
Figura 2.15. Diagrama de fase hierro-oxígeno.	49
Figura 2.16. Constante de velocidad parabólica para la oxidación de cobalto a varias temperaturas y presiones.	51
Figura 2.17. Capas de CoO y Co ₃ O ₄ formadas sobre el cobalto después de 10 h en oxígeno.	51
Figura 2.18. Esquema de volatilización del óxido de cromo.	52
Figura 2.19. Diagrama de volatilidad de los sistemas Mo-O y W-O a 1250 K.	54
Figura 2.20. Masa perdida de los óxidos gaseosos de Pt y Rh en función de la presión parcial de oxígeno a 1400°C.	55
Figura 2.21. Diagrama de la volatilidad de especies de Si-O a 1250K.	55

Figura 2.22. Diagrama de fase Ti-O.	56
Figura 2.23. Diagrama de fase Zr-O.	57
Figura 2.24. Las formas cristalográficas de ZrO_2 a presión normal.	58
Figura 2.25. Gráfica sobre la tasa de crecimiento del ZrO_2 .	58
Figura 2.26. Diagrama esquemático de la oxidación de una aleación Ni-Cr.	63
Figura 2.27. Efecto de la adición de cromo en la tasa de corrosión del acero a 1000°C.	64
Figura 2.28. Diagramas esquemáticos de las morfologías de las capas formadas en (a) Fe-5%Cr, (b) Fe-10%Cr y (c) Fe-15%Cr.	65
Figura 2.29. Diagrama de resistencia a la oxidación y a la corrosión de diversos recubrimientos.	66
Figura 2.30. Esquema de la difusión de aniones de O y cationes de Al a través de la capa de Al_2O_3 en aleaciones MCrAlY a alta temperatura.	67
Figura 2.31. Esquemas de la morfología de las capas en las aleaciones de Ni-Cr-Al, Co-Cr-Al, Fe-Cr-A.	68
Figura 2.32. Temperatura de servicio típica de materiales en procesos y maquinaria industriales.	69
Figura 2.33. Oxidación de acero al carbono a 430,540, 650 y 760°C.	73
Figura 2.34. Diagrama de resistencia a la oxidación y a la corrosión de diversos recubrimientos.	82
Figura 2.35. Diferentes procesos de aplicación de recubrimientos resistentes a alta temperatura.	84
Figura 2.36. (a) Esquema de un dispositivo de PVD y (b) detalles de la relación entre composiciones de la piscina de vapor para la deposición de un recubrimiento.	86
Figura 2.37. Comparativa entre diferentes procesos de recubrimiento.	87
Figura 2.38. Micrografías electrónicas de barrido que muestra secciones transversales de recubrimientos TBCs aplicados por (a) proyección térmica y por (b) EB-PVD con granos columnares.	89
Figura 2.39. Esquema del sistema de barrera térmica (TBC).	90
Figura 2.40. Diagrama esquemático de un típico TBC	90
Figura 2.41. Estructura de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 .	92
Figura 2.42. Estructuras cristalinas de zirconia pura.	92
Figura 2.43. Diagrama de equilibrio de fases ZrO_2 - Y_2O_3 indicando las regiones de la fase tetragonal metaestable T y tetragonal T' del ZrO_2 .	93
Figura 2.44. a) Distribución esquemática de resistencia a la corrosión y resistencia a la oxidación de diferentes tipos de BC. b) Diagrama ternario para el Al, Cr y Ni.	94
Figura 2.45. Coeficiente de expansión térmica en función de la conductividad térmica para diversas TBC.	95
Figura 2.46. Diferentes tipologías de materiales nanoestructurados.	98
Figura 2.47. Estructura dúplex con estructura micro y nanométrica.	99
Figura 2.47. Aspecto del impacto sobre un recubrimiento convencional y nanométrico.	100
Figura 2.48. Micrografía SEM de grieta en recubrimiento micrométrico y nanométrico.	101

Figura 2.49. Esquema del proceso de proyección térmica.	103
Figura 2.50. Avances en proyección térmica, equipamiento, procesos y materiales.	104
Figura 2.51. Proceso de proyección térmica.	106
Figura 2.52. Simulación de la formación de un splat.	107
Figura 2.53. Impacto de los splats sobre un sustrato durante la formación de un recubrimiento.	107
Figura 2.54. Micrografía SEM de recubrimiento por proyección térmica tipo lamelar.	108
Figura 2.55. Tensiones inducidas en los recubrimientos proyectados térmicamente,.	110
Figura 2.56. Diferentes técnicas de proyección térmica.	112
Figura 2.57. Esquema del proceso de proyección térmica por plasma.	114
Figura 2.58. Equipamiento de proyección térmica por plasma totalmente automatizado.	115
Figura 2.59. Equipamiento de proyección térmica por plasma en vacío ChamPro-VPS System.	116
Figura 2.60. Esquema del proceso de proyección térmica por arco eléctrico.	117
Figura 2.61. Equipamiento de proyección térmica por arco eléctrico (a) manual, (b) de manejo semi-automático y (c) totalmente automatizado.	118
Figura 2.62. Esquema del proceso de proyección térmica de alta velocidad (HVOF).	119
Figura 2.63. Esquema del proceso de proyección térmica por detonación.	120
Figura 2.64. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando hilo.	121
Figura 2.65. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando polvo.	122
Figura 2.66. Esquema del sistema de proyección fría.	124
Figura 2.67. Equipamiento de proyección fría.	125
Figura 3.1. Imágenes SEM del acero Dúplex 2462	131
Figura 3.2. Espectros de puntos de interés del acero Dúplex 2462	132
Figura 3.3. Proceso de atomización de metal: (1) calentador; (2) inducción bobinas de calefacción; (3) metal fundido; (4) embudo; (5) salida calibrada; (6) metal líquido; (7) boquilla; (8) gas atomizador o líquido; (9) partículas metálicas.	133
Figura 3.4. Gránulo de YSZ formada por atomización de una suspensión de nanopartículas individuales de zircona estabilizada.	134
Figura 3.5. Secador por pulverización: (1a) atomizador centrífugo; (1b) boquilla del atomizador; (2) Bomba, (3) filtro de limpieza de gas; (4) calentador de gas; (5), distribuidor del gas; (6) cámara de secado; (7) conducto; (8) separador de polvo; (9) extractor de aire; (10) salida del conducto de gas.	135
Figura 3.6. Micrografía SEM de los polvos de aleación NiCrAlY.	136
Figura 3.7. Estructura cristalina de la alúmina.	137
Figura 3.8. Micrografía SEM de los polvos de alúmina micrométrica.	138
Figura 3.9. Micrografía SEM de alúmina nanométrica. (a) morfología de aglomerados y (b) partículas nanométricas.	139

Figura 3.10. Micrografía SEM de YSZ.	140
Figura 3.11. Estructuras cristalinas de zirconia pura.	141
Figura 3.12. Estructura de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 .	141
Figura 3.13. Esquema de los dos tipos de electroerosión.	143
Figura 3.14. Esquema del proceso de electroerosión.	143
Figura 3.15. Esquema de funcionamiento de la electroerosión.	144
Figura 3.16. Imagen del equipo de electroerosión Compact 2.	145
Figura 3.17. Equipo de electroerosión y cabezal empleado.	146
Figura 3.18. Esquema del proceso de funcionamiento de la boquilla de la chorreadora.	146
Figura 3.19. Equipo para granallado MEGA 4	147
Figura 3.20. Funcionamiento de la limpiadora por ultrasonidos Branson 2210.	148
Figura 3.21. Limpiadora de ultrasonidos Branson 2210.	149
Figura 3.22. Mezcladora rotatoria modelo Turbula.	150
Figura 3.23. Instalaciones para la proyección térmica de oxifuel de la Universidad Jaume I de Castellón.	151
Figura 3.24. Elementos principales de la pistola de proyección térmica oxifuel modelo Castodyn DS 8000.	152
Figura 3.25. Distribución del interior de la pistola de proyección térmica oxifuel modelo Castodyn DS 8000.	154
Figura 3.26. (a) Control de caudal de gases y (b) palanca de cierre rápido.	154
Figura 3.27. Portamuestras para proyección.	156
Figura 3.28. Proyección térmica por Plasma Atmosférico (APS).	157
Figura 3.29. Esquema de funcionamiento del equipo de conductividad térmica.	160
Figura 3.30. Sensor del C-Therm TCi sin o con la muestra.	161
Figura 3.31. Esquema de dureza de ensayo Brinell.	162
Figura 3.32. Penetrador Vickers	163
Figura 3.33. Secuencia de cargas y profundidades en el ensayo Rockwell.	165
Figura 3.34. Imágenes del durómetro Hoytom.	166
Figura 3.35. Imágenes de la cortadora de precisión Accutom-10 de la casa Struers.	168
Figura 3.36. Termobalanza TGA 92.	169
Figura 3.37. Esquema general de la termobalanza TGA 92.	170
Figura 3.38. Esquema de funcionamiento de la termobalanza TGA 92 .	171

Figura 3.39. (a) montaje de la muestra para la realización del ensayo de oxidación a alta temperatura y (b) detalle de su balanza.	172
Figura 3.40. Hipotética gráfica que representa la ganancia en masa respecto al tiempo para una reacción de oxidación, donde se muestran posibles situaciones (de forma exagerada).	173
Figura 3.41. Horno de mufla Thermolyne 47900.	174
Figura 3.42. Fundamento físico de funcionamiento del microscopio óptico.	175
Figura 3.43. Microscopio óptico Leica.	176
Figura 3.44. Esquema de funcionamiento del SEM.	177
Figura 3.45. Imagen del Microscopio de barrido JEOL 7001F FEG.	178
Figura 3.46. Tronzadora Buehler Abrasimet 2 de disco abrasivo.	180
Figura 3.47. Prensa Metaserv de Buehler .	181
Figura 3.48. Desbastadora Metaserv 2000.	182
Figura 3.49. Pulidora Metaser de la marca Buehler.	183
Figura 4.1. Imágenes de las muestra con el recubrimiento realizado con proyección térmica oxifuel	188
Figura 4.2. Imágenes de las muestra con el recubrimiento realizado con proyección térmica con plasma	191
Figura 4.3. Dibujo de las zonas a realizar el análisis de dureza	195
Figura 4.4. Representación gráfica de los resultados de dureza Rockwell	197
Figura 4.5. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY de la muestra 1	200
Figura 4.6. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY de la muestra 2	202
Figura 4.7. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 5% de alúmina micrométrica de la muestra 3	203
Figura 4.8. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 5% de alúmina nanométrica de la muestra 6	205
Figura 4.9. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 10% de alúmina micrométrica de la muestra 8	206
Figura 4.10. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 20% de alúmina micrométrica de la muestra 11	207
Figura 4.11. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 20% de alúmina nanométrica de la muestra 13	209
Figura 4.12. Gráfica de aumento de peso de las muestras a 1000°C durante 100 horas en mufla	213
Figura 4.13. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra del acero Dúplex 2462	215
Figura 4.14. Imagen de la muestra de acero después del ensayo TGA	216
Figura 4.15. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 1 durante 100 horas	217
Figura 4.16. Imagen de la muestra 1 después del ensayo con TGA	217

Figura 4.17. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 2 durante 100 horas	219
Figura 4.18. Imagen de la muestra 2 después del ensayo con TGA	220
Figura 4.19. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 11 durante 100 horas	221
Figura 4.20. Imagen de la muestra 11 después del ensayo con TGA	221
Figura 4.21. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 12 durante 100 horas	222
Figura 4.22. Imagen de la muestra 12 después del ensayo con TGA	223
Figura 4.23. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 13 durante 100 horas	224
Figura 4.24. Imagen de la muestra 13 después del ensayo con TGA	224
Figura 4.25. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 14 durante 100 horas	226
Figura 4.26. Imagen de la muestra 14 después del ensayo con TGA	226
Figura 4.27. Comparativa TGA con capa cerámica de alúmina	227
Figura 4.28. Comparativa TGA con capa cerámica de YSZ	229
Figura 4.29. Comparativa TGA de todas las muestras a 1000°C durante 100 horas	230
Figura 4.30. Micrografía de la sección transversal del sistema acero-NiCrAlY tras la oxidación isotérmica a 850°C	234
Figura 4.31. Imagen SEM de la muestra 1 1000°C durante 100 horas	238
Figura 4.32. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 1 1000°C durante 100 horas	240
Figura 4.33 Mapping de la muestra 1 1000°C durante 100 horas	242
Figura 4.34. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 1 1000°C durante 100 horas	242
Figura 4.35. Imagen SEM de la muestra 2 1000°C durante 100 horas	243
Figura 4.36. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 2 1000°C durante 100 horas	246
Figura 4.37 Mapping de la muestra 2 1000°C durante 100 horas	248
Figura 4.38. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 2 1000°C durante 100 horas	248
Figura 4.39. Imagen SEM de la muestra 3 1000°C durante 100 horas	249
Figura 4.40. Mapping de la muestra 3 1000°C durante 100 horas	251
Figura 4.41. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 3 1000°C durante 100 horas	251
Figura 4.42. Imagen SEM de la muestra 4 1000°C durante 100 horas	252
Figura 4.43. Espectros de las diferentes fases observadas de la muestra 4 1000°C durante 100 horas	253
Figura 4.44. Mapping de la muestra 4 1000°C durante 100 horas	255
Figura 4.45. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 4 1000°C durante 100 horas	256
Figura 4.46. Imagen SEM de la muestra 7 1000°C durante 100 horas	257

Figura 4.47 Mapping de la muestra 7 1000°C durante 100 horas	258
Figura 4.48. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 7 1000°C durante 100 horas	259
Figura 4.49. Imagen SEM de la muestra 8 1000°C durante 100 horas	259
Figura 4.50. Espectro de las diferentes fases observadas de la muestra 8 1000°C durante 100 horas	260
Figura 4.51. Mapping de la muestra 8 1000°C durante 100 horas	262
Figura 4.52. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 8 1000°C durante 100 horas	262
Figura 4.53. Imagen SEM de la muestra 11 1000°C durante 100 horas	263
Figura 4.54. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 11 1000°C durante 100 horas	269
Figura 4.55. Mapping de la muestra 11 1000°C durante 100 horas	270
Figura 4.56. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 11 1000°C durante 100 horas	270
Figura 4.57. Imagen SEM de la muestra 12 1000°C durante 100 horas	271
Figura 4.58. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 12 1000°C durante 100 horas	273
Figura 4.59. Mapping de la muestra 12 1000°C durante 100 horas	275
Figura 4.60. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 12 1000°C durante 100 horas	275
Figura 4.61. Imagen SEM de la muestra 5 1000°C durante 100 horas	277
Figura 4.62. Mapping de la muestra 5 1000°C durante 100 horas	279
Figura 4.63. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 5 1000°C durante 100 horas	279
Figura 4.64. Imagen SEM de la muestra 6 1000°C durante 100 horas	280
Figura 4.65. Imagen SEM de la muestra 9 1000°C durante 100 horas	281
Figura 4.66. Mapping de la muestra 9 1000°C durante 100 horas	283
Figura 4.67. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 9 1000°C durante 100 horas	283
Figura 4.68. Imagen SEM de la muestra 10 1000°C durante 100 horas	284
Figura 4.69. Mapping de la muestra 10 1000°C durante 100 horas	285
Figura 4.70. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 10 1000°C durante 100 horas	286
Figura 4.71. Imagen SEM de la muestra 13 1000°C durante 100 horas	287
Figura 4.72. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 13 1000°C durante 100 horas	291
Figura 4.73. Mapping de la muestra 13 1000°C durante 100 horas	292
Figura 4.74. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 13 1000°C durante 100 horas	293
Figura 4.75. Imagen SEM de la muestra 14 1000°C durante 100 horas	294
Figura 4.76. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 14 1000°C durante 100 horas	297

Figura 4.77. Mapping de la muestra 14 1000°C durante 100 horas	299
Figura 4.78. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 14 1000°C durante 100 horas	299
Figura 4.79. Imagen de la mufla con las muestras para determinar la conductividad térmica tras 100 horas a 1000°C	301
Figura 4.80. Imagen de las muestras en la mufla después de estar 100 horas a 1200°C	305
Figura 4.81. Cinética de la oxidación a 1200°C de la muestra 1 durante 50 horas	306
Figura 4.82. Cinética de la oxidación a 1200°C de la muestra 11 durante 50 horas	307
Figura 4.83. Cinética de la oxidación a 1200°C de la muestra 13 durante 50 horas	308
Figura 4.84. Cinética de la oxidación a 1200°C de las muestras	309
Figura 4.85. Imagen SEM de la muestra 1 1200°C durante 100 horas	310
Figura 4.86. Espectro de las diferentes fases observadas en la interfase sustrato-capas de enganche de la muestra 1 1200°C durante 100 horas	310
Figura 4.87. Mapping de la muestra 1 1200°C durante 100 horas	312
Figura 4.88. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 1 1200°C durante 100 horas	313
Figura 4.99. Imagen SEM de la muestra 2 a 1200°C durante 100 horas	314
Figura 4.100. Imagen SEM de la muestra 2 a 1200°C durante 100 horas en la zona de la interfase sustrato-capas de enganche	314
Figura 4.101. Mapping de la muestra 2 1200°C durante 100 horas	316
Figura 4.102. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 2 1200°C durante 100 horas	317
Figura 4.103. Imagen SEM de la muestra 3 a 1200°C durante 100 horas	317
Figura 4.104. Mapping de la muestra 3 1200°C durante 100 horas	319
Figura 4.105. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 3 1200°C durante 100 horas	320
Figura 4.106. Imagen SEM de la muestra 4 a 1200°C durante 100 horas	320
Figura 4.107. Imagen SEM de la muestra 7 a 1200°C durante 100 horas	321
Figura 4.108. Imagen SEM de la muestra 7 a 1200°C durante 100 horas de la interfase sustrato-capas de enganche.	321
Figura 4.109. Mapping de la muestra 7 1200°C durante 100 horas	323
Figura 4.110. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 7 1200°C durante 100 horas	324
Figura 4.111. Imagen SEM de la muestra 8 a 1200°C durante 100 horas	324
Figura 4.112. Espectro de las diferentes fases observadas en la interfase sustrato-capas de enganche de la muestra 8 1200°C durante 100 horas	326
Figura 4.113. Mapping de la muestra 8 1200°C durante 100 horas	328
Figura 4.114. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 8 1200°C durante 100 horas	328
Figura 4.115. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 11 1200°C durante 100 horas	331

Figura 4.116. Mapping de la muestra 11 1000°C durante 100 horas	333
Figura 4.117. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 11 1200°C durante 100 horas	333
Figura 4.118. Imagen SEM de la muestra 12 1200°C durante 100 horas	334
Figura 4.119. Mapping de la muestra 12 1200°C durante 100 horas	335
Figura 4.120. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 12 1200°C durante 100 horas	336
Figura 4.121. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 13 1200°C durante 100 horas	339
Figura 4.122. Mapping de la muestra 13 1200°C durante 100 horas	341
Figura 4.123. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 13 1200°C durante 100 horas	341
Figura 4.124. Mapping de la muestra 14 1200°C durante 100 horas	343
Figura 4.125. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 14 1200°C durante 100 horas	343

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1.-Antecedentes

El desarrollo tecnológico de nuestra civilización ha ido exigiendo materiales capaces de aguantar procesos de alta temperatura. La degradación que sufren los materiales a altas temperaturas es un problema importante en los diferentes sectores industriales, ya que la corrosión y desgaste a los que se ven sometidos, disminuye notablemente su vida útil. Además, este fenómeno es fundamental en la selección de materiales para la construcción del equipamiento industrial (Khanna, 2002; Lai, 1990).

Con el término corrosión a alta temperatura se hace referencia a la degradación química que sufre un material a temperaturas superiores a la ambiente, y expuesto en una ambiente corrosivo. Este tipo de corrosión no requiere la presencia de ningún líquido electrolito. Es un término relativo, que varía de metal a metal y también según el tipo de ambiente. Cuando se habla de corrosión a alta temperatura se engloba la alta temperatura en sí misma, y el medio o ambiente donde se encuentra el material (Khanna, 2002).

¿Cómo difiere la corrosión a alta temperatura de las llamadas bajas temperaturas o corrosión a temperatura ambiente?

Muchos metales y aleaciones, cuando se exponen al aire, incluso a temperatura ambiente, forman compuestos superficiales, que pueden ser óxidos u otros compuestos, dependiendo de la contaminación del aire. La formación del compuesto tiene lugar porque el metal no es estable como tal en el medio ambiente. Por lo cual tiende a sufrir una reacción para alcanzar una forma estable.

Un trozo de hierro o acero dulce, cuando se expone al aire, forma una capa de óxido delgada que crece lentamente en la superficie, y se requiere de microscopía para una caracterización detallada. Se tarda de unas pocas horas a unos pocos días, en observar un aumento del espesor de la capa de óxido formada, si la muestra se expone a la misma atmósfera, en un horno a una temperatura mucho más alta que la temperatura ambiente. Debido al aumento en la velocidad de reacción a temperaturas más altas, muchos metales y aleaciones tienden a formar productos estables y, por lo tanto, sufren degradación. La degradación del material debido a la reacción con el medio ambiente aumenta muchas veces con el aumento de la temperatura.

Al diseñar aleaciones para su uso a temperaturas elevadas, las aleaciones no solo deben ser lo más resistentes posible a los efectos producidos por la reacción con oxígeno, sino que también es necesaria la resistencia al ataque de otros oxidantes

en el medio ambiente. Además, el medio ambiente no siempre es solo un gas, ya que, en la práctica, la deposición de cenizas en las aleaciones no es infrecuente.

Por lo tanto, es más realista en estos casos, hablar de la resistencia a la corrosión a alta temperatura de los materiales en lugar de su resistencia a la oxidación (Khanna, 2002).

Estudiar la corrosión a alta temperatura es necesario para conocer:

- Cómo de rápido reaccionan los metales con el medio a altas temperaturas.
- Cuál es el mecanismo de la reacción.
- Cómo de corrosivo es el ambiente.
- Cómo controlar la reacción o cómo proteger el metal de la degradación.
- Cómo seleccionar el material para las aplicaciones a alta temperatura.

Por ejemplo, en los años 40 del siglo pasado, uno de los mayores desafíos fue la introducción de la turbina de gas en la industria aeronáutica, y a día de hoy, esta sigue siendo la tecnología que estimula el estudio para el desarrollo de aleaciones de alta temperatura. Para esta aplicación, se hace difícil conciliar las demandas de diseño de aleaciones con propiedades mecánicas adecuadas a procesos de alta temperatura y aquellas capaces de resistir la corrosión que puede generarse (Habib et al., 2006).

Una complicación adicional es que ahora, las temperaturas de entrada de la turbina han aumentado a más de 1350° C; mientras que la capacidad de resistencia intrínseca de las mejores aleaciones actualmente disponibles no excede de 1000° C.

Todas estas aplicaciones de metal y aleaciones a alta temperatura demandan materiales que posean una variedad de propiedades tales como resistencia, tenacidad, resistencia a la fatiga, resistencia a la fluencia, conformabilidad, y no menos resistencia a la degradación por reacción con el medio ambiente.

El cumplimiento de estos requisitos simultáneamente no siempre puede ser conseguido por una determinada aleación. Por ejemplo, en el caso del desarrollo de superaleaciones, la alta resistencia mecánica se consigue con altos contenidos de aluminio y relativamente bajos de cromo. Pero esto es a expensas de la resistencia a corrosión, que requiere un alto contenido en este último. Se hace necesario utilizar un camino alternativo para poder aunar los altos requerimientos de resistencia tanto al deterioro mecánico (desgaste) como químico (oxidación/corrosión).

Esto ha llevado a estudiar estas funciones por separado. Una aleación con propiedades mecánicas adecuadas y quizás, con una resistencia a la corrosión baja, protegida por la aplicación de un recubrimiento que tiene una excelente resistencia a la corrosión, pero propiedades mecánicas bajas.

Esencialmente, todos los materiales metálicos susceptibles de ser utilizados son inestables en estos entornos de alta temperatura, y los diversos procesos de oxidación son altamente exotérmicos. La única razón por la que es posible obtener materiales que se pueden usar en estas condiciones de degradación a alta temperatura, es que el producto de reacción (el óxido) forme una "capa protectora" en la superficie del componente, lo cual, es la base de la ciencia de la oxidación a alta temperatura y la resistencia a la corrosión. Las capas de óxido pueden formarse durante el servicio por la reacción de los elementos del material con el oxígeno del ambiente o pueden ser producidas mediante una deliberada pre-oxidación en atmósferas y temperaturas adecuadas. La acción protectora de estas capas de óxidos depende de su capacidad de reducir la velocidad de la reacción de oxidación, actuando como una barrera para la difusión entre sustrato y el medio. Por lo tanto, la resistencia a oxidación juega un papel clave en la aplicación de materiales para alta temperatura, así como su comportamiento termo-mecánico (Agüero, 2007).

Un ejemplo, son aleaciones de aluminio y cromo, el aluminio aporta alta resistencia mecánica a la aleación, mientras que el cromo aporta gran resistencia a la corrosión. Por tanto la mayor presencia de uno frente a otro enfrenta propiedades mecánicas elevadas frente a su resistencia a la oxidación.

Uno de los métodos más utilizados para la protección de los materiales, consiste en modificar de la microestructura y/o la composición superficial de un componente mediante métodos mecánicos, físicos o químicos, que pueden implicar el aporte de otro material para cambiar las propiedades superficiales del mencionado componente (ingeniería de superficies). Una de sus consecuencias más importantes es que permite alargar significativamente, la vida útil de todo tipo de componentes empleados en un gran número de aplicaciones industriales. Por otra parte, contribuye al ahorro energético por permitir el aumento de las temperaturas de combustión consiguiendo una mayor eficiencia, por contribuir a la reducción de peso y por colaborar de forma significativa a disminuir la fricción entre componentes (Agüero, 2007).

La degradación progresiva que sufren los materiales sometidos a altas temperaturas debida a la corrosión y al desgaste conlleva unos costes, los cuales que se pueden considerar desde dos puntos de vista:

- El coste que tiene sobre las naciones la corrosión.

- El coste de las medidas y técnicas de prevención empleadas para evitar dicha corrosión.

A finales del siglo XX se realizaron numerosos estudios para poder cuantificar el impacto económico que supone la corrosión en varios países. Todos estos llegaron a la conclusión de que los costes asociados a la corrosión eran muy elevados.

Un estudio elaborado por la National Association of Corrosion Engineers (NACE) de los EE.UU (Koch et al., 2016), estima que el coste de la corrosión a nivel mundial es de unos 2.5 billones de dólares, lo que supone un 3.4% del PIB mundial, aproximadamente. Este estudio se completa con la estimación del ahorro que se lograría si se emplean buenas prácticas para la implementación de diversas técnicas para prevenir y proteger el material frente a la corrosión: entre 375-875 mil millones de dólares, que representaría entre el 15% y el 35% de los costes totales relacionados con la corrosión.

Los autores de este estudio recalcan que *“tanto si es una tubería, un avión, una planta de tratamiento de aguas o el puente de una autovía, el control y la prevención de la corrosión es esencial para evitar sucesos catastróficos antes de que sea demasiado tarde”*.

En la siguiente tabla se muestran los datos económicos a modo de conclusión de dicho trabajo.

Tabla 1.1. Coste de la corrosión (CC en miles de millones de dólares y como % del PIB) por regiones del mundo, fuente: (Koch et al., 2016)

Regiones económicas ¹	CC total (miles de millones de \$)	CC (% PIB)
EE.UU	451.3	2.7
India	70.3	4.2
Región europea	701.5	3.8
Mundo árabe	140.1	5.0
China	394.9	4.2
Rusia	84.5	4.0
Japón	51.6	1.0
Cuatro “tigres” asiáticos	58.6	2.5
Resto del mundo	552.5	3.4
GLOBAL	2505.4	3.4

Como se puede observar se muestran los costes de la corrosión calculados tanto en términos absolutos como en forma de porcentaje referido al PIB.

Por otra parte, más allá de los costes directos producidos por la corrosión, hay que considerar los costes indirectos, los cuales están relacionados con la pérdida de

eficiencia y productividad, además de los problemas de seguridad y salud asociados a este fenómeno. Generalmente, estos costes indirectos se ignoran, ya que los efectos de los costes directos son inmediatos sobre el propietario, a pesar de que los costes indirectos pueden llegar a ser de igual magnitud que los costes directos. A modo de ejemplo, industrias agroalimentarias y farmacéuticas, donde la presencia de trazas metálicas en sus productos puede causar unas pérdidas económicas importantes, lo cual justifica la inversión para evitar la corrosión en su proceso.

Es necesario comentar que las vidas humanas dependen del funcionamiento seguro de numerosas estructuras metálicas propensas a la corrosión (recipientes a presión, aviones fabricados con aleaciones de aluminio, ...). De hecho, muchos accidentes industriales se han desencadenado por fugas de tanques o tuberías atacados por corrosión.

Todo lo anterior justifica la necesidad de formar profesionales capaces de gestionar, controlar y prevenir los procesos de corrosión (Domene et al., 2018).

Se puede hablar de desgaste corrosivo cuando se producen los efectos combinados del desgaste y la corrosión. Las pérdidas totales de material son mucho mayores que los efectos aditivos de cada uno de los procesos, lo que indica una sinergia entre la corrosión y el desgaste. Aunque la corrosión puede producirse en ausencia de desgaste, lo contrario raramente ocurre. La corrosión acompaña a los procesos de desgaste en todos los medios, exceptuando el vacío o en atmósferas protectoras.

La corrosión y el desgaste a menudo se combinan para causar daños agresivos en una serie de industrias, como la minería, el procesamiento de minerales, el procesamiento químico, la producción de pulpa y papel y la producción de energía.

En la siguiente tabla, se han identificado y se muestran las relaciones sinérgicas entre abrasión, impacto y corrosión que podrían aumentar significativamente la degradación del material en ambientes húmedos y acuosos (Natarajan et al., 1984; Pozzo & Iwasaki, 1989; Pozzo & Iwasaki, 1987a, 1987b, 1989).

Tabla 1.2. Relaciones sinérgicas entre abrasión, corrosión e impacto, fuente: (Cervera González, 2011)

Abrasión

Elimina los óxidos protectores y los recubrimientos dejando a exposición el metal desnudo, además de eliminar partículas metálicas

Forma surcos y abolladuras microscópicas donde se producen celdas de corrosión

Elimina superficies endurecidas por deformación plástica

Las grietas de los constituyentes frágiles forman lugares preferentes para la rotura por presión hidráulica

La deformación plástica originada por altas tensiones de contacto metal-mineral provoca susceptibilidad al ataque químico

Corrosión

Provoca picaduras que inducen la formación de microgrietas

Las microgrietas y picaduras favorecen la rotura por impactos

Aumenta la rugosidad superficial lo que reduce la energía necesaria para erosionar el metal

Puede producir hidrógeno con su consiguiente absorción e inducción a la formación de grietas en el acero

Ataca selectivamente a los bordes de grano y a las fases menos nobles de las estructuras multifásicas, debilitando el material adyacente

Impacto

La deformación plástica hace a algunos constituyentes más susceptibles a la corrosión

Grietas de constituyentes frágiles, dividen los constituyentes dúctiles para formar sitios para la corrosión en resquicio

Suministra energía cinética para favorecer los mecanismos de abrasión

Aumenta la presión de agua en molinos provocando roturas, cavitación y erosión en metales y metales protegidos mediante óxidos

Aumenta la presión del agua y los gases provocando temperaturas desconocidas, cambios de fase y reacciones de descomposición

Calienta los metales, minerales o fluidos, incrementando los efectos corrosivos

Como se comentó antes, se requieren materiales con unas elevadas propiedades mecánicas. El acero, gracias a sus propiedades resulta ser el material más adecuado en ingeniería. Sus excelentes propiedades mecánicas (resistencia, tenacidad, ductilidad, ...), así como su soldabilidad, su reciclado y bajo coste hacen de él, el material perfecto para los requerimientos mecánicos en los diferentes sectores de la ingeniería.

Debido a que el acero es susceptible a la corrosión en presencia de humedad y a la oxidación a temperaturas elevadas, el uso exitoso de estas características favorables requiere alguna forma de prevención/protección.

Los métodos de protección empleados para proteger el acero de la corrosión son los siguientes:

- Introducir en el acero al carbono o de baja aleación, otros aleantes que le confieran mayor resistencia a la oxidación, aunque eso suponga un incremento monetario importante.
- Modificación del medio de trabajo mediante desecación o el uso de inhibidores.
- Controlar el potencial electroquímico mediante la aplicación de corrientes catódicas o anódicas, es decir, protección catódica y anódica.
- Aplicar recubrimientos orgánicos, metálicos o inorgánicos (vidrios y cerámicos).

Es obvio la importancia del estudio de estos métodos de protección y su aplicación en los diferentes aceros a utilizar en diversas disciplinas de la ingeniería. El principal criterio utilizado en la toma de decisiones para la aplicación de tratamientos superficiales es el factor económico, es decir, si el reemplazar un componente es más caro que el aplicar el tratamiento que se requiera. Los factores a evaluar son:

- El valor añadido.
- El incremento de la vida útil del componente.
- La disminución de la frecuencia del tiempo de parada (por intercambio de componentes).
- El incremento en la calidad del producto final.

También hay que tener en cuenta las características y propiedades de cada uno de los cuatro “elementos” o partes que constituyen el sistema sustrato-recubrimiento. Algunas de estas propiedades también se emplean como parámetros de control de calidad (Agüero, 2007).

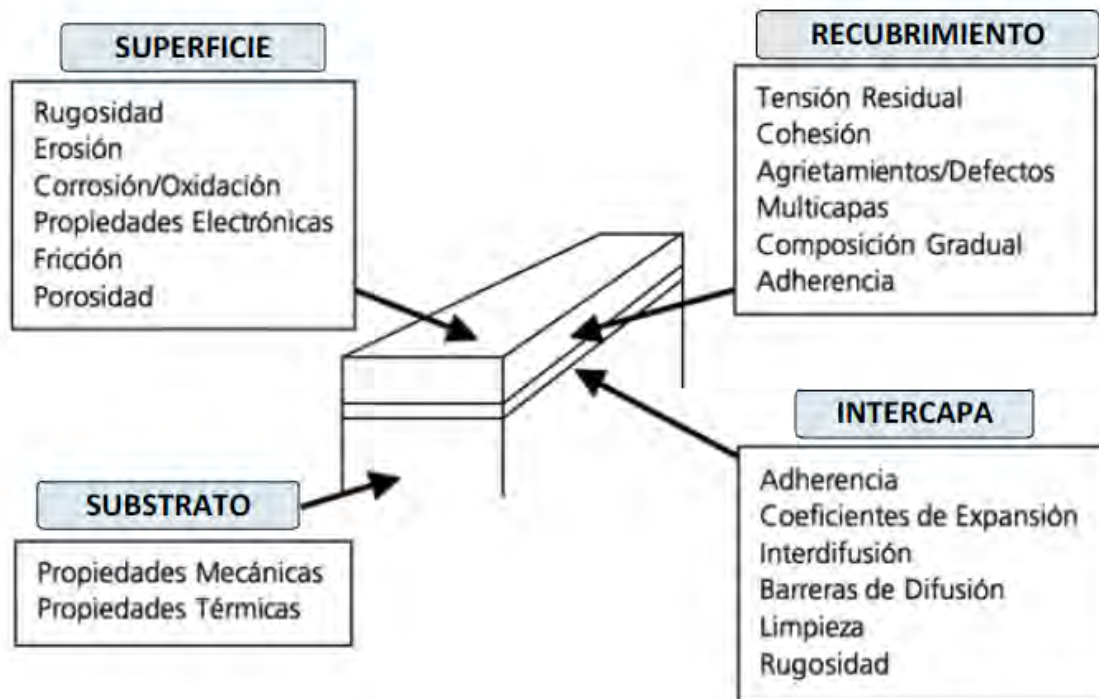


Figura 1.1. Propiedades estudiadas en la Ingeniería de Superficies, fuente: (Agüero, 2007)

La ingeniería de superficies es una actividad multidisciplinar destinada a adaptar las propiedades de las superficies de los componentes de ingeniería para que su función y facilidad de servicio puedan mejorarse. El manual de ASM (Actuarial Study Materials) define la ingeniería de superficies como "*tratamiento de la superficie y las regiones cercanas a la superficie de un material para permitir que la superficie realice funciones que son distintas de las funciones exigidas a la mayor parte del material*" (Cotell et al., 1994).

Los componentes de la ingeniería de superficies son capaces de modificar o mejorar las siguientes propiedades o características del material base:

- Mejorar la resistencia a la corrosión mediante barreras o material de sacrificio.
- Mejorar la resistencia a la oxidación y/o sulfuración.
- Mejorar la resistencia al desgaste.
- Reducir las pérdidas de energía por la fricción.
- Mejorar propiedades mecánicas, como la resistencia a la fatiga y tenacidad.
- Mejorar las propiedades electrónicas o eléctricas.
- Mejora el aislamiento térmico.

- Mejora la apariencia estética.

En la siguiente tabla se muestra cómo estas propiedades se pueden modificar mediante procesos metalúrgicos, procesos mecánicos, procesos químicos y mediante la adición de un recubrimiento.

Tabla 1.3. Tratamientos superficiales y beneficios obtenidos, fuente: (Cervera González, 2011)

Tratamiento superficial/tipo de recubrimiento	Beneficios principales
Modificación metalúrgica superficial	
Endurecimiento superficial localizado (llama, inducción, láser, haz de electrones)	Mejora la resistencia al desgaste debido a la formación de una superficie martensítica de alta dureza
Fusión por láser	Mejora la resistencia al desgaste debido al afino de grano y la formación de finos precipitados dispersos
Shot peening	Mejora la resistencia a fatiga debido a la inducción de fuerzas de compresión superficiales. Además reduce las tensiones de tracción que producen grietas por corrosión bajo tensiones
Modificación de la composición superficial	
Fosfatado	Mejora la resistencia a corrosión de los aceros, así como la adherencia de posteriores recubrimientos y la lubricación
Cromado electroítico	Mejora la resistencia a corrosión, así como la adherencia de recubrimientos orgánicos y proporciona un acabado superficial de alto valor estético
Pavonado	Utilizado para aplicaciones decorativas
Anodizado	Mejora la resistencia a corrosión del aluminio. También su apariencia y estética, resistencia a la abrasión y adherencia de pinturas
Tratamiento con vapor	Utilizado en pulvimetalurgia de metales ferrosos para incrementar la resistencia al desgaste
Cementación	Utilizado principalmente en aceros para mejorar su resistencia al desgaste y a fatiga
Nitruración	Utilizado principalmente en aceros para mejorar su resistencia al desgaste, a fatiga y a corrosión (excepto aceros inoxidables)
Carbonitruración	Utilizado principalmente en aceros para mejorar su resistencia al desgaste
Nitrocarburiación	Mejora la resistencia al rayado de aleaciones férricas
Cromado por difusión	Mejora la resistencia a corrosión por sales fundidas
Pack cementation (aluminio)	Mejora la resistencia a oxidación, sulfidación y carburización
Pack cementation (silicio)	Mejora la resistencia a oxidación
Borurizado	Mejora la resistencia al desgaste, desgaste por oxidación y fatiga
Implantación iónica	Mejora la fricción y resistencia al desgaste para gran variedad de sustratos
Aleación por láser	Mejora la resistencia al desgaste
Adición de una capa superficial o recubrimiento	
Recubrimientos orgánicos	Mejora la resistencia a corrosión, desgaste y aspecto estético
Recubrimientos cerámicos	Mejora la resistencia a corrosión
Recubrimientos cerámicos por sinterización	Mejora la resistencia térmica y al desgaste
Galvanizado en caliente	Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero
Inmersión en aluminio	Mejora la resistencia a oxidación y corrosión de sustratos de acero
Inmersión en plomo-estaño	Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero
Estañado electroítico	Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero
Zincado-niquelado electroítico	Mejora la resistencia a corrosión de sustratos de acero
Electrodeposición	Dependiendo de los materiales a recubrir, mejora de la resistencia a corrosión, resistencia al desgaste, propiedades eléctricas o aspecto estético
Depósitos no electroíticos	Mejora la resistencia a corrosión y al desgaste
Recubrimientos mecánicos	Mejora la resistencia a corrosión
Soldadura	Mejora la resistencia a corrosión y al desgaste. Permite la recuperación de piezas desgastadas
Proyección térmica	Mejora la resistencia al desgaste principalmente. También utilizada para incrementar la resistencia a corrosión y como barrera térmica. Permite la modificación de las propiedades dieléctricas así como la recuperación de piezas desgastadas
Unión metálica (cladding)	Mejora la resistencia a corrosión
Láser cladding	Mejora la resistencia al desgaste
Difusión de carburos (baño de sales)	Principalmente utilizada para mejorar la resistencia al desgaste de aceros de herramientas
CVD	Mejora la resistencia al desgaste y a corrosión. Permite el crecimiento epitaxial en semiconductores
PVD	Mejora la resistencia al desgaste y a corrosión. También las propiedades ópticas y electrónicas. Así mismo se utiliza por su alto valor estético

El material base o sustrato no puede considerarse totalmente independiente del tratamiento de la superficie. La mayoría de los procesos superficiales no se limitan a la región inmediata de la superficie, ya que pueden afectar al sustrato por exposición a un ciclo térmico o una tensión mecánica. Los ciclos térmicos pueden provocar transformaciones de fase y por tanto cambio de propiedades, sobre todo en procesos de difusión, en los que la temperatura incrementa la difusión por el aumento de la agitación térmica de las moléculas (Natarajan et al., 1984; Pozzo & Iwasaki, 1989; Pozzo & Iwasaki, 1987a, 1987b, 1989).

La aplicación de recubrimientos resistentes a la corrosión es uno de los tratamientos más utilizados para proteger los aceros utilizados en ingeniería.

Como se muestra en la tabla 1.3, existe una amplia variedad de recubrimientos para elegir, y la adecuada elección se basa en el tamaño y la accesibilidad de los componentes, el entorno corrosivo, las temperaturas de trabajo supuestas, la distorsión de los componentes, el espesor del recubrimiento alcanzable (figura 1.2) y los beneficios.

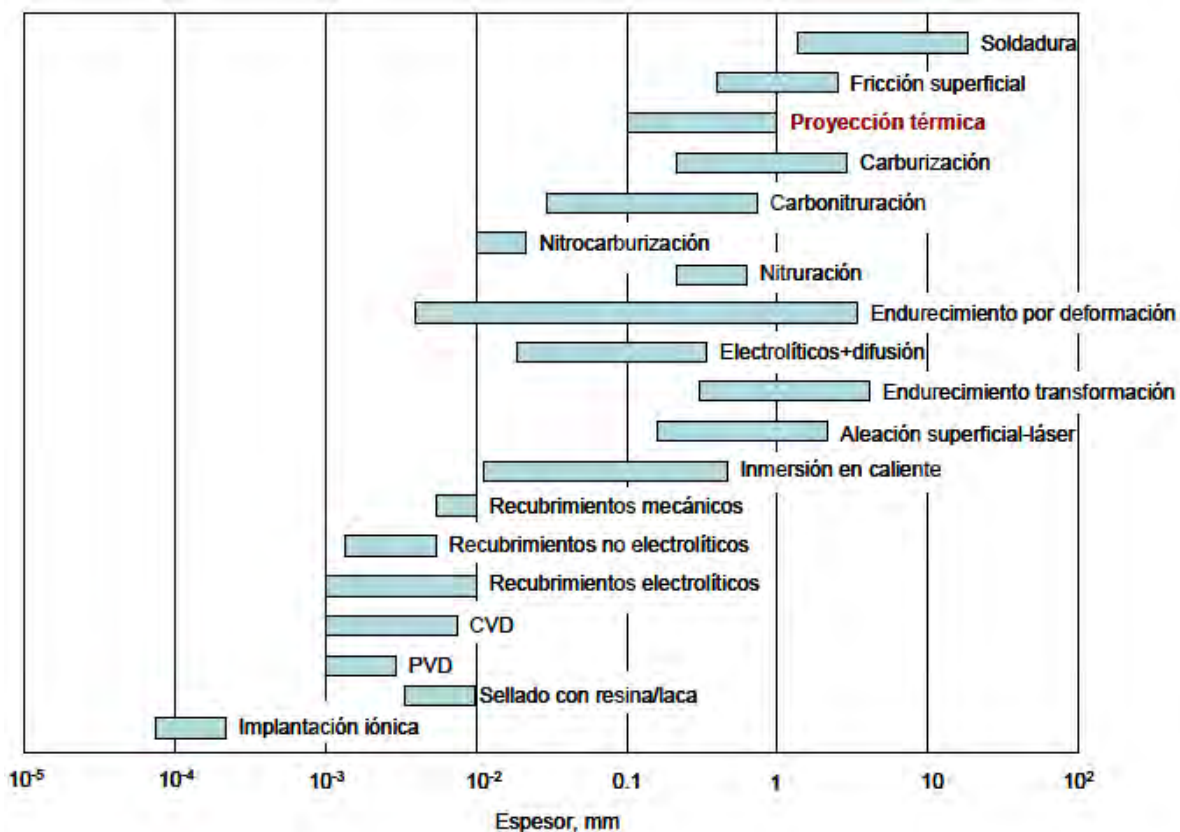


Figura 1.2. Espesor aproximado de diferentes tratamientos superficiales en ingeniería, fuente: (Cervera González, 2011)

La oxidación es la reacción de corrosión a alta temperatura más importante. En la mayoría de los entornos industriales, la oxidación es a menudo una de las reacciones, independientemente del modo predominante de corrosión. De hecho, las aleaciones a menudo dependen de la reacción de oxidación para desarrollar una capa protectora de óxido para resistir el ataque (Birks et al., 2006).

Otras formas de reacciones de corrosión dependen del entorno, que puede ser oxidante o reductor. Un ambiente oxidante contiene oxígeno molecular. Una atmósfera reductora se produce generalmente por combustión en condiciones estequiométricas o subestequiométricas sin exceso de oxígeno. La actividad de oxígeno es muy baja en este caso y está controlada por la relación CO / CO_2 o $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$. La atmósfera reductora es generalmente más corrosiva para muchos modos de corrosión, tales como sulfinización, carburación y nitruración.

La velocidad a la que ocurren las reacciones se rige por la naturaleza del producto de reacción que se forma. En el caso de materiales como el carbono, el producto de reacción es gaseoso (CO y CO_2), y no proporciona una barrera para la reacción continua. Los materiales diseñados para uso a alta temperatura están protegidos por la formación de un producto de reacción sólido (generalmente un óxido) que separa el componente y la atmósfera. La velocidad de reacción adicional se controla mediante el transporte de reactivos a través de esta capa sólida.

Los materiales diseñados para su uso a altas temperaturas son los que forman los óxidos con las tasas de transporte más lentas para los reactivos (generalmente $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o SiO_2), es decir, aquellos con las tasas de crecimiento más lentas. Sin embargo, otros materiales a menudo se usan a temperaturas más bajas si sus óxidos tienen tasas de crecimiento que son "lo suficientemente lentas" porque pueden tener mejores propiedades mecánicas (resistencia, resistencia a la fluencia, ...), pueden ser más fáciles de fabricar en componentes (buena formabilidad / soldabilidad), o son menos costosos.

En algunos casos, las barreras necesarias para desarrollar la resistencia deseada a la corrosión pueden formarse en aleaciones estructurales mediante la modificación apropiada de la composición. Sin embargo, en muchas aplicaciones prácticas para aleaciones estructurales, los cambios de composición requeridos no son compatibles con las propiedades físicas requeridas de dichas aleaciones. En tales casos, las modificaciones de composición necesarias se desarrollan mediante el uso de recubrimientos en las superficies de las aleaciones estructurales, y las barreras deseadas del producto de reacción se desarrollan en las superficies de los recubrimientos.

Una jerarquía aproximada de aleaciones de ingeniería comunes con respecto al uso de la temperatura incluiría las siguientes (Birks et al., 2006):

- Aceros de baja aleación, que forman capas superficiales M_3O_4 ($M = Fe, Cr$), que se utilizan a temperaturas de aproximadamente a $500^{\circ}C$.
- Las aleaciones a base de titanio, que forman TiO_2 , se utilizan a aproximadamente $600^{\circ}C$.
- Los aceros inoxidables ferríticos, que forman capas superficiales de Cr_2O_3 , que se utilizan hasta aproximadamente $650^{\circ}C$. Este límite de temperatura se basa en las propiedades de fluencia en lugar de la tasa de oxidación.
- Las aleaciones austeníticas de Fe-Ni-Cr, que forman capas superficiales de Cr_2O_3 y tienen mayor resistencia a la fluencia que las aleaciones ferríticas, y se usan a aproximadamente $850^{\circ}C$.
- Las aleaciones austeníticas de Ni-Cr, que forman capas superficiales de Cr_2O_3 , se utilizan a aproximadamente $950^{\circ}C$, que es el límite superior para la protección contra la oxidación por formación de cromia.
- Las aleaciones austeníticas de Ni-Cr-Al y los recubrimientos de aluminuro y MCrAlY ($M = Ni, Co$ o Fe), que forman capas superficiales de Al_2O_3 , se utilizan a aproximadamente $1100^{\circ}C$.
- Las aplicaciones por encima de $1100^{\circ}C$ requieren el uso de cerámica o metales refractarios. Las últimas aleaciones se oxidan catastróficamente y deben recubrirse con un material más resistente a la oxidación, que generalmente forma SiO_2 .

Los aceros al carbono y aceros con Cr-Mo son los materiales más utilizados en ingeniería y se utilizan ampliamente para aplicaciones de alta temperatura en la generación de energía, procesamiento químico y petroquímico, refinación de petróleo, industria de pulpa y papel, calentamiento industrial y procesamiento metalúrgico.

A temperaturas inferiores a $570^{\circ}C$, el hierro (Fe) se oxida para formar Fe_3O_4 y Fe_2O_3 . Por encima de dicha temperatura, se oxida para formar FeO, Fe_3O_4 y Fe_2O_3 . A medida que la temperatura aumenta, la pérdida de masa que experimenta un acero al carbono es muy acusada. De hecho a temperaturas superiores a $650^{\circ}C$, estas pérdidas son extremadamente acusadas y rápidas.

El comportamiento de oxidación de los aceros suaves es muy similar al del hierro. Los aceros al carbono tienen una oxidación insignificante en el aire hasta temperaturas de aproximadamente $250-300^{\circ}C$. El ataque de oxidación es de

aproximadamente 20 mg/cm^2 a 450°C . Por encima de esta temperatura, la velocidad de oxidación aumenta rápidamente, siguiendo una cinética lineal, especialmente por encima de 600°C . Los aceros de baja aleación de alta resistencia (HSLA) que contienen pequeñas adiciones de elementos de aleación, como manganeso, silicio, cromo y níquel son más resistentes que los aceros al carbono.

Los aceros de cromo-molibdeno se consideran la mejor opción para aplicaciones a temperatura moderada-alta. La presencia de Mo mejora la resistencia a la fluencia a estas temperaturas, mientras que el cromo forma una capa de óxido de cromo que protege los aceros de una oxidación adicional (Cr_2O_3).

Otro elemento que mejora la resistencia a la oxidación a alta temperatura de los aceros es el aluminio, que forma también una capa protectora con su óxido estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (como el Cr_2O_3).

Para la aplicación de materiales a alta temperatura se busca introducir componentes a la aleación que sean capaces de generar durante el proceso una capa de óxido protectora, que actúa como una barrera en la difusión entre sustrato y medio. De esta forma la oxidación no avanza en el material expuesto en ambiente oxidativo. Estas capas protectoras de óxidos pueden formarse durante el servicio a alta temperatura o bien de forma deliberada en atmósferas y temperaturas adecuadas.

Estos elementos que forman capas protectoras en la superficie del material se añaden al material durante su proceso de fabricación. Los más importantes, ya comentados, son el Cr y Al, y en algunos casos el silicio.

Aún así, estos materiales estructurales aleados con elementos “protectores a la oxidación” en medios de alta temperatura siguen siendo vulnerables. Para ello, se recubren con una o dos capas, con fases de varias composiciones. Estos recubrimientos deben ser estables en el tiempo y soportar las condiciones de trabajo. Los recubrimientos deben ser capaces de proteger al material base, sometido a propiedades mecánicas exigentes, de la corrosión a la alta temperatura y en el ambiente de servicio. Los componentes más utilizados para crear estos recubrimientos son los óxidos protectores Cr_2O_3 y Al_2O_3 , también utilizados para la protección de los materiales en masa, pero con la ventaja de poder introducir mayor porcentaje de aluminio y/o cromo, ya que no deben cumplir con ningún requerimiento mecánico.

Existen numerosos procesos para aplicar recubrimientos que sean resistentes a la oxidación y al desgaste. Si la superficie a proteger es muy grande, se pueden utilizar procesos como el de chapado (cladding) o la coextrusión (Bettridge, 1991; Bürgel, 1986; Cutler et al., 1981).

El recubrimiento con aluminio (pack cementation) es el recubrimiento por difusión más utilizado para la protección de un alto número de componentes de turbinas, con un espesor sobre la superficie exterior de los álabes de las turbinas de gas de 25-75 μm y con un contenido de aluminio entre 25-40%, dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico. Dado que el recubrimiento se forma por interdifusión entre el aluminio depositado y el sustrato, la composición del primero se encuentra influenciada por el sustrato (Meetham, 1986).

La aleación para recubrimientos MCrAlY, donde M puede ser Co o Ni, o ambos, comentada antes, se desarrollo sobre los años 70, y las ventajas frente a las otras aleaciones utilizadas son las siguientes:

- Posibilidad de una mayor selección de composición química.
- Superior resistencia a oxidación.
- Superior ductilidad.
- Mayor adherencia al sustrato para ciclos térmicos, por la presencia de Y.

Inicialmente, estos recubrimientos fueron aplicados por la técnica de deposición física en fase vapor (PVD), pero los procesos de proyección térmica se impusieron. Mediante la proyección térmica por plasma a baja presión (LPPS), también denominada como plasma al vacío (VPS), se proyecta el polvo fundido o semifundido hacia la superficie del sustrato en una cámara de gas inerte a baja presión, así, se evita la oxidación de la aleación en polvo. También cabe la posibilidad de incorporar al polvo prealeado elementos que puedan mejorar la resistencia a la oxidación (hafnio, tántalo y cerio principalmente) (Boone, 1986; Honey et al., 1986).

Un recubrimiento en servicio puede sufrir degradación debido a:

- Pérdida progresiva de Cr y Al, así como otros elementos protectores desde la superficie debido a la oxidación/corrosión.
- Interdifusión entre recubrimiento y sustrato, generalmente de aluminio desde el recubrimiento al sustrato.

A parte de estos fenómenos, el componente recubierto en servicio, está sometido a tensiones mecánicas y térmicas, generando fatiga. La composición química de estos recubrimientos puede modificarse para adaptarse a la deformación sufrida (Meetham, 1986).

En una turbina o motor de avión, en las zonas que no soportan altas temperaturas se utilizan aleaciones de Al/Ti de alta resistencia (Reed, 2008). La temperatura

umenta radicalmente en las zonas de combustión y la turbina, y es en estas zonas donde se utilizan aleaciones de Ni y/o Co como material base para los álabes que deben aguantar además las altas tensiones a una temperatura cerca de 800°C (Davis & Associates, 2004). Se requieren recubrimientos protectores, generalmente ricos en aluminio y/o cromo para formar una capa delgada, densa, continua de alúmina protectora o de cromo en la superficie del recubrimiento para protegerse del ambiente.

La utilización de los materiales cerámicos como recubrimiento han mostrado un buen comportamiento. Su utilización en algunas partes de la turbina, donde las aleaciones no pueden aguantar la elevada temperatura del gas, metálicos del interior (Levi, 2004). La alúmina es el material cerámico más utilizado en ingeniería, ya que es competitivo a nivel económico y con gran disponibilidad. Además de poseer una gran dureza y rigidez, presenta un comportamiento refractario a temperaturas cercanas a los 2000°C y excelente comportamiento frente al desgaste.

Los recubrimientos aplicados por proyección térmica se emplean de forma generalizada en la aerodinámica y turbinas de gas para el aislamiento térmico de los componentes sometidos a temperaturas críticas. Como ejemplo de aplicación: el sellado de la superficie y el control de la hermeticidad, la protección de la corrosión, el control de la oxidación y la corrosión a alta temperatura; la abrasión, resistencia al desgaste, la erosión; y combinaciones de estos (Schilke et al., 1991; Sims, 1984).

Cuanto mayor sea el nivel de rendimiento del recubrimiento, mayor será la eficiencia en el consumo de combustible y mayor vida útil de los componentes (Palaniswamy y Manoharan, 2008).

La baja tenacidad de los materiales cerámicos limita su uso como material en masa, pero es idóneo como material de recubrimiento en condiciones de resistencia a la oxidación a alta temperatura y desgaste. El desarrollo de nuevos materiales cerámicos para ser utilizados como recubrimientos protectores frente a alta temperatura, es un campo de gran interés desde el punto de vista económico y medioambiental en muchos sectores industriales y de consumo, siendo los más importantes la producción de energía e industrias aeronáutica y automovilística.

Los recubrimientos MCrAlY donde M puede ser Ni y/o Co, generalmente se aplican para proteger de la oxidación a alta temperatura y a la corrosión en caliente de los materiales base en las turbinas de gas. Estas aleaciones pueden ser utilizadas como recubrimientos, o como recubrimiento de barrera térmica (TBC) (Bose, 2018; Nicholls, 2000; Reed, 2008). La aplicación de MCrAlY mediante proyección térmica, proporciona una menor dependencia de la composición del material base con respecto a los procesos de difusión. La concentración de Cr (15-22%) y Al(8-12%)

es importante ya que protege de la oxidación y corrosión (Sloof y Nijdam, 2009). Como ya se ha comentado la Cr_2O_3 posee una mayor tasa de crecimiento que la alúmina y se volatiliza en fase gaseosa (CrO_3) a temperaturas superiores a 900°C (Berthod, 2005).

Los composites cerámicos de matriz metálica (cermets) se han desarrollado con el objetivo de combinar las diferentes propiedades en un mismo producto. Mientras que la alúmina aporta una mayor resistencia al desgaste abrasivo, la matriz metálica aglutina y proporciona resistencia a la oxidación al reducir la porosidad.

Se han desarrollado recubrimientos multicapa, donde cada una de las capas tiene una función específica. Estos sistemas complejos son capaces de obtener excelentes propiedades aislantes en un medio agresivo frente a la temperatura, oxidación y desgaste. Son los llamados recubrimientos de barrera térmica (TBC) o TBC'S Thermal Barrier Coatings en inglés.

Estas barreras se componen de un recubrimiento metálico (Bond Coat) que protege al sustrato de la oxidación superpuesta por otra capa de material cerámico (Top coat) que lo protege mecánicamente además de comportarse como aislante térmico. Estos recubrimientos pueden permitir temperaturas de funcionamiento más altas a la vez que limitan la exposición térmica de los componentes estructurales, extendiendo la vida útil al reducir la oxidación y la fatiga térmica (Clarke et al., 2012).

1.2.-Planteamiento del problema

Durante más de un siglo las turbinas de vapor han formado la columna vertebral de la producción de energía eléctrica. Actualmente son utilizadas de forma intensiva en plantas de carbón y centrales nucleares. En combinación con las turbinas de gas, se utilizan en plantas de ciclo combinado. Además, existe un uso creciente de turbinas de vapor en el campo de las energías renovables, tales como geotermia o en plantas solares.

La necesidad de mayor producción por la cada vez mayor demanda de energía requiere un continuo proceso de mejora en la tecnología de estas turbinas. El objetivo principal de este desarrollo es optimizar el rendimiento del proceso de conversión de energía, ya que esto promueve la producción de mayor cantidad de ésta para la misma cantidad de combustible, con el consiguiente ahorro en materias primas.

Más recientemente la necesidad de esta mejora en el rendimiento de las turbinas se ha incrementado debido a que muchas de ellas son alimentadas mediante combustibles fósiles y emiten grandes cantidades de CO₂. Estas emisiones son directamente proporcionales al consumo de combustible y pueden contribuir al llamado cambio climático. Además, las emisiones de CO₂ tienen un efecto desfavorable en los costes futuros de la producción de energía debido a la necesidad emergente de implementar caros sistemas de captura de carbono y gestión del CO₂.

La mejor forma de mejorar el rendimiento de estas turbinas es incrementando la temperatura y la presión de entrada, principalmente la primera. Las turbinas de gas actuales en plantas de combustibles fósiles operan a 610°C y 260 bar, con un rendimiento de la turbina de alrededor del 49% y rendimiento total de 35.5 a 42%.

Se están desarrollando sistemas para incrementar la temperatura del vapor hasta 630°C y 300 bares, con un objetivo de 760°C y 385 bar para el año 2020. Durante la pasada década, el incremento de 560°C / 250 bar a 600°C / 270 bar provocó un incremento del 1.3% en el rendimiento.

Las mayores cargas térmicas tienen múltiples efectos negativos en los materiales estructurales de la turbina, tales como pérdida de propiedades mecánicas y aumento de la oxidación, resultando en una menor vida en servicio de los componentes.

Dichos problemas pueden ser contrarrestados, al menos parcialmente, mediante la aplicación de recubrimientos protectores. Mientras que los recubrimientos metálicos

(Bond Coat) mejoran la resistencia a oxidación de los materiales de la turbina, los cerámicos (Top Coat) reducen la carga térmica debido a su poder aislante.

En las plantas de ciclo combinado el calor de los gases de escape se utiliza para mover una turbina de vapor. Estas instalaciones se utilizan habitualmente como plantas “a demanda” y su potencia de salida se adapta de manera continua a las necesidades de la red. De esta manera, las turbinas de vapor de los ciclos combinados sufren más a menudo cambios térmicos que las turbinas de las plantas de carbón. También operan en intervalos de tiempo variables. Por ello, es necesario ajustar la potencia eléctrica de salida con la demanda, en el tiempo adecuado.

Este proceso está limitado por la resistencia a ciclos térmicos de la turbina. Mientras que las turbinas de gas pueden ser arrancadas y paradas en unos pocos minutos, las turbinas de vapor requieren tiempos mucho mayores para el arranque. El tiempo necesario en el proceso de arranque (cambio de temperatura) en estas turbinas se debe a las diferencias en el diámetro, dimensiones y la forma de los componentes como la carcasa, el rotor, los álabes y los conductos. Cada uno de estos componentes se calienta a una velocidad diferente, causando de esta manera expansión térmica diferencial, lo cual puede conducir a tensiones y deformaciones.

De esta forma, las turbinas de vapor requieren largos tiempos para los procesos de calentamiento/enfriamiento cuando se puedan producir estas dilataciones y contracciones térmicas.

En este contexto, las barreras térmicas ofrecen la posibilidad de incrementar la flexibilidad en estas operaciones o incluso ampliar el campo de aplicación.

Cuando se aplican sobre una turbina las TBC'S se modifica el régimen de temperatura de trabajo de los componentes, de manera que permite simplificar y acortar el tiempo de puesta en marcha/parada. Esta mejora provoca que las centrales de ciclo combinado tengan mayor flexibilidad en cuanto a la potencia producida. Si se pudiera mejorar su resistencia a ciclos térmicos, se podrían utilizar incluso en condiciones de picos de demanda.

1.3.- Objetivos de la experimentación

El principal objetivo de la investigación es realizar un estudio del comportamiento de los materiales empleados como recubrimientos protectores, conocidos como barreras térmicas frente a la temperatura y la corrosión, para la aplicación de componentes en medios de trabajo en los que la resistencia a la corrosión a alta temperatura es fundamental. El método más empleado para la fabricación de estos recubrimientos es la de proyección térmica por plasma APS (Atmospheric Plasma Spray), aunque en la experimentación, los recubrimientos metálicos serán proyectados térmicamente sobre un acero Duplex, mediante la técnica de oxifuel, basados en el sistema NiCrAlY/ Al_2O_3 , mientras que la capa cerámica será proyectada térmicamente mediante plasma.

Se quiere que estos recubrimientos mejoren la protección del sustrato de la oxidación a las temperaturas de trabajo de 1000°C y 1200°C. Además, de mejorar la conductividad térmica del sistema.

El uso de un refuerzo cerámico en la capa intermedia metálica, pretende mejorar la resistencia a la oxidación, mejorando el anclaje entre sustrato y capa metálica, así como el aislamiento térmico de los sistemas de barreras térmicas. Para ello, se utilizarán distintos porcentajes de Al_2O_3 en dos tamaños diferentes, micro y nanométricos y se estudiarán con dos capas de acabado (topcoat) diferentes: Al_2O_3 y YSZ.

Las técnicas de caracterización que se utilizarán son: análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS, así como ensayos mecánicos de dureza Rockwell, y físicos como el de conductividad térmica.

Estos objetivos específicos se concretan en los siguientes puntos:

1. Caracterización y evaluación de la influencia de la adición a la aleación NiCrAlY de diferentes porcentajes de Al_2O_3 .
2. Caracterización y evaluación de la influencia del tamaño de partícula en la aleación NiCrAlY. Para ello se experimenta con alúmina micrométrica y alúmina nanoestructurada.
3. Evaluación de la conductividad térmica del sistema multicapa tras la aplicación con plasma de los materiales cerámicos Al_2O_3 y YSZ (Top Coat) sobre el recubrimiento metálico (Bond Coat) proyectado térmicamente con oxifuel.

4. Evaluación de la conductividad térmica del sistema multicapa con la aplicación de los diferentes tipos y proporciones de alúmina en la aleación NiCrAlY.
5. Evaluación del comportamiento de dichos recubrimientos multicapa a temperaturas de 1000 y 1200°C.
6. Evaluación del comportamiento de la barrera térmica realizada con dos métodos de proyección térmica de diferentes energías.

1.4.- Justificación de la investigación

En la década de 1990 se da inicio a la aplicación de recubrimientos de barrera térmica o sistemas multicapa, donde se requiere resistencia a la elevada temperatura, a los ambientes agresivos y al desgaste. La superposición de un material cerámico sobre las superaleaciones, busca aumentar la vida útil de los componentes, sin perder de vista la relevancia que se asigna a la mejora de la seguridad y la fiabilidad, y además dar un salto en el rango de trabajo respecto a altas temperaturas. Este es el sistema utilizado en la actualidad (Somiya, 2003)

Si se incrementa la temperatura de entrada del vapor en las turbinas, el rendimiento aumenta. Esto también conlleva una mayor carga térmica en conducciones, álabes, estator, rotor y el resto de componentes que componen la turbina. Esto reduciría la resistencia al creep pero aumentaría la tasa de oxidación en el material. Un recubrimiento aliviaría estos efectos, así, un recubrimiento metálico (Bond Coats) aumentaría la resistencia a la oxidación del sustrato al separarlo de la atmósfera corrosiva. Para disminuir la temperatura de los componentes se puede utilizar refrigeración y la aplicación de capas protectoras de origen cerámico (TBC's).

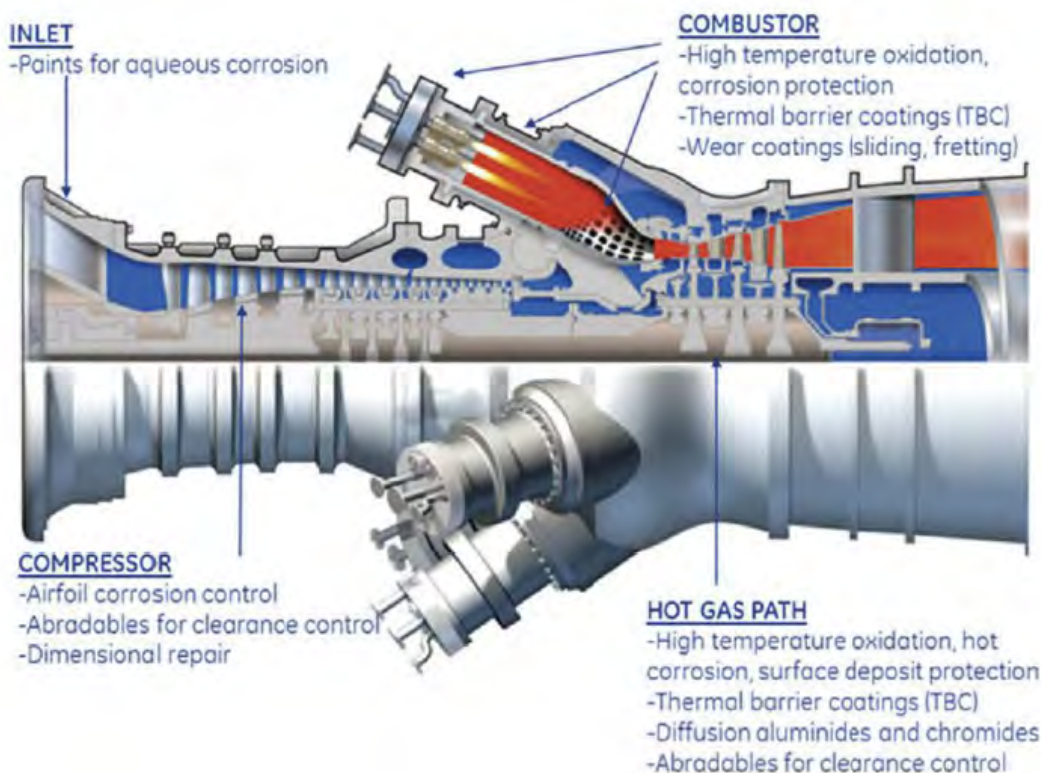


Figura 1.3. Partes de una turbina de gas tradicional con recubrimientos aplicados por proyección térmica para evitar la oxidación y la corrosión, fuente: (Hardwicke y Lau, 2013).

El presente trabajo busca contribuir a mejorar los materiales actualmente utilizados en procesos industriales sometidos a condiciones de alta temperatura. Con el fin de conseguir un importante ahorro económico en costes de materiales, reducción de tiempos de mantenimiento y sobre todo un incremento en el rendimiento del proceso. Se trabaja en la modificación y optimización de la composición de la capa de anclaje (bond coat) para mejorar el comportamiento frente a la resistencia a oxidación a alta temperatura y la resistencia térmica. De este modo y siguiendo la filosofía del sistema NiCrAlY, habitualmente utilizado, se han desarrollado recubrimientos totalmente novedosos mediante la adición de Al_2O_3 en distintas proporciones, donde la alúmina aporta al conjunto su alta dureza y estabilidad térmica, mientras que la superaleación permite obtener recubrimientos libres de poros, de gran compacidad y resistencia a oxidación a alta temperatura en las condiciones de proyección.

Otra de las investigaciones del trabajo se basa en la utilización de mezclas de polvos cuya diferencia en el tamaño de partícula sea de varios órdenes de magnitud (bimodal powders). Concretamente el uso de alúmina de tamaño nanométrico conjuntamente con la superaleación NiCrAlY de tamaño micrométrico. Una distribución más homogénea de la mezcla y consecuentemente la reducción de la porosidad del recubrimiento debería permitir la mejora del comportamiento del componente, tanto frente a oxidación a alta temperatura como la modificación de la conductividad térmica.

En el aspecto de las técnicas utilizadas, se ha optado por el uso de tecnologías como la proyección térmica oxifuel que permite la realización del proceso de una manera más económica y versátil para la capa de anclaje. Para la capa de acabado final, cerámica, se ha elegido la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico debido a la alta temperatura de fusión de los materiales utilizados. Esta técnica resulta una alternativa más eficiente y ofrece mejores propiedades frente a recubrimientos mediante PVD.

1.5.- Planificación de la investigación

La investigación se planifica según los siguientes apartados que se describen a continuación de forma esquemática.

1.5.1. Ensayos previos

Con los objetivos de la investigación establecidos se diseña una planificación de ensayos.

Para ello se estudia los recursos de los que se disponen y de los que se necesitan para la realización de los ensayos y caracterización.

Se dispone del equipo de proyección térmica de oxifuel modelo CastoDyn DS 8000, así como de los equipos necesarios para la preparación de los soportes y mezclas de polvos. También se dispone de las materias primas necesarias (acero, materias primas y gases).

Los equipos de caracterización y preparación de muestras para la realización de los ensayos de termogravimetría (TGA), muflas de alta temperatura, microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopía electrónica por RX y durómetro.

Se busca fuera de la Universidad los servicios de proyección por plasma y la realización de ensayos de conductividad térmica.

Planteado el número de ensayos a realizar y las proporciones de aleación y alúmina para la realización de la capa intermedia a proyectar con el equipo de proyección térmica con oxifuel del que se dispone, se optimiza los parámetros de proyección. Para ello se realizan diferentes pruebas para ajustar parámetros como la distancia de proyección, tipo de boquilla, caudal de polvo, presión de los gases (acetileno, oxígeno y aire), la velocidad de avance de la pistola y número de pasadas, así como la temperatura máxima del soporte en el momento de la deposición por proyección.

1.5.2. Preparación de las probetas

Se prepararon las probetas a partir de chapa de acero, según dimensiones adecuadas para el ensayo de Termogravimetría (TGA). Estas muestras, de acero Dúplex 2462 serán cortadas mediante láser.

Otras probetas, también a partir de chapa del mismo acero se utilizarán para los ensayos de conductividad térmica.

1.5.3. Caracterización de los materiales empleados y preparación de mezclas

Las materias primas utilizadas son:

- Acero Dúplex 2462.
- Alúmina micrométrica.
- Alúmina nanoestructurada.
- Circonia estabilizada con itrio.
- Super aleación NiCrAlY.

Se busca en las fichas técnicas del producto suministradas por el proveedor lo necesario para su caracterización.

Se realizan mezclas con diferentes proporciones y materias primas. Los polvos se mezclan con la ayuda de una mezcladora tipo orbital (modelo túbula). Para asegurarse que las mezclas realizadas son homogéneas, se observan con un microscopio.

1.5.4. Ensayos de caracterización

1.5.4.1. Conductividad térmica

Se mide la conductividad térmica del recubrimiento con el equipo C-Therm TCi Operator manual de la marca C-THERM technologies.

1.5.4.2. Termogravimetría

Con este ensayo se puede conocer la ganancia en peso de las muestras tras la oxidación durante un tiempo determinado.

Los ciclos de isotermas empleados son:

- 1000°C durante 100 horas.
- 1200°C durante 100 horas.

Con el microscopio electrónico de barrido (SEM) se pueden observar las diferentes fases creadas en el recubrimiento e interfase con el soporte tras someter las muestras a 1000°C y 1200°C durante 100 horas en una mufla. Para ello será

necesario realizar un corte transversal en cada una de las muestras y prepararlas para su observación.

Las muestras sometidas a los ciclos de temperatura y preparadas para el SEM son analizadas mediante microanálisis utilizando la técnica del mapping, para poder determinar un estudio de la distribución de los elementos.

Con la difracción de Rayos-X se puede identificar la estructura de las fases formadas.

1.5.4.3. Dureza

Con este ensayo mecánico se determina la dureza de la capa superficial de los recubrimientos de las diferentes muestras.

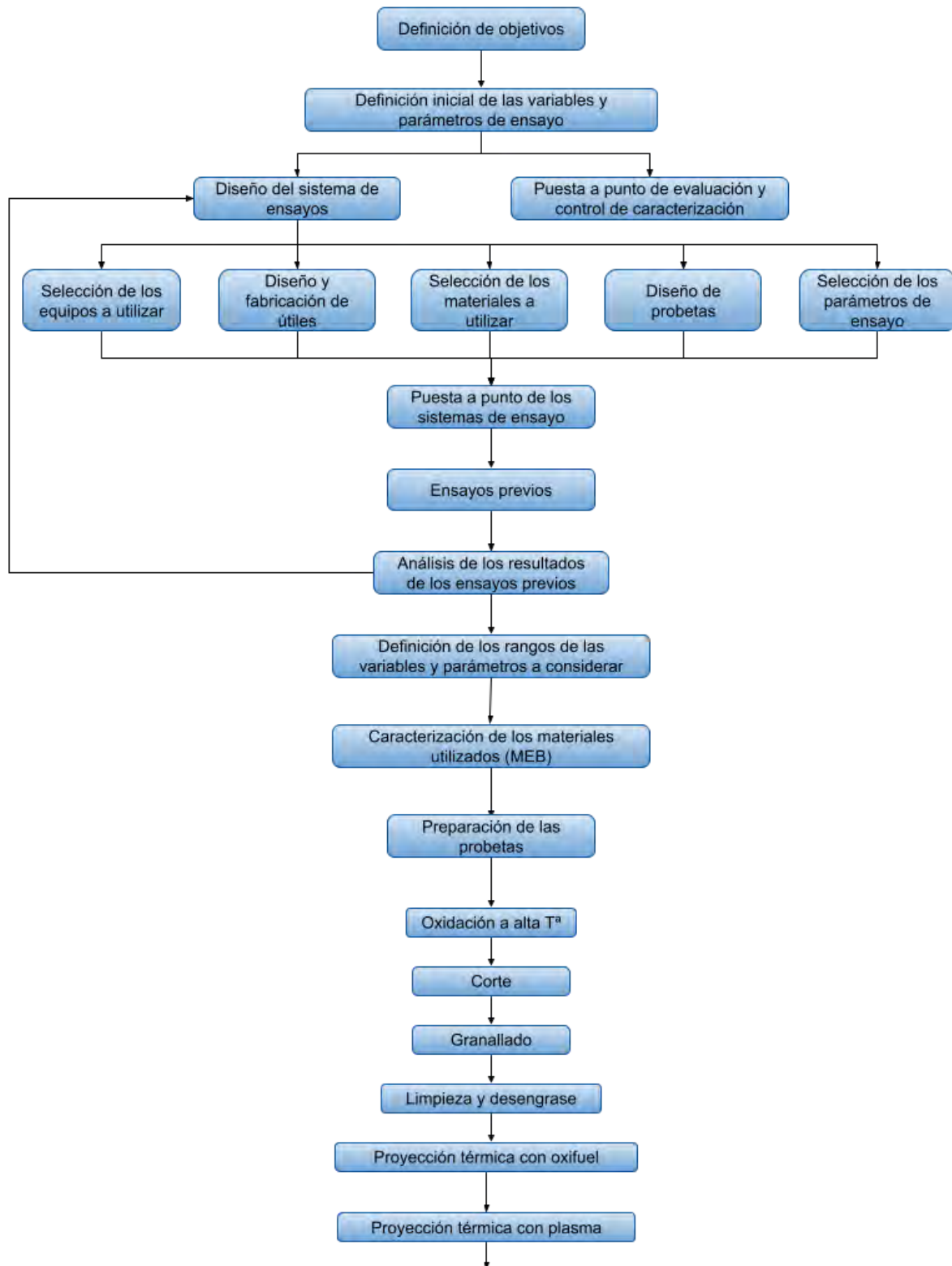
1.5.5. Análisis de resultados

Se analizan los resultados obtenidos para observar las tendencias de los diferentes ensayos, así se valora la repetición de algún ensayo de caracterización.

1.5.6. Conclusiones

Se extraen las conclusiones de los resultados obtenidos sobre la oxidación a alta temperatura y conductividad térmica de los recubrimientos realizados sobre un mismo soporte.

1.5.7. Diagrama de la planificación de la investigación



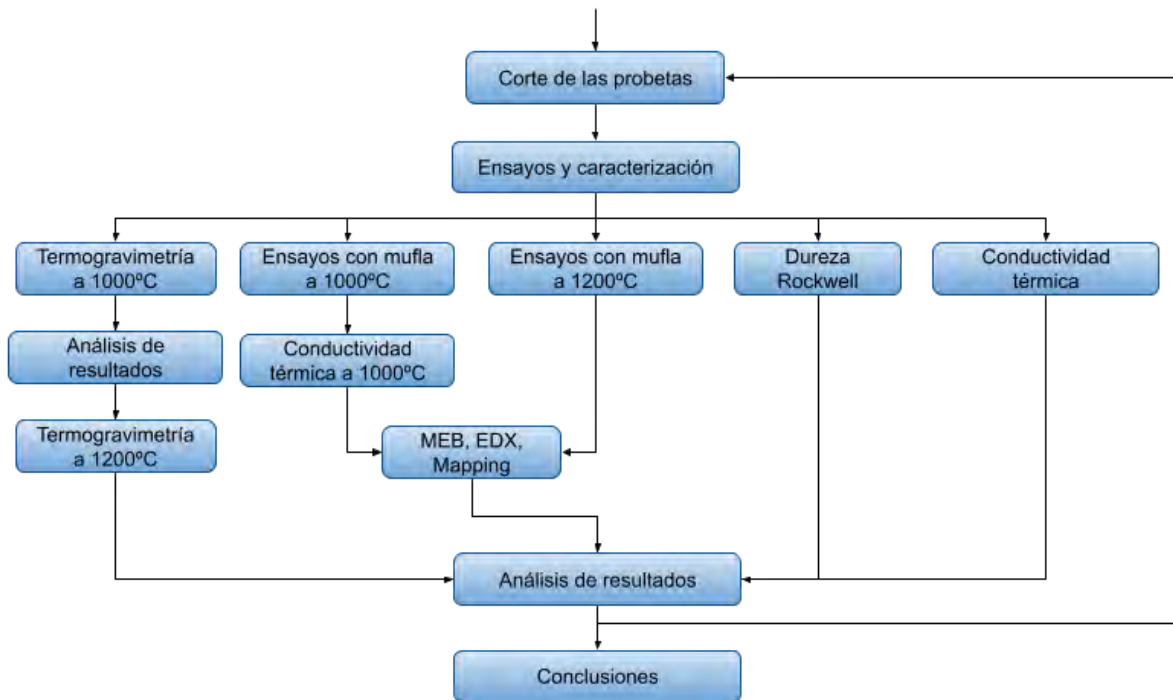


Figura 1.4. Diagrama de planificación de la investigación

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1.- Fundamentos de la oxidación

El término “oxidación” hace referencia a cualquier reacción química en la cual se incrementa el estado de oxidación de un metal, generando un compuesto tal como un óxido, sulfuro, carburo, etc. Experimentalmente, se pueden considerar tres etapas en las reacciones de oxidación de aleaciones: En un principio, todos los componentes de la aleación, en una atmósfera de alta temperatura, empiezan a reaccionar de forma simultánea. Por tanto, los compuestos más estables termodinámicamente reemplazan a los menos estables, hasta conseguir un estado de cuasi equilibrio. Finalmente, este “estado estable” se pierde y todos los componentes de la aleación son consumidos en un proceso de descomposición (Young, 2008).

La oxidación es la reacción más importante que ocurre en procesos de alta temperatura. Esta reacción es muy peligrosa para los metales y aleaciones cuando se calientan en atmósferas altamente oxidantes como el aire u oxígeno, aunque también se puede producir en otros ambientes como dióxido de azufre y dióxido de carbono.

La diferencia entre la oxidación a temperatura ambiente y la producida a alta temperatura, es la velocidad de reacción. La velocidad de reacción aumenta con la temperatura.

La investigación de la oxidación a alta temperatura toma muchas formas. Por lo general, se estudia la cinética de oxidación, pero también es interesante conocer la naturaleza del proceso de oxidación, es decir, el mecanismo de oxidación. En la siguiente figura se muestra un esquema de la sección transversal de un óxido formado sobre la superficie de un metal o aleación.

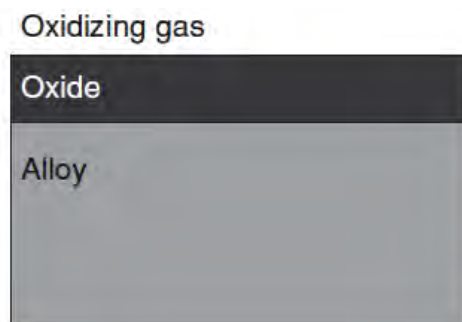


Figura 2.1. Diagrama de la sección transversal de la capa de un óxido formado sobre la superficie del metal, fuente(Birks, 2006)

En la superficie del metal o aleación empieza la reacción de oxidación, continuando con la nucleación de óxidos. Así, se llega a la formación de una fina capa de óxido superficial que va aumentando de grosor. Otros procesos, como la formación de nódulos y fractura de la capa de óxidos también pueden ocurrir durante este periodo. La evolución de estas capas son claves para conocer el comportamiento futuro del material.

Los estudios de cinética de la reacción generalmente requieren un examen cuidadoso de los productos formados con respecto a su composición y morfología y, a menudo, también requieren un examen del sustrato de metal o aleación.

Al medir la cinética de la degradación y caracterizar de las correspondientes microestructuras, surgen preguntas sobre las condiciones en las cuales los materiales se utilizarán en servicio. Las condiciones de prueba deben ser las mismas que la aplicación considerada. Desafortunadamente, estas condiciones de aplicación a menudo no se conocen con precisión e, incluso cuando se conocen, pueden ser extremadamente difíciles de establecer como una prueba controlada. Además, las pruebas de simulación verdaderas generalmente no son prácticas porque el período de rendimiento deseado generalmente es mucho más largo que el período de tiempo durante el cual las pruebas de laboratorio son factibles. La respuesta a esto es una prueba de simulación acelerada.

Las pruebas de simulación aceleradas requieren conocimientos de microestructura y cambios morfológicos. Todos los materiales utilizados en aplicaciones de ingeniería muestran una evolución microestructural, comenzando desde la fabricación y terminando al finalizar sus vidas útiles. En una prueba acelerada, se deben seleccionar las condiciones de prueba que hacen que las microestructuras desarrollen ese aspecto representativo de la aplicación, pero en un período de tiempo mucho mayor. Para utilizar este enfoque es necesario tener cierto conocimiento del proceso de degradación.

Los experimentos para la medición y estudio de la cinética de una reacción de oxidación en laboratorio son simples. La muestra se coloca en un horno, se controla a la temperatura requerida y se deja reaccionar durante el tiempo apropiado.

Luego se retira la muestra, se deja enfriar y se examina.

Aunque este procedimiento es simple, un inconveniente es que el tiempo de inicio de la reacción no se puede establecer con precisión. Existen diferentes procedimientos que se utilizan comúnmente:

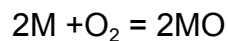
- La muestra puede colocarse en la cámara calentada que contiene la atmósfera reactiva.

- La muestra puede colocarse en la cámara fría que contiene la atmósfera y calentarse.
- La muestra puede colocarse en la cámara fría, que luego se evacua o se lava con gas inerte, se calienta y luego, a temperatura, se introduce el gas reactivo.

En todos los casos, el inicio de la reacción está en duda, ya sea por el tiempo requerido para calentar la muestra o la inevitable formación de capas delgadas de óxido. Esto se produce especialmente en el caso de los metales más reactivos, de modo que cuando la reacción se inicia admitiendo el gas reactivo, ya existe una capa de óxido.

La incertidumbre sobre el inicio de las reacciones generalmente solo afecta los resultados para tiempos de exposición cortos de hasta aproximadamente diez minutos y se vuelve menos notable en tiempos más largos. Sin embargo, en algunos casos, como la oxidación selectiva de un elemento de una aleación, estos efectos pueden ser bastante duraderos. En la práctica, las muestras y los procedimientos deben diseñarse teniendo en cuenta estos factores.

Muchas de las primeras investigaciones se referían simplemente a las tasas de oxidación y no a los mecanismos de oxidación. La velocidad de formación de un óxido en un metal según la reacción siguiente puede investigarse por varios métodos.



El alcance de la reacción puede medirse por lo siguiente parámetros:

- La cantidad de metal consumido: En la práctica, esto puede evaluarse observando la pérdida de peso de la muestra o el grosor residual del metal. En ambos casos, la muestra debe extraerse del horno, interrumpiendo así el proceso.
- La cantidad de oxígeno consumido: Este puede evaluarse observando el aumento de peso o la cantidad de oxígeno utilizado. Ambos métodos se pueden utilizar de forma continua y automática.
- La cantidad de óxido producido: Esto puede evaluarse observando el peso del óxido formado o midiendo el espesor del óxido. Por supuesto, en este último caso es necesario destruir la muestra.

De los métodos anteriores, sólo aquellos que implican la medición del aumento de peso y el consumo de oxígeno dan la posibilidad de obtener resultados continuos. Cuando la muestra y los métodos de investigación son tales que se pueden obtener

resultados continuos, una muestra proporciona el registro completo de la cinética de la reacción (Birks, 2006; Lai, 1990; Khanna, 2002; Meetham y Voorde, 2000; Schütze et al., 1997).

2.1.1. Termodinámica de la reacción de oxidación

Para una buena comprensión de las reacciones de corrosión a alta temperatura es necesario saber si un componente dado en un metal o aleación puede reaccionar con un componente dado de la fase gaseosa u otra fase condensada, y racionalizar los productos observados de las reacciones. En la práctica, los problemas de corrosión a resolver son a menudo complejos ya que suelen implicar la reacción de aleaciones multicomponentes con gases que contienen dos o más componentes reactivos. Una herramienta importante en el análisis de tales problemas es, por supuesto, la termodinámica de equilibrio que, aunque no es predictiva, permite determinar qué productos de reacción son posibles, sea posible o no una evaporación o condensación significativa de una especie dada. La complejidad de los fenómenos de corrosión generalmente dicta que el análisis termodinámico se represente de forma gráfica.

La segunda ley de la termodinámica responde a la pregunta de si puede ocurrir una reacción o no. Dado que las condiciones que se encuentran con mayor frecuencia en las reacciones a alta temperatura son temperatura y presión constantes, la segunda ley se escribe más convenientemente en términos de la energía libre de Gibbs (G) de un sistema (Birks, 2006; Khanna, 2002).

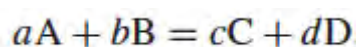
$$G=H-TS$$

Donde H es la entalpía y S la entropía del sistema.

En estas condiciones, la segunda ley establece que el cambio de energía libre de un proceso tendrá el siguiente significado:

- Si $\Delta G < 0$, reacción espontánea esperada
- Si $\Delta G = 0$, equilibrio;
- Si $\Delta G > 0$, proceso termodinámicamente imposible.

Para una reacción química general



$$\Delta G' = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$

donde ΔG° es el cambio de energía libre cuando todas las especies están presentes en sus estados estándar; a es la actividad termodinámica, que describe la desviación del estado estándar para una especie dada y puede expresarse para una especie dada i como en la ecuación.

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$$

Aquí p_i es la presión de vapor sobre una especie condensada o la presión parcial de una especie gaseosa y p_i° es la misma cantidad correspondiente al estado estándar de i . Expresar a_i por la ecuación anterior requiere una aproximación razonable del comportamiento ideal del gas a altas temperaturas y presiones relativamente bajas que generalmente se encuentran.

El cambio estándar de energía libre se expresa para una reacción química general como:

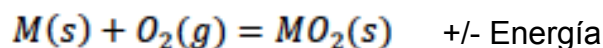
$$\Delta G^\circ = c\Delta G_C^\circ + d\Delta G_D^\circ - a\Delta G_A^\circ - b\Delta G_B^\circ$$

donde ΔG°_C , etc., son energías de formación libres molares estándar que pueden obtenerse a partir de valores tabulados. Para los casos especiales de equilibrio ($\Delta G = 0$) la ecuación anterior se reduce en la siguiente ecuación.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{eq}}$$

2.1.1.1. Formación de óxidos. Diagramas Ellingham/Richarson

Se considera la reacción de oxidación de un metal M.



El signo + que precede a la energía indica que la reacción es exotérmica y, en consecuencia, transcurre hacia la formación del óxido. En cambio, si la energía de la reacción es endotérmica (signo - para la energía), se deduce que el material será

difícil de oxidar. Es decir, en atmósfera oxidante, la superficie del material se oxida más o menos rápidamente según la energía del proceso; el óxido que se forma se deposita en la parte exterior del material recubriendo. Para que el proceso de oxidación continúe en esa situación el material o el oxígeno deben atravesar, por difusión, la capa de óxido, que se comporta oponiéndose tanto al movimiento de los átomos de oxígeno como a los del material. Cuanto mayor sea la temperatura a la que se encuentra sometido el metal, mayor será la velocidad a la que se produce su oxidación, ya que un aumento de temperatura activa el proceso de difusión. Por otra parte, un aumento de la presión de oxígeno existente en el exterior se comporta de forma similar.

Así pues, termodinámicamente, es probable que se forme un óxido en una superficie metálica cuando el potencial de oxígeno (pO_2) en el medio ambiente es mayor que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido. La presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido, también llamada presión de disociación, puede determinarse a partir de la energía libre estándar de formación del óxido.

La energía libre de la reacción de oxidación:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot p_{O_2}} \right)$$

Se asume que la actividad del metal (a_M) y del óxido (a_{MO_2}) son el valor ideal e igual a la unidad. La actividad de un elemento se calcula por la siguiente expresión:

$$a_M = \gamma_M \cdot X_M$$

donde γ_M es el coeficiente de actividad, que al no conocerse se supone de valor 1 y X_M es la fracción molar.

Con esta consideración la expresión queda:

$$\Delta G^\circ = RT \ln p_{O_2}$$

Entonces

$$p_{O_2} = e^{\Delta G^\circ / RT}$$

Esta expresión permite determinar la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido a partir de la energía libre de formación de este. Al representar gráficamente la energía libre de formación de diferentes óxidos frente a la temperatura se obtienen los diagramas de Ellingham-Richardson. Estos diagramas también permiten una rápida determinación de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido, es decir, la presión parcial de oxígeno necesaria para que el metal se oxide a cualquier temperatura.

A menudo se requiere la determinación de las condiciones bajo las cuales es probable que se forme un producto de corrosión dado, por ejemplo, en la oxidación selectiva de aleaciones. En este sentido, los diagramas de Ellingham, es decir, los gráficos de energía de formación libre estándar frente a la temperatura para los compuestos de un tipo, por ejemplo, óxidos, sulfuros, carburos, ..., son útiles porque permiten la comparación de las estabilidades relativas de cada compuesto. Las estabilidades de los óxidos se pueden comparar directamente, cuanto más baja es la posición de la línea en el diagrama, más estable es el óxido (Khanna, 2002).

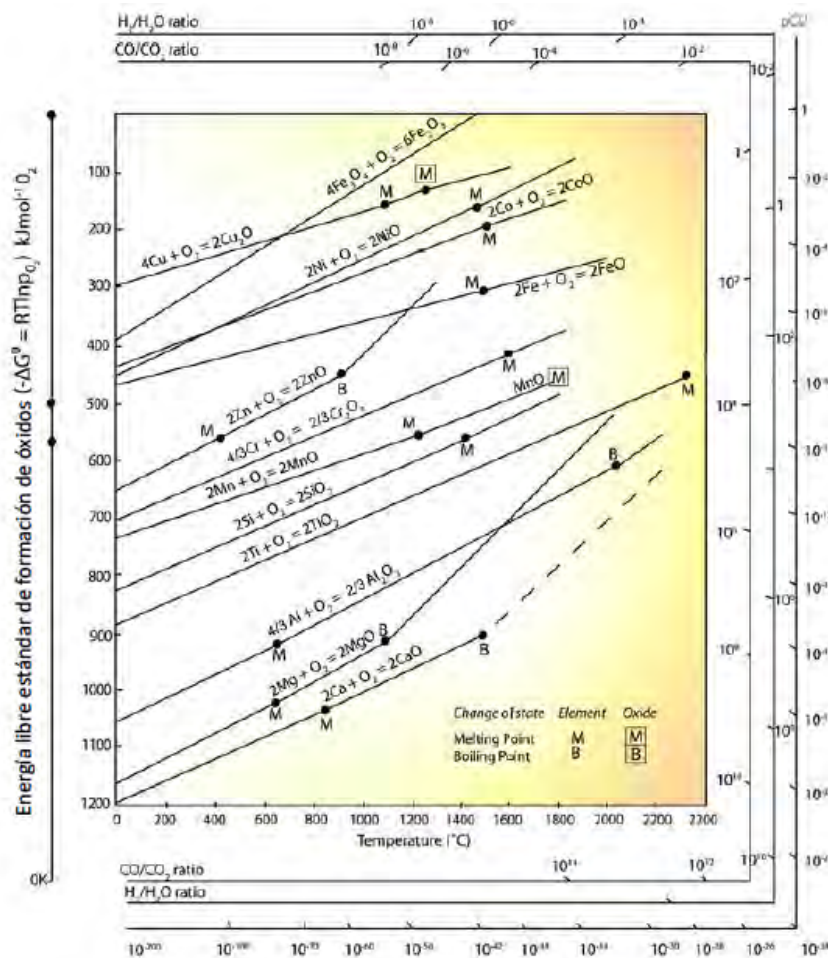


Figura 2.2. Diagrama de Ellingham-Richardson, fuente: (Khanna,2002)

2.1.1.2. Diagramas de especies de vapor

Las especies de vapor que se forman en una situación dada de corrosión a alta temperatura a menudo tienen una fuerte influencia en la velocidad de ataque. La velocidad generalmente se acelera cuando se forman productos de corrosión volátiles. Se ha demostrado que las especies de metales y óxidos volátiles son importantes en la cinética de la oxidación a alta temperatura de carbono, silicio, molibdeno y cromo. Se identificaron seis tipos de fenómenos de oxidación:

1. A baja temperatura, difusión de oxígeno y especies metálicas a través de una película de óxido compacta.
2. A temperaturas moderadas y altas, una combinación de formación de película de óxido y volatilidad del óxido.
3. A temperaturas moderadas y altas, la formación de especies volátiles de metal y óxido en la interfaz metal-óxido y el transporte a través de la red de óxido y grietas formadas mecánicamente en la capa de óxido.
4. A temperaturas moderadas y altas, la formación directa de gases de óxido volátiles.
5. A alta temperatura, la difusión gaseosa de oxígeno a través de una capa barrera de óxidos volatilizados.
6. A alta temperatura, desprendimiento de partículas de metal y óxido.

Algunos óxidos exhiben altas presiones de vapor a temperaturas muy altas (por ejemplo, por encima de 1000°C). Las escamas de óxido se vuelven menos protectoras cuando sus presiones de vapor son altas. La figura siguiente muestra presiones de vapor de varios óxidos metálicos refractarios que exhiben altas presiones de vapor a temperaturas superiores a 1000°C (Lai, 1990).

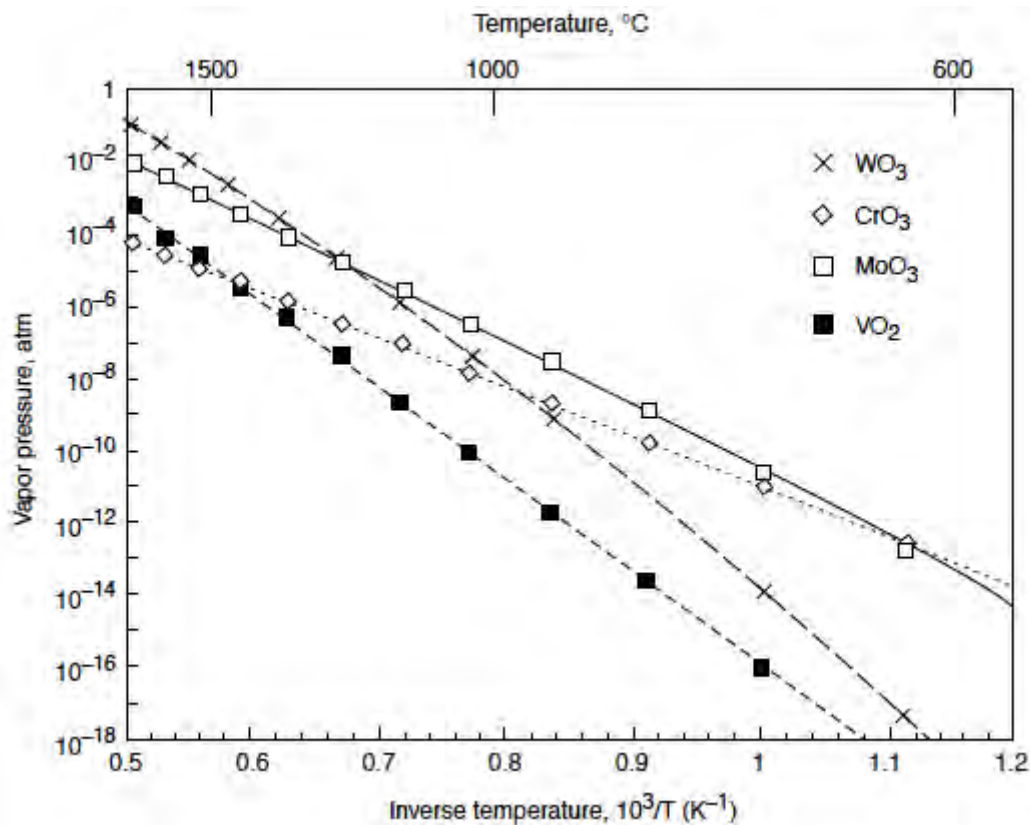


Figura 2.3. Presiones de vapor de óxidos metálicos refractarios que presentan altas presiones de vapor a temperaturas superiores a 1000°C, fuente: (Lai, 1990)

El vanadio se usa en pequeñas cantidades como formador de carburo en aceros aleados. Por lo tanto, la volatilidad de VO_2 generalmente no tiene importancia en la oxidación de aleaciones.

El molibdeno y el tungsteno a menudo se usan como elementos de aleación en cantidades significativas en aleaciones de Ni o Co-base como elementos de refuerzo de la solución. La formación de WO_3 o MoO_3 puede ocurrir en unas condiciones determinadas en algunos sistemas de aleación, particularmente en aleaciones que contienen cromo insuficiente para formar una capa protectora de Cr_2O_3 .

Se observa una pérdida de peso para gránulos de Cr_2O_3 después de calentar de 1000 a 1200°C en O_2 seco. Esto es debido a la formación de CrO_3 gaseoso por oxidación de Cr_2O_3 . Otros estudios mostraron que la humedad también promueve la volatilización de Cr_2O_3 . Ya que la cromia reacciona con agua en presencia de oxígeno, generando una alta presión de vapor de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$.

Los diagramas más adecuados para la presentación de datos de presión de vapor en sistemas de óxido son $\log p_{M_x O_y}$, para una T fija, versus $\log p_{O_2}$; y $\log p_{M_x O_y}$, para un p_{O_2} fijo, versus diagramas $1/T$.

2.1.2. Cinética de la oxidación

Los diagramas de equilibrio de Ellingham/Richardson nos indican bajo qué condiciones de temperatura y presión parcial, la formación de óxidos es o no posible. En ningún momento hace mención al tiempo necesario para que estos óxidos se formen. Es decir, no tiene en cuenta la cinética de la reacción de oxidación. En ocasiones, la velocidad de la reacción es tan lenta que, incluso aunque desde el punto de vista termodinámico tenga lugar, ésta se produce de un modo tan lento que parece que no ha ocurrido. En la fase inicial de la reacción de oxidación del metal, ocurre la adsorción del gas sobre la superficie metálica. De esta forma se puede formar un óxido en la superficie bien como una película o como núcleos de óxido. En la siguiente figura se muestra el mecanismo de oxidación de un metal.

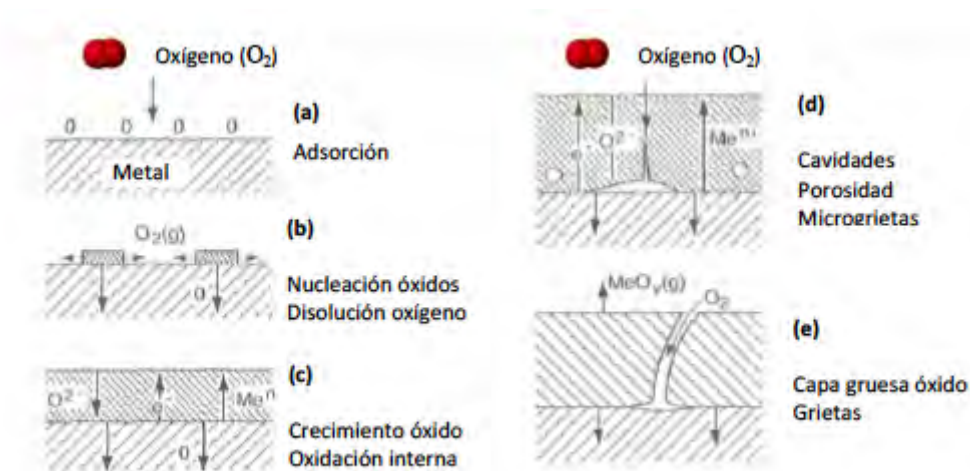


Figura 2.4. Oxidación de metal de alta temperatura: (a) adsorción de O_2 , (b) disolución de O_2 , (d) crecimiento capa de óxido, (e) capa de óxido gruesa, fuente: (Kofstad, 1988)

El óxido generado sobre la superficie del metal separa dicho metal del oxígeno.

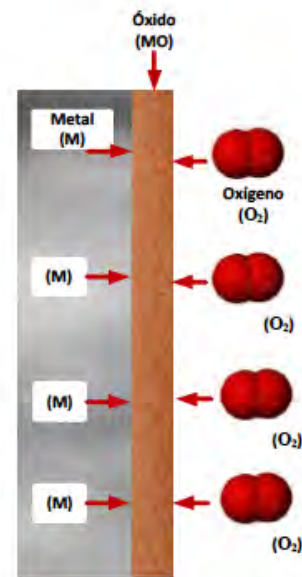


Figura 2.5. Mecanismo de oxidación. fuente (Belles Segarra, 2016)

Para que la reacción transcurra en el tiempo, los reactivos deben encontrarse, o bien uno o ambos reactivos se difunden la capa formada, es decir, o bien el oxígeno es transportado hasta la interfaz de óxido de metal y reaccionar allí, o bien el metal pasa a través del óxido generado hasta el ambiente oxidativo. La oxidación a alta temperatura de metales la difusión de los elementos reactivos se ve favorecida.

Dado que todos los óxidos metálicos y sulfuros son de naturaleza iónica, existen diversos mecanismos para explicar el transporte iónico a través de sólidos. En la siguiente figura muestra la teoría de oxidación de Wagner, la cual describe el comportamiento de oxidación para el caso donde la difusión de iones es determinante en unas condiciones ideales. En la figura se observa una capa de óxido compacta y perfectamente adherente, en cuyas interfaces existe equilibrio termodinámico.

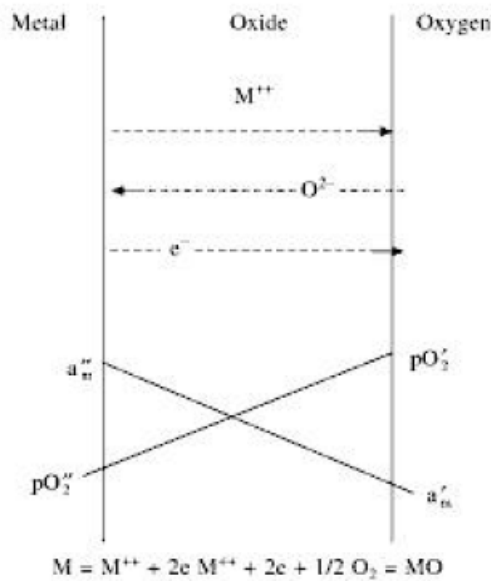


Figura 2.6. Esquema de formación de óxido a alta temperatura según modelo de Wagner, fuente: (Khanna, 2002)

Por tanto, es necesario conocer la cinética de las reacciones de oxidación. Por otra parte, si la formación de más de un óxido es posible, los diagramas de equilibrio no nos proporcionan información de cuál se formará en un determinado ambiente. La combinación de la información obtenida de los estudios termodinámico y cinético puede ofrecer un adecuado conocimiento del comportamiento del óxido, además, la velocidad de reacción sirve de base para comprender su mecanismo.

Por otra parte, la cinética de las distintas reacciones de oxidación de un metal y aleaciones sigue varias velocidades de reacción. Sus correspondientes ecuaciones matemáticas dependen de muchos factores, siendo los más importantes: la temperatura, la presión de oxígeno, de la preparación superficial y del pretratamiento del material.

En ingeniería de materiales para diseño, el conocimiento de la cinética de oxidación es fundamental, ya que proporciona una información valiosa sobre la vida en servicio de dicho material en unas condiciones dadas de temperatura y ambiente.

Las leyes más frecuentes que determinan la velocidad de la reacción de oxidación son:

- lineal (proporcional al tiempo),
- parabólica (crecimiento retardado en el tiempo),
- logarítmica (crecimiento acelerado),

- potencial (crecimiento acelerado suave),
- y combinaciones de estas.

La mayoría de las reacciones siguen una velocidad parabólica. Algunas reacciones siguen una velocidad lineal. Otras cinéticas de reacción pueden incluir velocidades logarítmicas y logarítmicas inversas. Estas cinéticas de reacción se ilustran esquemáticamente en la siguiente figura.

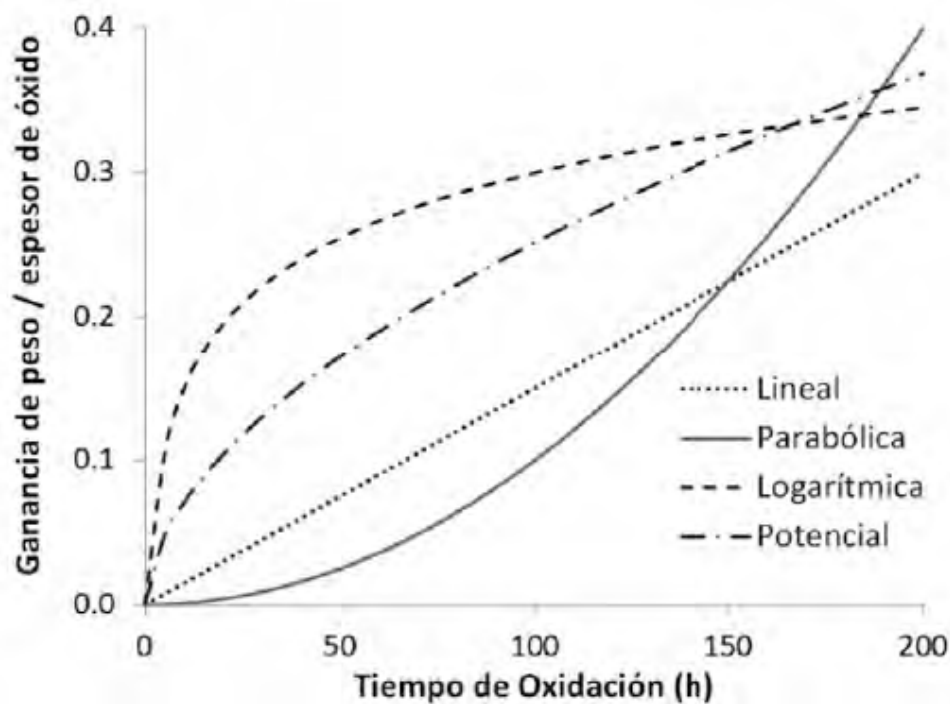


Figura 2.7. Diferentes cinéticas de oxidación, fuente: (Smith & Hashemi, 2006)

2.1.2.1. Cinética lineal

Se observa cuando la capa de óxido generada sobre la superficie del metal no proporciona una barrera de protección debido a lo delgada de la capa de óxido, al agrietamiento y desconchado del óxido, los óxidos volátiles y los productos de oxidación fundidos. Por estos motivos, la tasa de oxidación suele permanecer constante con el tiempo independientemente de la cantidad de gas o material previamente consumido en la reacción, del espesor de la capa de óxido x y la velocidad de crecimiento del óxido.

Para tales casos, la velocidad de reacción es directamente proporcional al tiempo:

$$dx/dt = K_l$$

después de la integración:

$$x = K_l \cdot t + C$$

donde K_l es la constante de oxidación lineal.

Estas reacciones habitualmente se producen en la superficie, a través de los bordes de grano o bien por la rotura de la capa protectora al alcanzar un espesor crítico. Estas reacciones dan como resultado unas elevadas tasas de oxidación. El comportamiento lineal se muestra en metales que generan películas de óxido porosas o agrietadas, facilitando el transporte de los iones reactantes.

2.1.2.2. Tránsito de cinética lineal a parabólica. Potencial

Se dijo anteriormente que en la cinética lineal se observa a menudo con escamas delgadas. Obviamente, este es un término relativo y denota que las etapas iniciales de una reacción, puede continuar durante un tiempo largo o corto dependiendo de las condiciones bajo las cuales ocurre la reacción.

Inicialmente, cuando se forma una capa muy fina, la difusión a través de esta será rápida, estableciendo un equilibrio virtual con el metal en la interfaz escama-gas. En otras palabras, la actividad del metal en esta interfaz se mantendrá en un valor alto, inicialmente cercano a la unidad, mediante una rápida difusión dentro de la escama.

A medida que la reacción avanza a una velocidad constante, la capa de cascarilla se espesa, al mismo tiempo el flujo de iones a través de la cascarilla debe ser equivalente a la velocidad de reacción de la superficie. Para mantener este flujo constante, la actividad del metal en la interfaz escama-gas debe disminuir a medida que la capa se espesa, acercándose eventualmente al valor en equilibrio con la atmósfera. Dado que la actividad del metal no puede caer por debajo de este valor, un aumento adicional del espesor de la capa debe dar como resultado una reducción del gradiente de actividad del metal a lo largo de la capa y, en consecuencia, una reducción del flujo iónico y la velocidad de reacción. En este punto, el transporte de iones a través de la capa de óxido se convierte en el proceso de control de la velocidad y la esta disminuye con el tiempo de acuerdo con una ley de cinética parabólica.

2.1.2.3. Cinética parabólica

Cuando se forma una capa de óxido en la superficie del metal, la reacción de oxidación es controlada por la difusión de iones a través de dicha capa de óxido. Es decir, cuanto más grande es esta capa el tiempo para llegar a ocurrir la reacción de oxidación es mayor. A su vez, dicha reacción también está controlada por el gradiente de potencial químico como fuerza impulsora. A medida que la capa de óxido aumenta de espesor, la tasa de oxidación disminuye debido al aumento del tiempo debido a la creciente distancia para la difusión de los iones. Por tanto, la tasa de oxidación es inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido.

La velocidad de la reacción, es por tanto, inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido formada. Matemáticamente se escribe:

$$dx/dt = K_p/x$$

Que después de integrar queda

$$x^2 = 2 \cdot K_p \cdot t + C$$

Donde K_p es la constante de oxidación parabólica, y x es la variación del espesor de la capa de óxido con el tiempo.

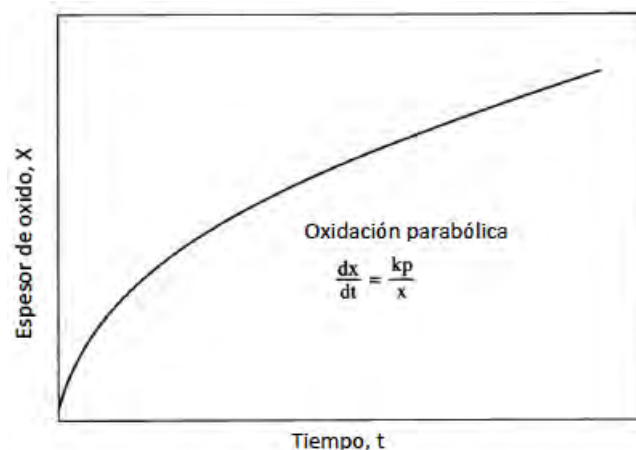


Figura 2.8. Cinética de oxidación parabólica, fuente: (Khana, 2002)

La ley de oxidación parabólica es de gran importancia, ya que la mayoría de metales y aleaciones de ingeniería siguen cinéticas de oxidación parabólica a altas temperaturas. Como se ha comentado, el crecimiento de la capa de óxidos viene regida por la difusión de elementos e iones a través de dicha capa de óxido inicialmente formada.

2.1.2.4. Cinética logarítmica e logarítmica inversa

Cuando los metales se oxidan bajo ciertas condiciones de bajas temperaturas (hasta aproximadamente 400 °C), la formación inicial de óxido, hasta el rango de 1000 Å, se caracteriza por una rápida reacción inicial que rápidamente se reduce a una velocidad de reacción muy baja. Se ha encontrado que dicho comportamiento se ajusta a las leyes de velocidad descritas por funciones logarítmicas como en las ecuaciones.

Ley logarítmica directa:

$$x = K \cdot \log t + A$$

Ley logarítmica inversa:

$$\frac{1}{x} = K' \cdot \log t + B$$

Donde x puede ser el cambio de peso como consecuencia de la oxidación, espesor de la capa de óxido formada, la cantidad de oxígeno consumido por unidad de área del material o la cantidad de metal transformada en óxido. t representa el tiempo, y las constantes K y K' son las constantes de oxidación de los procesos logarítmico directo y logarítmico inverso respectivamente. A y B son las constantes de integración.

La representación gráfica de estas funciones es la siguiente.

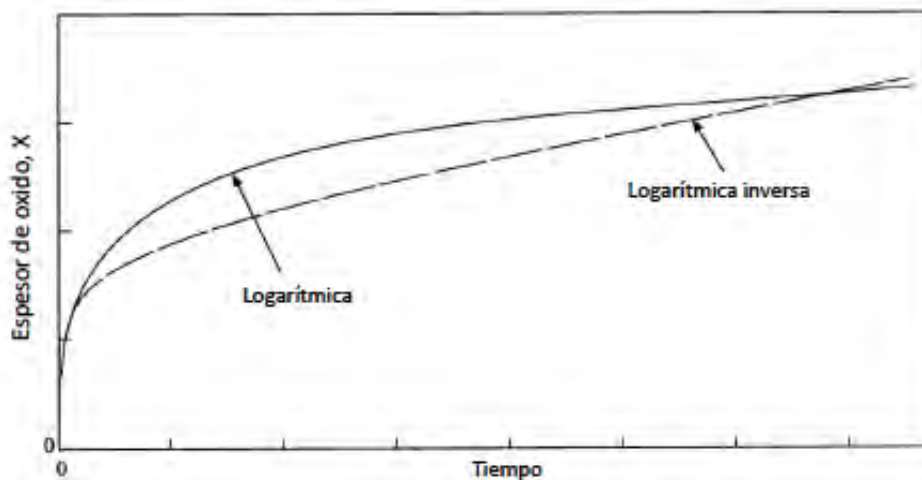


Figura 2.9. Cinética de oxidación logarítmica y logarítmica inversa, fuente: (Khanna, 2002)

La mayor parte de metales y aleaciones utilizadas en ingeniería siguen una cinética de oxidación parabólica cuando están sometidas a altas temperaturas. El mecanismo de crecimiento de la capa de óxido se encuentra regido por la difusión de iones o elementos a través de la capa de óxido inicialmente formada. La ley parabólica fue formulada por Wagner.

2.2. Oxidación a altas temperaturas

A excepción de los metales nobles, la mayor parte de los metales forman capas de óxidos, incluso a temperatura ambiente. Si el ambiente es de alta temperatura, la reacción de oxidación se acelera.

Los metales se pueden clasificar en función de su resistencia a la oxidación. Así, los metales nobles (oro, platino, paladio, etc.) formarían la categoría de ser los más resistentes a la oxidación. Otro grupo de resistencia moderada a la oxidación serían los metales de transición (hierro, níquel, cromo, etc.), los cuales son la base de las aleaciones utilizadas en ingeniería en aplicaciones de alta temperatura.

Como es sabido, las propiedades físicas, tales como la temperatura de fusión, estructura atómica y el volumen molar, tienen gran influencia sobre el comportamiento de los metales frente a la oxidación. En procesos a alta temperatura, la temperatura de fusión limita la utilización del metal, de igual manera, los cambios de fases estructurales que ocurren durante el calentamiento y enfriamiento son determinantes, ya que la adherencia de la capa de óxido formada se puede ver modificada. Si se pierde el contacto entre la capa de óxido y el metal, se genera una porosidad, que favorece la oxidación.

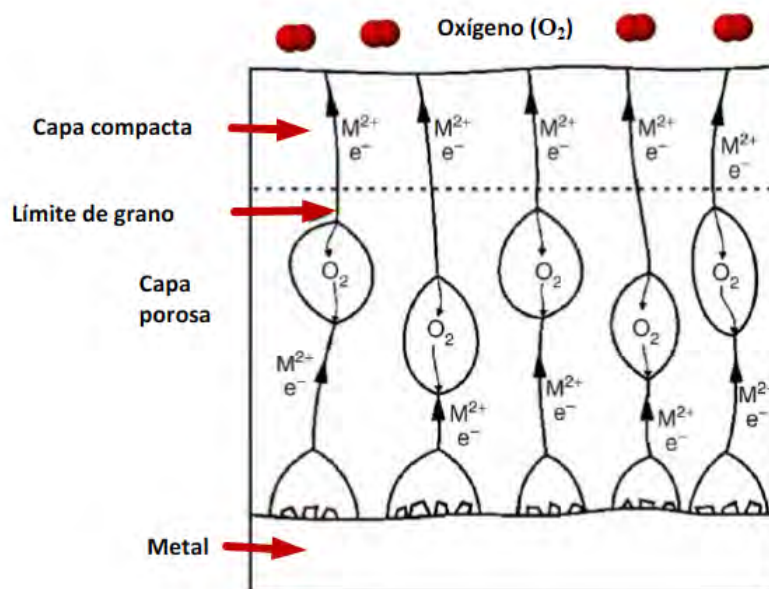


Figura 2.10. Mecanismo de formación de la zona porosa resultante entre el metal y la capa compacta de óxido de metal, fuente: (Birks et al., 2006)

En la figura se observa la formación de una capa porosa entre la capa de óxido y el metal, provocando que la actividad del metal en la superficie interna de la capa sea

alta y los cationes sigan migrando hacia el exterior. Esto provoca que la actividad del oxígeno se eleve difundiendo a través de los poros, formando nuevo óxido sobre la superficie del metal.

2.2.1. Oxidación de metales puros

2.2.1.1. Sistemas en los que se forma una capa de óxido

2.2.1.1.1. Oxidación del níquel

En condiciones normales de presión y temperatura, el níquel sólo forma un óxido, NiO, el cual es un semiconductor de tipo p con vacantes metálicas. Es de suponer, por lo tanto, que su mecanismo de oxidación se produce a través de la difusión de iones y electrones al exterior para formar una capa de óxido. La oxidación del níquel se ve fuertemente afectada por el contenido de impurezas que contiene el metal. También, se ve afectado por este factor la morfología de la capa. Por lo tanto, cuanto más alta es la pureza del níquel, se forma una muy adherente y compacta capa delgada de óxido de níquel, por la difusión hacia el exterior de iones metálicos. Los iones de oxígeno migran a través de los poros para generar un nuevo óxido de níquel sobre la superficie del metal.

El NiO es un óxido tipo p, eso significa que los cationes migran con los electrones, desde la interfase metal-capa óxido hasta la interfase capa de óxido-medio gaseoso. De forma análoga, existe un flujo de vacantes catiónicas y huecos electrónicos en sentido opuesto. Por tanto, la fuerza impulsora de la oxidación del níquel viene determinada por el gradiente de concentración de vacantes catiónicas dentro de la capa de óxido. La estructura típica de este óxido tipo p con las vacantes de cationes y agujeros positivos se representa en la siguiente figura (Khanna,2002).

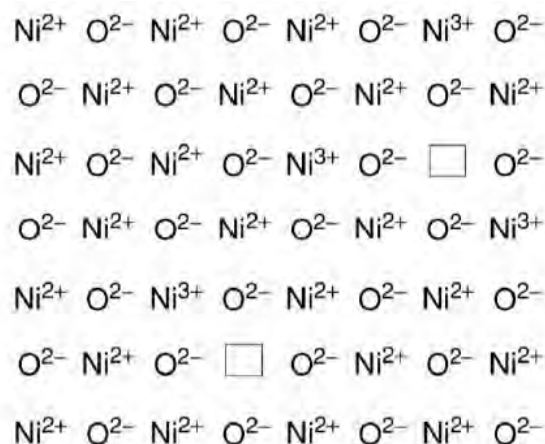


Figura 2.11. Estructura de NiO semiconductor, fuente: (Birks et al., 2006)

2.2.1.1.2. Oxidación del zinc

El zinc también forma un óxido, ZnO y, por lo tanto, se espera una sola capa de fase única cuando se oxida el zinc puro. Sin embargo, el ZnO es un semiconductor con exceso de cationes de tipo n, es decir, que tiene iones y electrones de Zn intersticiales dentro de la banda de conducción.

De acuerdo con los equilibrios establecidos para estos defectos estructurales, el gradiente de concentración de iones de zinc intersticial a través de la capa dependerá también de la presión parcial de oxígeno de la atmósfera. Se observa que un aumento de la presión parcial de oxígeno reduce la concentración de defectos.

En consecuencia, la constante de velocidad de escala para el zinc será insensible a la presión parcial de oxígeno externo siempre que sea alta en comparación con el valor del equilibrio de Zn/ ZnO. En la siguiente figura se muestra esta relación.

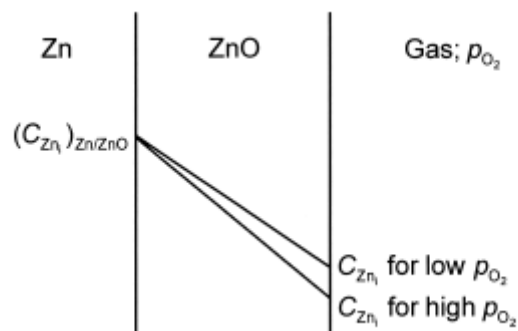


Figura 2.12. Variación de la concentración de zinc intersticial de carga simple o doble a través de una escala de ZnO para presiones parciales de oxígeno altas y bajas, fuente: (Briks et al., 2006)

2.2.1.1.3. Oxidación del aluminio

El óxido termodinámicamente estable de aluminio es la forma alotrópica α -Al₂O₃. Este óxido tiene una estructura romboédrica que consiste en una estructura hexagonal de aniones y cationes ocupando dos tercios de los sitios intersticiales octaédricos. Este óxido, de lento crecimiento, genera una capa protectora en aleaciones y recubrimientos utilizados para alta temperatura.

La alúmina también presenta otras estructuras cristalinas o formas alotrópicas metaestables: γ -Al₂O₃, que corresponde a una espinela cúbica, δ -Al₂O₃, que es tetragonal, Θ -Al₂O₃, que es monoclinica y la κ -Al₂O₃, que es similar a la α -Al₂O₃.

Todas las fases de alúmina están involucradas en secuencias de transformación, las cuales tienen en común que acaban en la fase α a elevadas temperaturas. Algunas alúminas metaestables se forman en ocasiones, antes que la α estable en aleaciones de alta temperatura y predominan para la oxidación de aluminio a temperaturas inferiores a su punto de fusión de 660°C (Briks et al., 2006).

La oxidación del aluminio en el aire puede describirse en cuatro etapas según la siguiente figura.

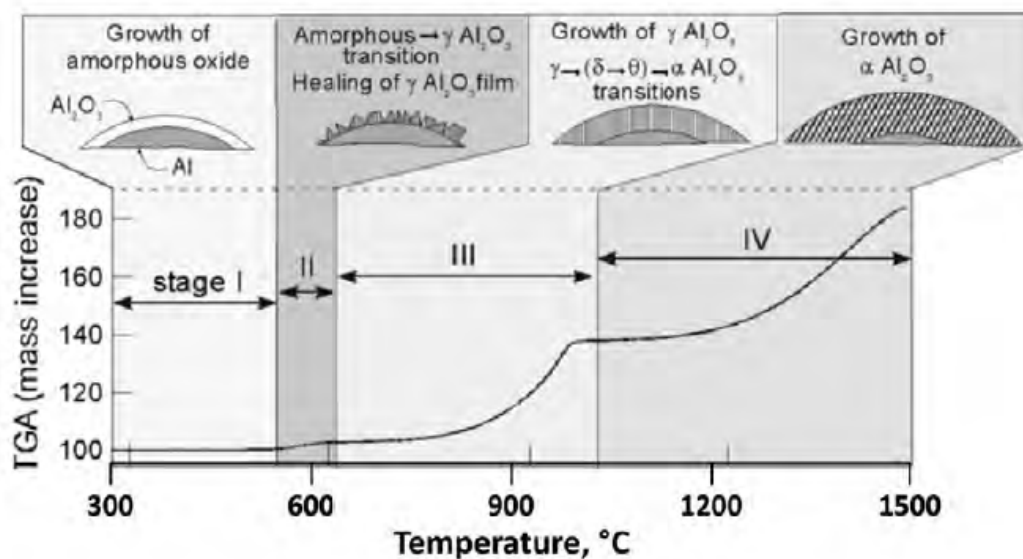


Figura 2.13. Transiciones de la capa de alúmina en el metal de aluminio según rangos de temperatura, con curva típica TGA, fuente: (Coker, 2013)

En la primera etapa (hasta 550°C), la partícula de Al se ve cubierta por una capa amorfa de alúmina, la cual crece muy lentamente, ya que la velocidad del proceso de oxidación está controlada por la difusión de cationes.

2.2.1.2. Sistemas en los que se forma más de una capa de óxido

2.2.1.2.1. Oxidación del hierro

El hierro puro carece de utilidad en para aplicaciones cuyo ambiente es de alta temperatura, ya que posee una alta reactividad incluso en condiciones ambientales. Para aplicaciones hasta $250\text{-}350^\circ\text{C}$ se utiliza el acero dulce, que no es más que una aleación de hierro, carbono y otros elementos de aleación minoritarios. La oxidación del hierro puro proporciona tres tipos de óxidos según su oxidación, generando capas múltiples.

En la siguiente figura se muestra el mecanismo de oxidación de hierro mediante la difusión de varias especies, formando una zona de capas de FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃ a una temperatura superior a 570°C (Khanna, 2002).

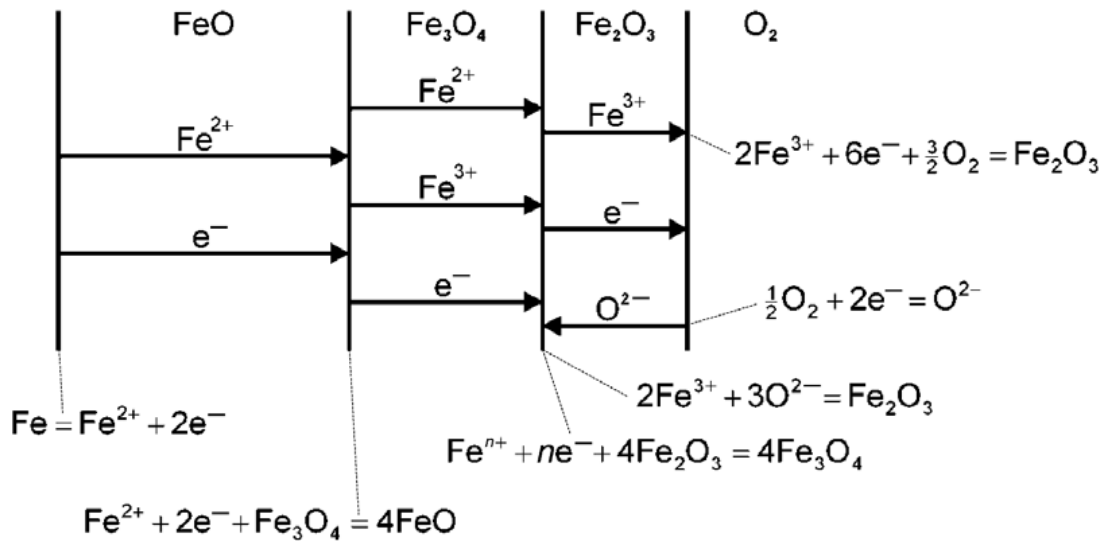


Figura 2.14. Mecanismo de oxidación del hierro mediante la difusión de varias especies, fuente: (Khanna, 2002)

Los tres óxidos de hierro formados son: wustita, FeO; magnetita, Fe₃O₄ y hematita, Fe₂O₃. La composición de la capa varía con la temperatura y la presión parcial de oxígeno, según se muestra en la siguiente figura.

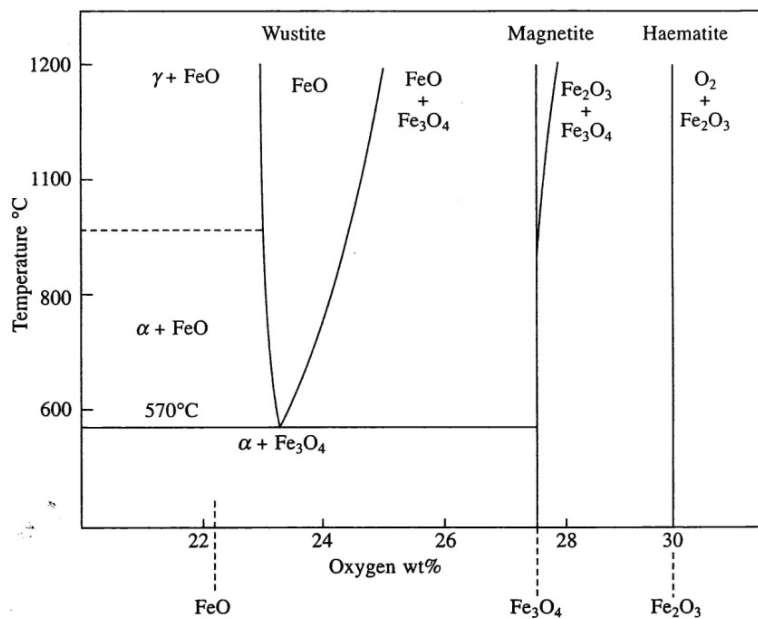


Figura 2.15. Diagrama de fase hierro-oxígeno, fuente: (Birks et al., 2006)

Del diagrama se entiende que la wustita no se forma a temperaturas por debajo de 570°C, y la capa consta de magnetita y hematita. Por encima de 570°C la capa de óxido está formada por los tres óxidos de hierro en el siguiente orden: FeO en la zona adyacente al metal, seguida de Fe₃O₄ y de Fe₂O₃ en la parte exterior. Esta organización de capas se produce debido a que el FeO es rico en hierro y requiere la menor presión parcial de oxígeno, y el Fe₂O₃ es rico en oxígeno y requiere una menor presión parcial de este elemento para su formación (Pareek et al., 1997).

La wustita, FeO es un semiconductor de tipo p en la que existen vacantes metálicas. Esta movilidad es extremadamente alta debido a que los cationes y electrones se mueven a través de las vacantes metálicas y huecos electrónicos.

La magnetita, Fe₃O₄, tiene una estructura de espinela inversa, eso quiere decir que todos los iones Fe²⁺ y la mitad de los Fe³⁺ ocupan posiciones octaédricas, y la otra mitad de los iones trivalente Fe³⁺ posiciones tetraédricas.

La hematita, Fe₂O₃, Existe en las formas α y β , cuya estructura es respectivamente romboédrica y cúbica (Khanna,2002).

2.2.1.2.2. Oxidación del cobalto

El cobalto es otro de los metales más importantes utilizados para aplicaciones a alta temperatura. Dependiendo de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno se oxida para formar CoO o superposición de dos capas, de CoO y Co₃O₄.

CoO tiene una estructura de tipo NaCl y es un semiconductor de tipo p con vacantes de cationes. La oxidación se genera por la difusión hacia el exterior de iones de cobalto. Se dispone de resultados experimentales para la medición de la constante de oxidación en función de la presión entre 940 y 1300°C a una presión de oxígeno entre 10⁻⁴ y 0,7 atm. Estos datos se dan en la siguiente figura.

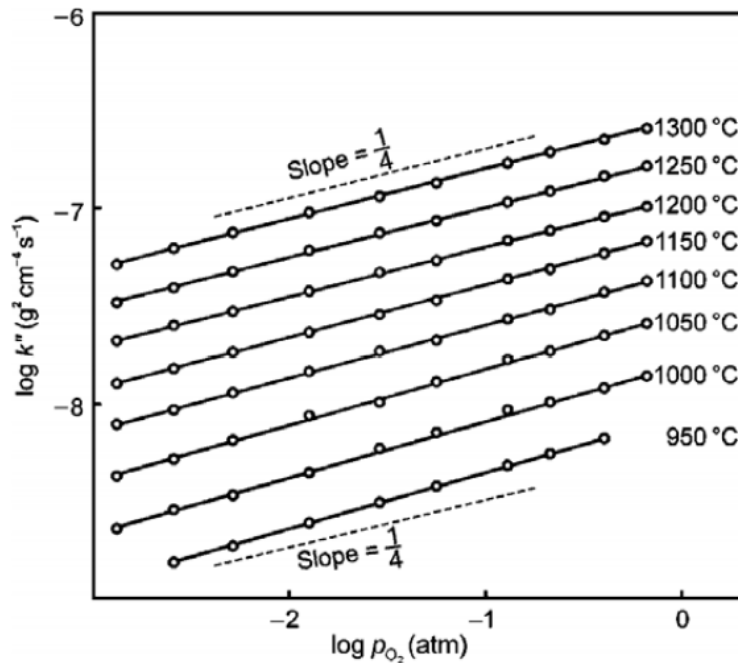


Figura 2.16. Constante de velocidad parabólica para la oxidación de cobalto a varias temperaturas y presiones, fuente: (Khanna, 2002)

El Co_3O_4 es un óxido de tipo espinela y en un sistema de dos capas siempre se encuentra en la interfaz gas-óxido. Además, el espesor de este óxido es muy pequeño en comparación con el CoO , la figura 2.17 muestra las capas formadas en el cobalto a 750 °C en presencia de oxígeno después de diez horas de oxidación.

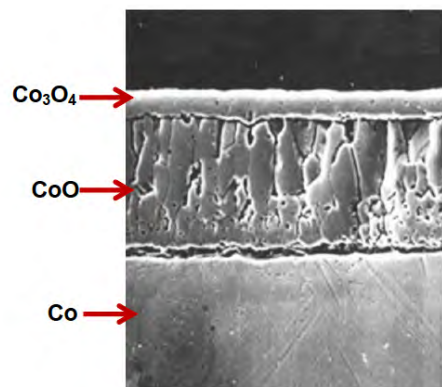


Figura 2.17. Capas de CoO y Co_3O_4 formadas sobre el cobalto después de 10 h en oxígeno, fuente: (Khanna, 2002)

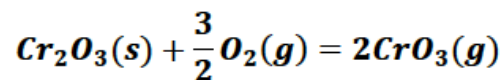
Debido a este menor espesor, la oxidación total aún puede estar gobernada por la difusión a través de la capa de CoO . Sin embargo, la oxidación general puede ser independiente de la presión de oxígeno ambiental, ya que la presión parcial de

oxígeno en la interfaz $\text{CoO} / \text{Co}_3\text{O}_4$ viene dada por la presión de descomposición del Co_3O_4 en equilibrio con CoO .

2.2.1.3. Sistemas con especies con importante volatilidad

2.2.1.3.1. Oxidación del cromo

El cromo es un metal muy importante en procesos de oxidación a alta temperatura, ya que como elemento de aleación produce unas capas de óxido de cromo Cr_2O_3 que actúan como protección a la oxidación del resto de elementos. Con la oxidación del cromo se consigue una capa única de Cr_2O_3 , que a alta temperatura posee una alta tendencia a la disociación para formar óxidos de CrO_3 , especie volátil. Por tanto, al volatilizar el Cr^{6+} , se reduce la protección del material.



La reducción de la capa protectora de cromia como consecuencia de su descomposición en óxido de cromo VI y su evaporación se muestra en la siguiente figura.

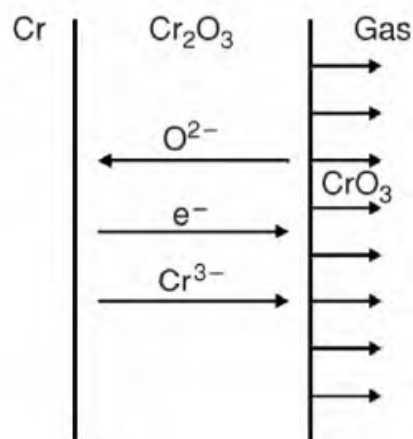


Figura 2.18. Esquema de volatilización del óxido de cromo, fuente: (Birks et al., 2006)

La difusión hacia el exterior de los iones de Cr^{3+} a través de la capa de Cr_2O_3 permite que se oxiden en presencia de oxígeno puro. Esta reacción de oxidación cumple la ley parabólica mientras la capa de óxido permanezca firmemente adherida al sustrato y no se desarrollen grietas o fisuras que permitan que el oxígeno pueda llegar hasta la base del metal. A temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$, la oxidación produce una formación de ampollas en la capa protectora, lo que dificulta la difusión del cromo hacia el exterior. Pero cuando se supera la

temperatura de 1100°C se produce un rápido aumento de la velocidad de oxidación debido al agrietamiento de dicha capa, producida por la facilidad de acceso del oxígeno hasta la base del metal.

Cuando el cromo se oxida en el aire, genera una primera capa de nitruro (posiblemente Cr_2N) en la zona adyacente al metal, seguida de óxido de cromo en el exterior. Debido a que la nitruración es un proceso más rápido que la oxidación, la capa de nitruro de cromo se forma primero y posteriormente es cubierta por el óxido. La velocidad de crecimiento sigue siendo parabólica, muy parecida a la obtenida con el oxígeno puro. El factor limitante de la oxidación es la difusión del cromo a través de las distintas capas generadas.

2.2.1.3.2. Oxidación del molibdeno y tungsteno

El molibdeno tiene menor punto de fusión y mayor ductilidad que el tungsteno. Es resistente a la corrosión ya que se pasiva formando una capa de trióxido de molibdeno (MoO_3), pero este óxido sublima a partir de los 500° C. A la temperatura de 770 °C la velocidad de destrucción de esta capa es igual a la de formación. Un problema del uso del molibdeno y sus aleaciones consiste en la fácil oxidación a temperaturas superiores a 600° C y en la fragilidad en frío. El recubrimiento con silicio protege al molibdeno frente a la oxidación a temperaturas de hasta 1600 °C. Para aumentar la piroresistencia del molibdeno, conservando la plasticidad necesaria, se alea con Zr, Ti, W, Nb, etc., que forman con el molibdeno soluciones sólidas. La temperatura de recristalización de estas aleaciones es de 1300-1400° C. La aleación de molibdeno de mayor importancia tecnológica es la aleación de alta resistencia mecánica y a alta temperatura TZM. Este material se obtiene bien mediante técnicas pulvimetalúrgicas, o bien por colada. Esta aleación posee mayor temperatura de recristalización, así como mayor resistencia y dureza tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas que el molibdeno puro. La explicación a este fenómeno se basa en la dispersión de carburos complejos en la matriz de molibdeno. Se trata de un material apropiado para aplicaciones de trabajo en caliente, dado que combina alta resistencia en caliente, alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, así como una ductilidad adecuada. Sus usos más extendidos son: matrices para colada de aluminio, magnesio, zinc y acero, toberas de cohetes, matrices de estampación, barreras térmicas en hornos y elementos de caldeo, herramientas de corte para mecanización, etc. (Smolik et al., 2000).

El tungsteno, con una temperatura de fusión de 3410° C, en condiciones oxidantes forma una capa superficial de trióxido de tungsteno (WO_3), siguiendo una ley parabólica desde los 700 a los 1000° C, lo que equivale a decir que si al principio la oxidación crece a velocidad elevada, y va disminuyendo a medida que transcurre el

tiempo de permanencia del metal en las condiciones oxidantes. Sus aplicaciones principales se encuentran en el ámbito de las altas temperaturas en filamentos para lámparas de incandescencia, electrodos para soldadura o bujías de encendido, así como elementos de calentamiento, toberas de reactores y naves espaciales (Kalinchak, 2003; Smolik et al., 2000).

La volatilización de óxidos es especialmente importante en la oxidación del Mo y W a altas temperaturas y alta presión de oxígeno. A diferencia del cromo, estos óxidos pueden presentar una volatilización completa. A continuación se muestran los esquemas de especies condensadas y de vapor de los sistemas Mo-O y W-O a temperatura de 1250 K.

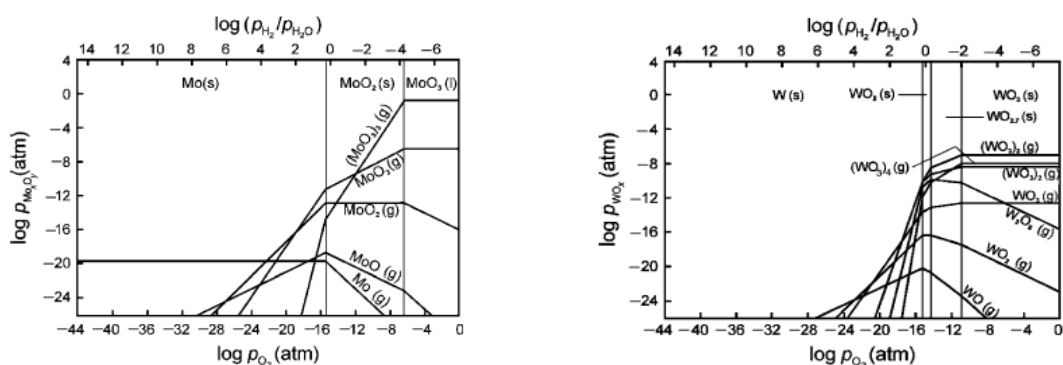


Figura 2.19. Diagrama de volatilidad de los sistemas Mo-O y W-O a 1250 K, fuente: (Birks et al., 2006)

2.2.1.3.3. Oxidación del platino y rodio

La oxidación de platino, y metales de su grupo, a altas temperaturas está influenciada por la volatilidad del óxido porque los únicos óxidos estables son volátiles. Por este motivo la pérdida de masa es continua. En la siguiente figura se presentan los resultados de pérdida de masa en función de la presión parcial de oxígeno de Pt y Rh a 1400 °C. Como se puede observar esta merma es proporcional, siendo las especies gaseosas PtO₂ y RhO₂.

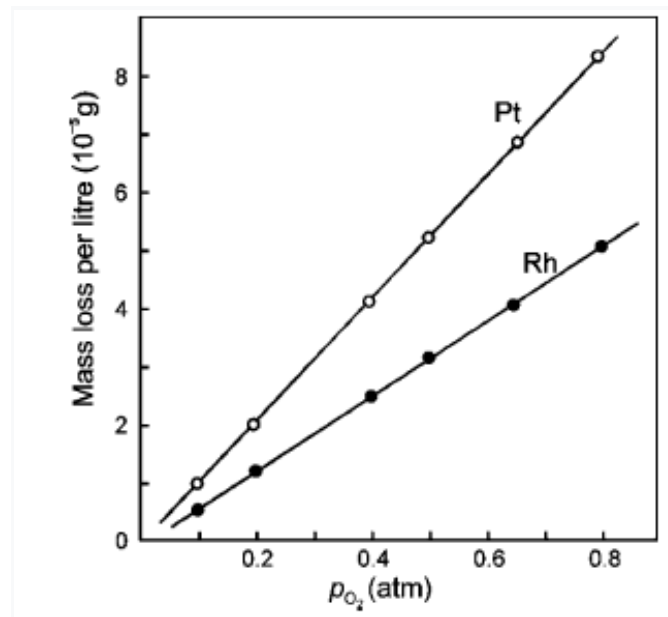


Figura 2.20. Masa perdida de los óxidos gaseosos de Pt y Rh en función de la presión parcial de oxígeno a 1400°C, fuente: (Birks, 2006)

2.2.1.3.4. Oxidación del silicio

La formación de SiO_2 , en aleaciones con base cerámica, dan como resultado unas tasas de oxidación muy bajas. Estos sistemas están muy influenciados por las especies de vapor de óxido, y en este caso los efectos para el Si son importantes para presiones parciales de oxígeno bajas. El motivo puede verse en el diagrama de volatilidad del Si-O, donde el SiO está en equilibrio con SiO_2 sólido y Si, también en estado sólido, a presiones de oxígeno cercanas a la presión de disociación de SiO_2 . Esto puede resultar en un flujo rápido de SiO_2 lejos de la muestra y la posterior formación de humo de SiO_2 no protector.

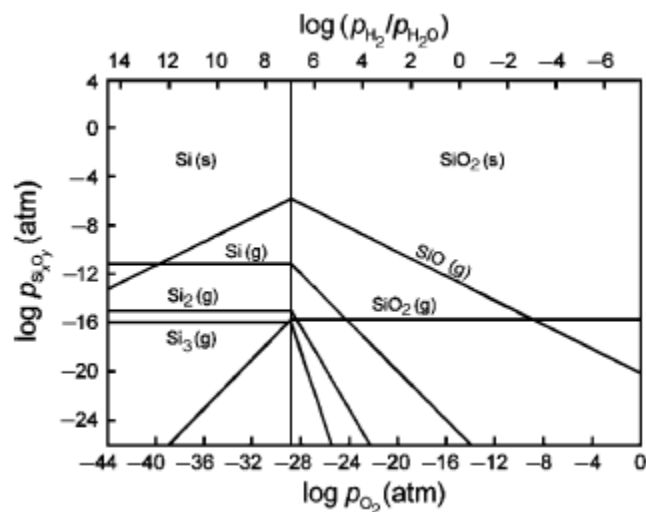


Figura 2.21. Diagrama de la volatilidad de especies de Si-O a 1250K, fuente: (Birks, 2006)

Esta formación del SiO_2 como humo, en lugar de como una capa continua, permite una reacción rápida y continua. Pero la tasa de consumo de Si fue aproximadamente 300 veces más rápida para presiones de oxígeno por debajo del $p\text{O}_2$ crítico que los que están por encima de él. Este curioso fenómeno, poco usual a alta temperatura, muestra que la tasa de reacción es menor a fuerzas impulsoras más altas (pasivo), que a fuerzas impulsoras más bajas (activo).

2.2.1.4. Sistemas con importantes solubilidades en oxígeno

La disolución de oxígeno en metales es un factor muy importante a tener en cuenta en la oxidación a alta temperatura de metales, en especial los metales del grupo IVA (titanio, zirconio y hafnio).

2.2.1.4.1. Oxidación de titanio

La oxidación del titanio es bastante compleja, ya que el sistema Ti-O presenta un número de óxidos estables (Ti_2O , TiO , Ti_3O_3 , Ti_3O_5 y TiO_2) y alta solubilidad en oxígeno, según se aprecia en la siguiente figura.

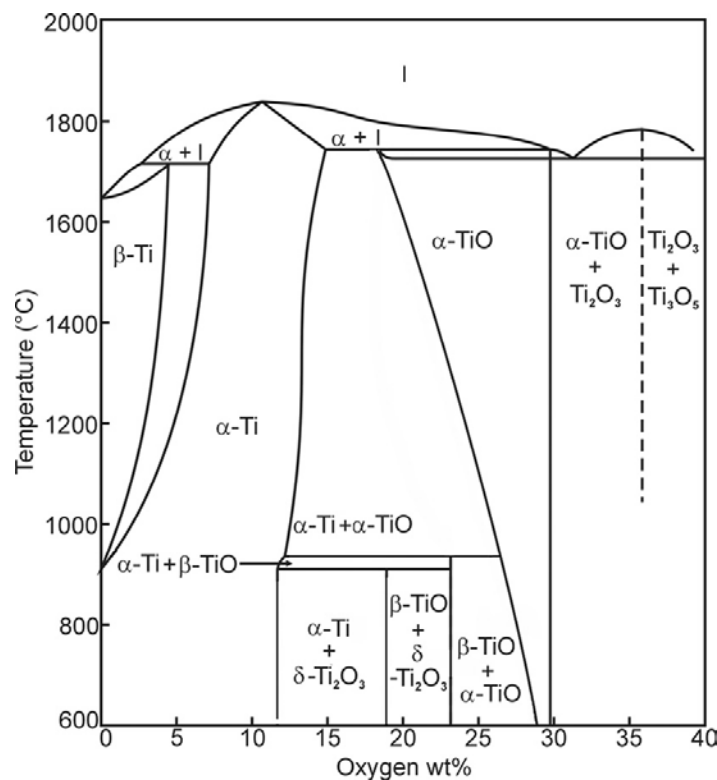


Figura 2.22. Diagrama de fase Ti-O, fuente: (Briks,2006)

Las leyes de velocidad observadas para la oxidación del Ti varían con la temperatura. Sin embargo, en el rango de temperatura de 600 a 1000°C, la oxidación es parabólica pero la velocidad es una combinación de dos procesos, de crecimiento de óxido y disolución del óxido en el metal.

2.2.1.4.2. Oxidación del circonio

El circonio tiene dos estructuras cristalográficas: una estructura hexagonal (fase α) y una estructura cúbica centrada en caras (fase β). El cambio de estructura cristalina de fase α a fase β se produce aproximadamente a 863°C, siendo la temperatura de fusión de este a 1852°C.

El circonio tiene gran afinidad con el oxígeno, generando rápidamente una capa de óxido delgada de 2-5 nm, incluso a temperatura ambiente. Esta capa de óxido posee una alta tasa de nucleación y el tamaño de los granos de óxido es muy pequeño. En esta capa superficial los tres sub-óxidos de ZrO_2 , de ZrO y Zr_2O_3 se combinan con ZrO_2 , a temperatura ambiente y baja presión (Nishino et al., 1996).

Este óxido inicial, cuando se expone a elevadas temperaturas en un ambiente con vapor de agua, se caracteriza por tener unos granos pequeños de menos de 5 nm, según se muestra en la siguiente figura (Sabol et al., 1974).

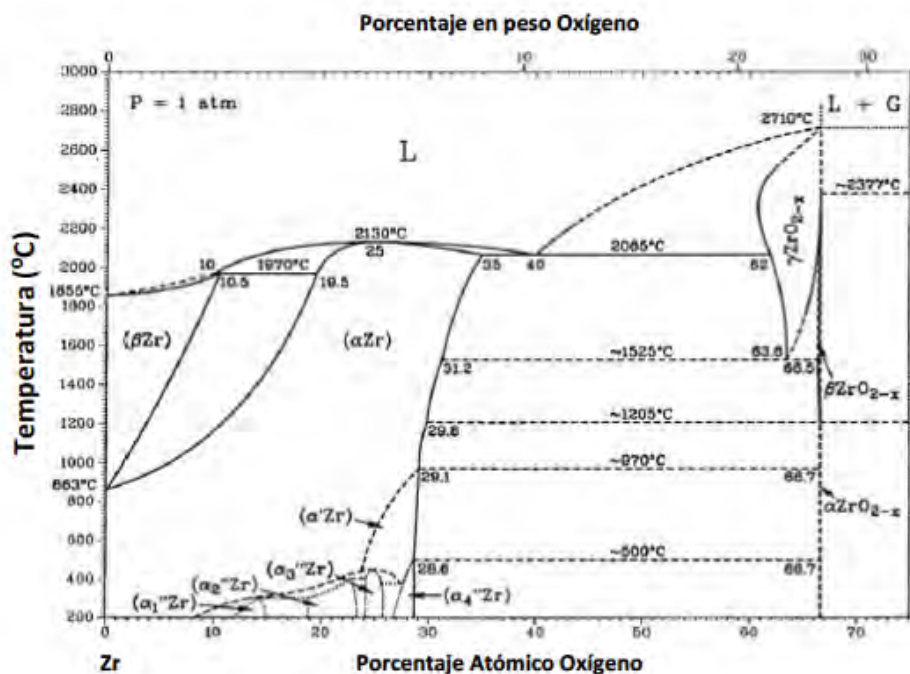


Figura 2.23. Diagrama de fase Zr-O, fuente: (Okamoto & Massalski, 1994)

Cuando el metal pasa a óxido, la transformación de fase va acompañada de una expansión de volumen de aproximadamente 50-60%. El ZrO_2 se presenta en tres

formas cristalógraficas a presión normal: monoclinica, tetragonal y cúbica, según la siguiente figura:

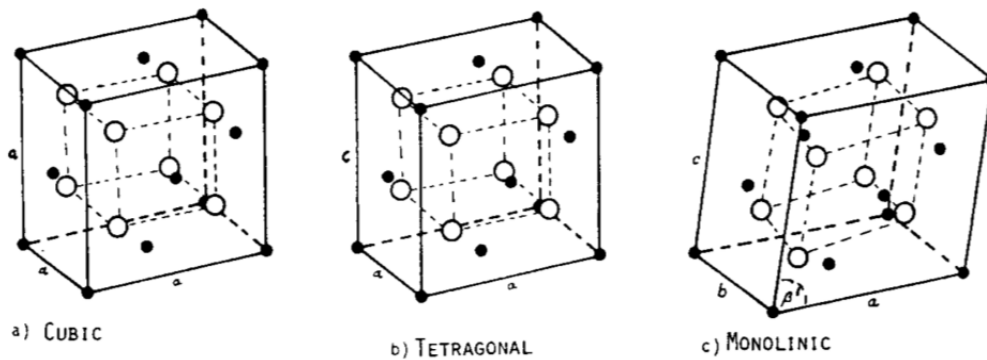


Figura 2.24. Las formas cristalógraficas de ZrO_2 a presión normal, fuente: (Heuer & Claussen, 1984)

La tasa de crecimiento inicial del óxido, disminuye con el tiempo hasta alcanzar un punto de transición, a partir del cual la tasa de crecimiento es lineal con el tiempo. En la siguiente figura se ilustra el crecimiento de la capa de óxido, a la vez que muestra la relación de la velocidad de oxidación en función del tiempo. Donde ΔW es la ganancia en masa, k la constante de oxidación y n una constante de 0,25-0,26 durante el crecimiento inicial y 1 a partir del punto de transición.

$$\Delta W \approx k \cdot t^n$$

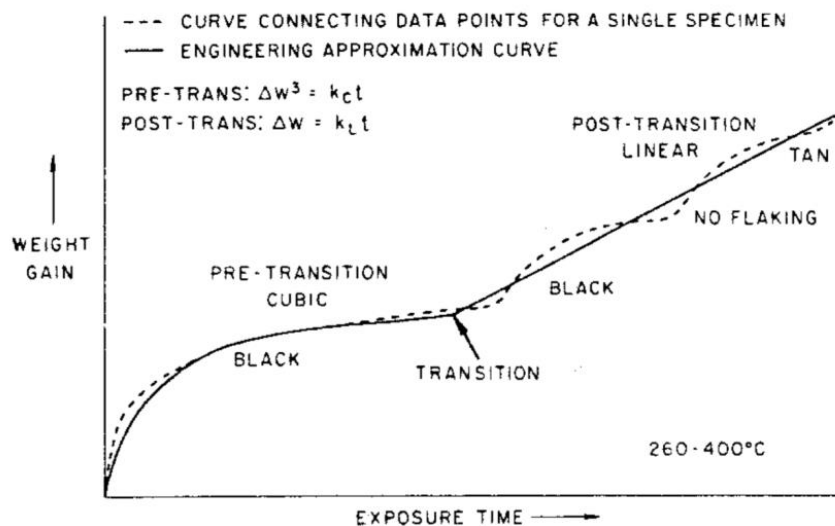


Figura 2.25. Gráfica sobre la tasa de crecimiento del ZrO_2 , fuente: (Hillner, 1977)

2.2.1.5. Sistemas con importante rotura de la capa de óxido

2.2.1.5.1. Oxidación de niobio

La oxidación de niobio a alta temperatura se caracteriza por la difusión de oxígeno hacia el interior a través de la capa de óxido. Inicialmente se forma una capa protectora pero, a medida que crece esta capa, la formación de óxido en la interfaz capa de óxido-metal tensiona el óxido, lo que termina con una agrietamiento de la incrustación y una oxidación lineal. A 600°C inicialmente la oxidación sigue una cinética de crecimiento parabólica y no se detecta agrietamiento de la capa de óxido. Después de un tiempo, se observa un agrietamiento significativo, pasando a una cinética de oxidación lineal. Como resultado se puede utilizar este elemento refractario a alta temperatura durante un periodo relativamente prolongado sin necesidad de un revestimiento protector.

A modo de resumen, se muestra la siguiente tabla, donde se compara los óxidos formados por diferentes metales puros y sus propiedades.

Tabla 2.1. Estructura y propiedades térmicas de una selección de óxidos, fuente: (Bellés Segarra, 2016)

Óxidos formados por elementos puros y sus propiedades					
Oxide	Structure	Melting point, °C	Boiling point, °C	Molar volume, cm ³	Volume ratio (óxido/metal)
α -Al ₂ O ₃	D5 ₁ (corundum)	2015	2980	25.7	1.28
γ -Al ₂ O ₃	(defect spinel)	$\gamma \rightarrow \alpha$...	26.1	1.31
BaO	B1 (NaCl)	1923	~2000	26.8	0.69
BaO ₂	Tetragonal (CaC ₂)	450	d.800	34.1	0.87
BeO	B1 (ZnS)	2530	~3900	8.3	1.70
CaO	B1 (NaCl)	2580	2850	16.6	0.64
CaO ₂	C1 (CaF ₂)	...	d.275	24.7	0.95
CdO	B1 (NaCl)	~1400	d.900	18.5	1.42
Ce ₂ O ₃	D5 ₂ (La ₂ O ₃)	1602	...	47.8	1.15
CeO ₂	C1 (CaF ₂)	~2600	...	24.1	1.17
CoO	B1 (NaCl)	1935	...	11.6	1.74
Co ₂ O ₃	Hexagonal	...	d.895	32.0	2.40
Co ₃ O ₄	H1 ₁ (spinel)	\rightarrow CoO	...	39.7	1.98
Cr ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	2435	4000	29.2	2.02
Cr ₂ O	Hexagonal (CdCl ₂)	...	d.400	66.2	0.47
Cr ₃ O ₄	Cubic (Th ₃ P ₄)	400	650	70.1	0.50
CuO	B26 monoclinic	1326	...	12.3	1.72
Cu ₂ O	C3 cubic	1235	d.1800	23.8	1.67
FeO	B1 (NaCl)	1420	...	12.6	1.78 on α -iron
α -Fe ₂ O ₃	D5 ₁ (Haematite)	1565	...	30.5	2.15 on α -iron
γ -Fe ₂ O ₃	D5 ₁ cubic	1457	...	31.5	2.22 on α -iron
Fe ₃ O ₄	H1 ₁ (spinel)	...	d. 1538	44.7	2.10 on α -iron
Ga ₂ O ₃	Monoclinic	1900	...	31.9	1.35
HfO ₂	Cubic	2812	~5400	21.7	1.62
In ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	...	d.850	38.7	1.23
IrO ₂	C4 (TiO ₂)	...	d.1100	19.1	2.23
La ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	...	d.850	38.7	1.23
Li ₂ O	C1 (CaF ₂)	~1700	1200	14.8	0.57
MgO	B1 (NaCl)	2800	3600	11.3	0.80
MnO	B1 (NaCl)	13.0	1.77
MnO ₂	C4 (TiO ₂)	...	d.535	17.3	2.17
Mn ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	...	d.1080	35.1	2.40
Mn ₃ O ₄	H1 ₁ (spinel)	1705	...	47.1	2.14
MoO ₃	Orthorhombic	795	...	30.7	3.27
Na ₂ O	C1 (CaF ₂)	Subl. 1275	...	27.3	0.57
Nb ₂ O ₅	Monoclinic	1460	...	59.5	2.74
Nd ₂ O ₃	Hexagonal	~1900	...	46.5	1.13
NiO	B1 (NaCl)	1990	...	11.2	1.70
PbO	B10 tetragonal	888	...	25.4	1.28
Pb ₂ O ₄	Tetragonal	...	d.500	75.3	1.37
PdO	B17 tetragonal	870	...	14.1	1.59
PtO	B17 (PdO)	...	d.550	14.2	1.56
Rb ₂ O	(Th ₃ P ₄)	489	...	62.0	0.56
ReO ₂	Monoclinic	...	d.1000	19.1	2.16
Rh ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	...	d.1100	31.0	1.87
SiO	Cubic	~1700	1880	20.7	1.72
SnO	B10 (PbO)	...	d.1080	20.9	1.26
SnO ₂	C ₄ (TiO ₂)	1127	...	20.9	1.26
SrO	B1 (NaCl)	2430	~3000	22.0	0.65
Ta ₂ O ₅	Triclinic	1800	...	53.9	2.47
Ta ₂ O ₃	C ₄ (TiO ₂)	733	1345	28.1	1.38
ThO ₂	C1 (CaF ₂)	3050	4400	26.8	1.35
TiO	B1 (NaCl)	1750	~3000	13.0	1.22
TiO ₂	C ₄ (Rutile)	1830	~2700	18.8	1.76
Ti ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	...	d.2130	31.3	1.47
Tl ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	717	d.875	64.8	1.30
UO ₂	C1 (CaF ₂)	2500	...	24.6	1.97
U ₃ O ₈	Hexagonal	...	d.1300	101.5	2.71
VO ₂	C ₄ (TiO ₂)	1967	...	19.1	2.29
V ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	1970	...	30.8	1.85
V ₂ O ₅	D8 ₇ Orthorhombic	690	d.1750	54.2	3.25
WO ₂	C ₄ (TiO ₂)	~1550	~1430	17.8	1.87
B-WO ₃	Orthorhombic	1473	...	32.4	3.39
W ₂ O ₃	Triclinic	Sub.~850	~1530	29.8	3.12
Y ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	2410	...	45.1	1.13
ZnO	B3 (wurtzite)	1975	...	14.5	1.58
ZrO ₂	C ₄ monoclinic	2715	...	22.0	1.57

2.2.2. Oxidación de aleaciones

La adición de aleantes en metales puede modificar su comportamiento frente a la oxidación de estos a alta temperatura, proporcionando unas características favorables para unas determinadas aplicaciones en estas condiciones de funcionamiento. El mecanismo de oxidación de las aleaciones es más complejo en comparación con el de los metales puros, ya que la presencia de más de un elemento en la aleación hace necesario considerar algunos factores adicionales para poder entender su comportamiento.

Los factores que determinan el efecto de la adición de aleantes en el proceso de oxidación son los siguientes:

- La naturaleza de los elementos añadidos.
- La solubilidad de los mismos en el soluto.
- Su afinidad por el oxígeno y la estabilidad termodinámica de sus óxidos.
- La movilidad o difusividad del metal en la fase oxidada.

En función de este último factor, la capa formada en una aleación puede ser:

- Una mezcla de óxidos formados por los diferentes elementos de aleación.
- Un único óxido formado por un elemento de aleación concreto.
- Una capa externa de óxido, mixto o no, con otra capa interior de óxidos de otros elementos.

Los tipos de oxidación que se pueden dar en las aleaciones pueden ser:

- Primer caso (oxidación general): los óxidos de todos los elementos constituyentes, se forman en la fase inicial (oxidación transitoria), la cual es seguida por el crecimiento de aquellos óxidos de mayor estabilidad.
- Segundo caso (oxidación selectiva): existe una oxidación selectiva de uno de los constituyentes, lo cual puede proteger a la aleación de oxidación posterior, aunque suponga el agotamiento de dicho elemento de la aleación. Este agotamiento del metal podría producir, en caso de dañarse la capa de óxido, una excesiva velocidad de crecimiento de otros óxidos, no protectores con la posterior oxidación catastrófica.
- Tercer caso (oxidación interna): la oxidación interna se produce al formarse precipitados en el seno de una aleación, esta formación de óxidos puede conducir a la formación de subcapas. Este fenómeno ocurre cuando el

oxígeno se disuelve en la aleación en la interfase metal-recubrimiento o en la superficie del metal base cuando la presión del gas es menor que la presión de disociación del óxido correspondiente. El óxido se difunde a través de la aleación y formando óxidos más estables de uno, o más, de sus elementos constituyentes. Esta oxidación interna sólo se produce si la difusión hacia el exterior de los elementos activos es menor que la difusión interna del oxígeno. Este tipo de oxidación puede ser beneficiosa en algunos casos, como por ejemplo debido a que pueden reforzar la aleación base y, si se forman en los bordes de grano, al restringir su deslizamiento. Una gran cantidad de oxidación interna puede ser perjudicial para la aleación si los granos se ven completamente rodeados de óxidos, ya que podrían descohesionarlo (Khanna,2002).

2.2.2.1. Oxidación de aleaciones Pt-Ni

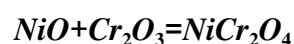
En este grupo también se pueden incluir como bases de aleación Au, Ag, etc., es decir metales que no forman óxidos estables en condiciones normales con elementos de aleación, tales como Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Al, Ti, In, Be, etc. que sí forman óxidos estables. Metales como Cu, Ni y Co forman óxidos estables en cantidad moderada, a presión parcial de oxígeno reducida, comportándose como metales nobles. Un ejemplo de este tipo de aleación es el sistema Pt-Ni; la migración hacia el exterior de Ni forma una capa continua sobre el NiO en la superficie de la aleación (Velho & Bartlett,1972).

2.2.2.2. Oxidación de aleaciones base Ni-Fe-Co

La mayoría de las aleaciones comerciales para alta temperatura se basan en estas aleaciones. Consisten en una base de Ni, Fe o Co que forma un óxido moderadamente estable y un elemento de aleación de Cr, Al o Si, que sí forma un óxido altamente estable.

2.2.2.3. Oxidación de aleaciones Ni-Cr

Las aleaciones de Ni-Cr con bajo contenido en Cr generan una oxidación interna de Cr formando Cr_2O_3 dentro de una matriz de Ni casi puro. En la superficie se forma una capa de NiO con una capa interna, a veces porosa, de este mismo óxido, que contiene precipitados de $NiCr_2O_4$ según se muestra en la figura.



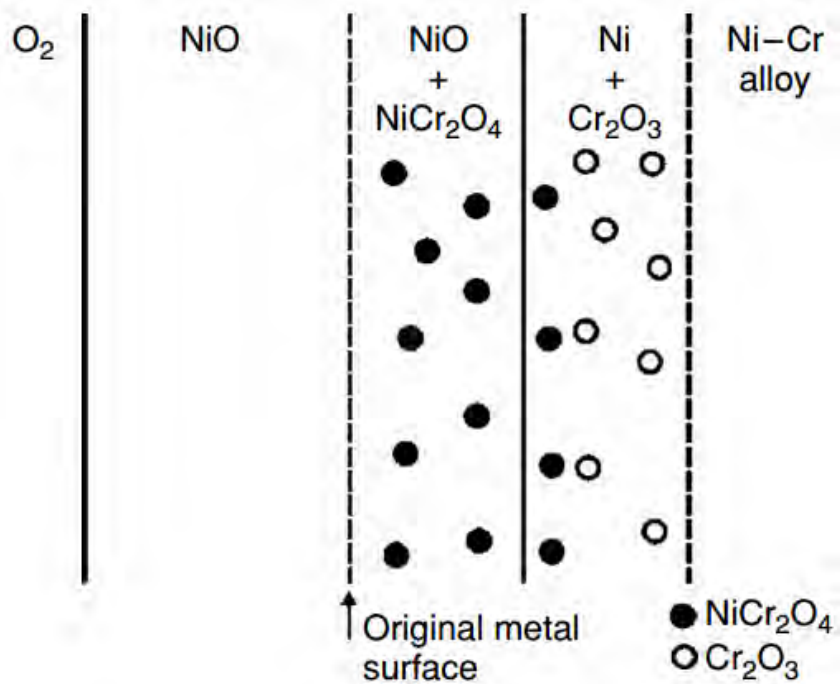


Figura 2.26. Diagrama esquemático de la oxidación de una aleación Ni-Cr, fuente: (Birks et al., 2006)

El NiO de la capa dúplex más interna contiene iones de Cr en solución en equilibrio con NiCr_2O_4 . El Cr_2O_3 reacciona con el NiO para formar NiCr_2O_4 .

2.2.2.4. Oxidación de aleación Fe-Cr

La oxidación del hierro produce la formación de una capa compuesta por tres óxidos, en la que la wustita es la forma mayoritaria por encima de 500°C . La adición de ciertos aleantes puede inhibir la formación de la wustita, reduciendo la velocidad de oxidación del hierro. Es el caso del cromo, cuyo efecto en cuanto al comportamiento a oxidación al alearlo con hierro puro o acero dulce se muestra en la siguiente figura a 0,13 atm de presión de oxígeno.

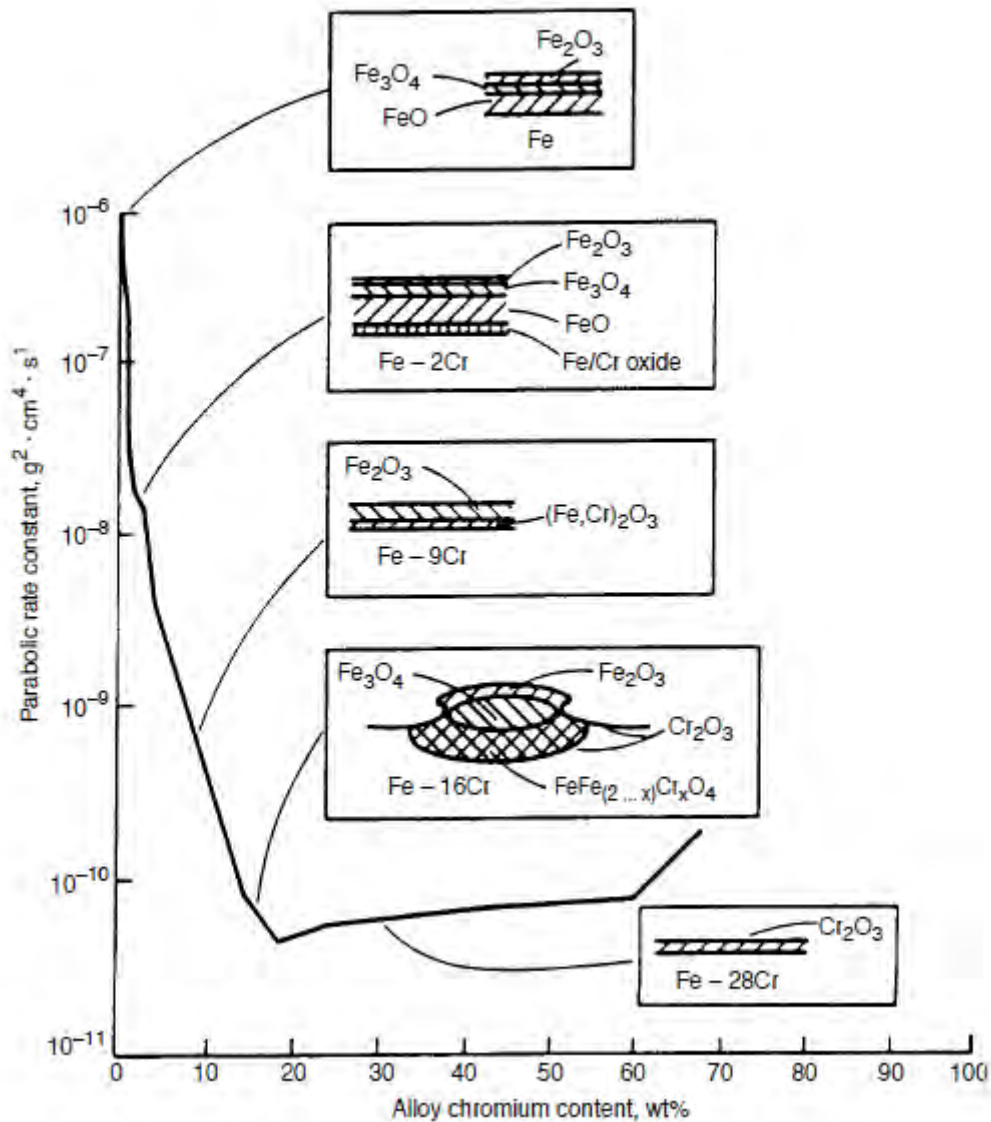


Figura 2.27. Efecto de la adición de cromo en la tasa de corrosión del acero a 1000°C, fuente: (Lai,2007)

La adición de pequeñas cantidades de cromo resulta en la formación de un óxido rico en cromo, además de los óxidos de hierro, y con el incremento en la concentración de cromo, la formación de espinelas hierro-cromo. Por tanto se reduce el espesor de la capa de FeO respecto al de Fe₃O₄, ya que los iones Fe²⁺ están bloqueados al formarse la espinela. A mayor cantidad de cromo, se forma una espinela mixta del tipo Fe(Fe,Cr)₂O₄, que reduce de forma importante la velocidad de oxidación y conduce la cinética a tipo parabólico. La superficie está formada por óxidos de hierro, ya que los iones de estos poseen mayor movilidad que los de Cr³⁺ a través de esta capa de espinela, especialmente tras periodos de oxidación prolongados (Khanna, 2002).

En la siguiente figura se muestran las diferentes capas formadas con diferentes porcentajes de adición de Cr.

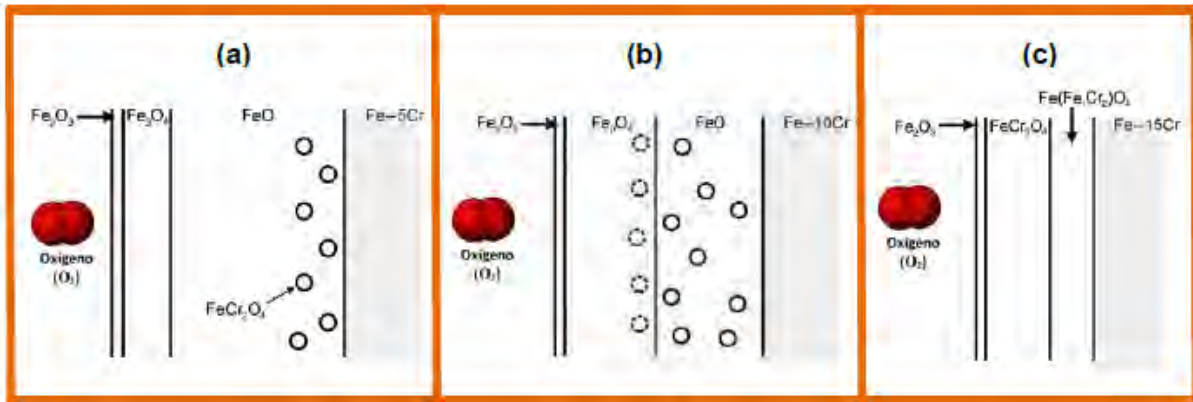


Figura 2.28. Diagramas esquemáticos de las morfologías de las capas formadas en (a) Fe-5%Cr, (b) Fe-10%Cr y (c) Fe-15%Cr, fuente: (Birks et al., 2006)

2.2.2.5. Oxidación de aleación Co-Cr

La oxidación de las aleaciones Co-Cr es similar a la de las aleaciones de Ni-Cr. La diferencia radica en que el contenido crítico de Cr necesario para generar una capa externa de óxido de cromo es sustancialmente más elevada debido a un coeficiente de interdifusión de aleación bajo. Como resultado, las aleaciones de base Co diseñadas para la resistencia a la oxidación deben contener del orden de 30% en peso de Cr.

2.2.2.6. Oxidación de aleaciones MCrAlY

Como ya se ha dicho, la resistencia a la oxidación puede definirse como la capacidad de un material de protegerse de la degradación o deterioro ante la atmósfera, generalmente oxidante, que le envuelve. Cuando se habla de oxidación a alta temperatura la protección puede obtenerse por el bloqueo de la difusión de oxígeno hacia el interior del recubrimiento o sustrato, consiguiendo esto con la obtención de un óxido denso, o con la generación de intercapas. La situación ideal sería limitar la oxidación del recubrimiento/sustrato a la velocidad de difusión en estado sólido del elemento que se difunde más rápido (a través del material o límites de grano).

Las aleaciones MCrAlY proporcionan alta resistencia a alta temperatura debido al comportamiento ante la corrosión. Estas aleaciones son NiCrAlY, CoCrAlY o NiCoCrAlY. La combinación de níquel y aluminio presentes en la aleación incrementan la resistencia a la oxidación a alta temperatura, aunque reducen su resistencia a la corrosión. Por otra parte, elementos como el Co y Cr mejoran dicha resistencia. Por tanto un equilibrio de buena resistencia a la corrosión se puede

conseguir con el uso de aleaciones CoNiCrAlY. La presencia de Y mejora la adherencia y propiedades mecánicas de la capa de óxido, aumentando en consecuencia su resistencia a la oxidación. Por tanto la sustitución total o parcial del Ni y Co deberá tenerse en cuenta según las condiciones de trabajo en que deba operar el componente. En la siguiente figura se puede observar como el cromo aporta resistencia a la corrosión en sales fundidas (hot corrosion) pero la cantidad depende del efecto que pueda tener en el sustrato, así como la formación de fases ricas en cromo en el recubrimiento (Jena y Chaturvedi, 1984).

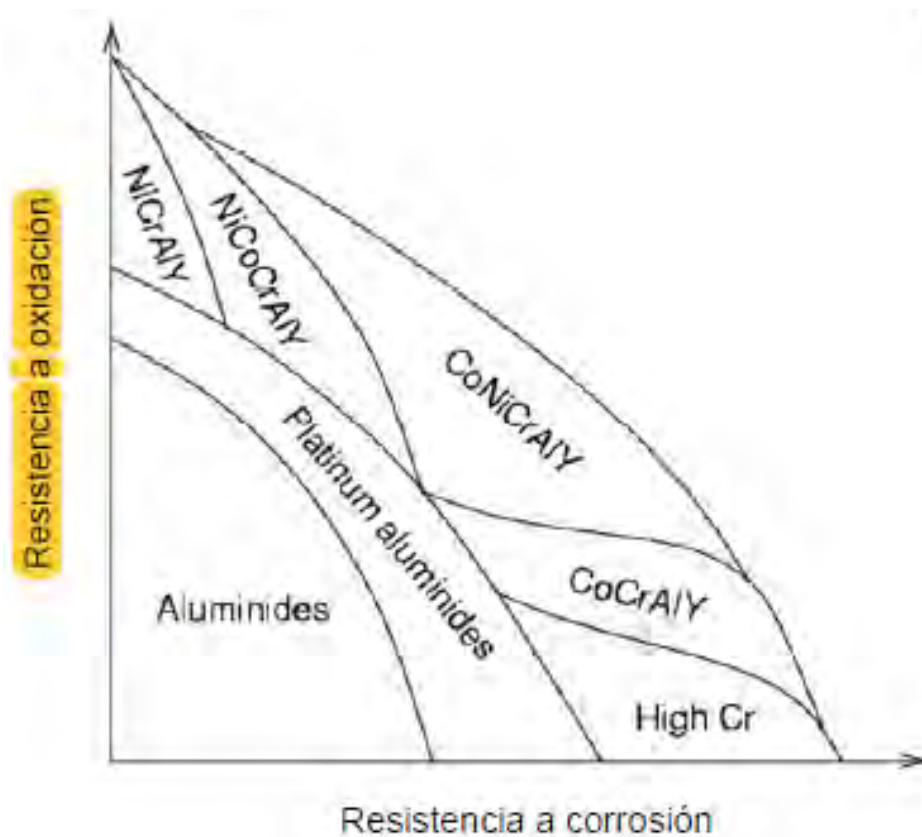


Figura 2.29. Diagrama de resistencia a la oxidación y a la corrosión de diversos recubrimientos, fuente: (Lloyd Cooke & Paul Lowden, 2005)

El aluminio es fundamental para la formación de alúmina, clave en la resistencia a la oxidación a alta temperatura de las aleaciones MCrAlY. Se produce la difusión de aniones de O hacia el interior y/o cationes de Al se difunden hacia el exterior, a través de la capa de Al_2O_3 .

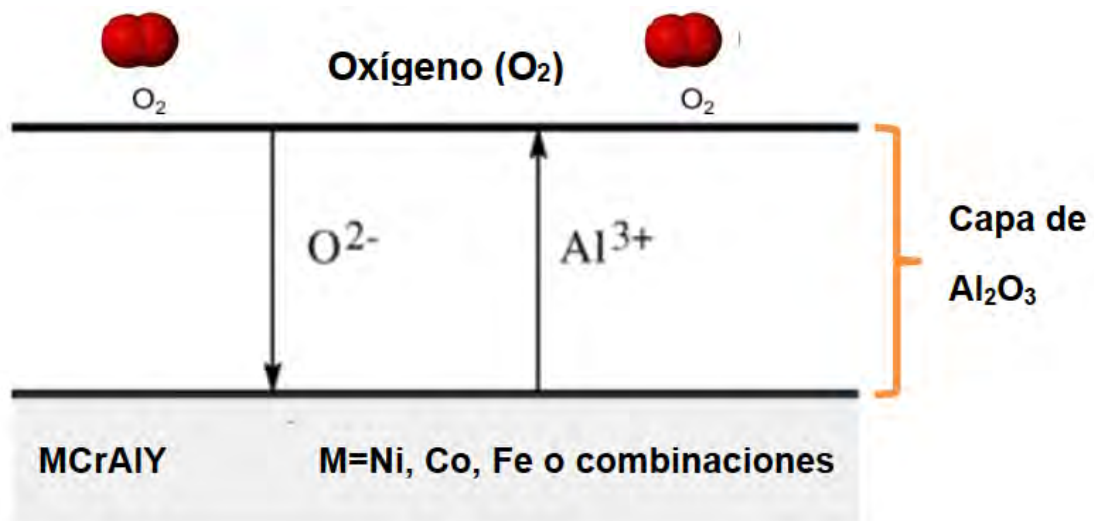


Figura 2.30. Esquema de la difusión de aniones de O y cationes de Al a través de la capa de Al₂O₃ en aleaciones MCrAlY a alta temperatura, fuente: (Pint et al.,2006)

Cuando las aleaciones M-Cr-Al son sometidas a oxidación, se pueden presentar la formación de diferentes capas de óxidos según las siguiente figura:

- En el tipo 1 se forma una capa de α -Al₂O₃ (favorable).
- En el tipo 2 se forma una capa de Cr₂O₃ por encima de la capa de α -Al₂O₃ (aceptable).
- En el tipo 3 el Cr₂O₃ forma una capa continua que rodea los óxidos internos de α -Al₂O₃ (aceptable).
- Desde el tipo 4 hasta el tipo 8 se observan diferentes posibilidades en las cuales las capas α -Al₂O₃ puede fracturarse.

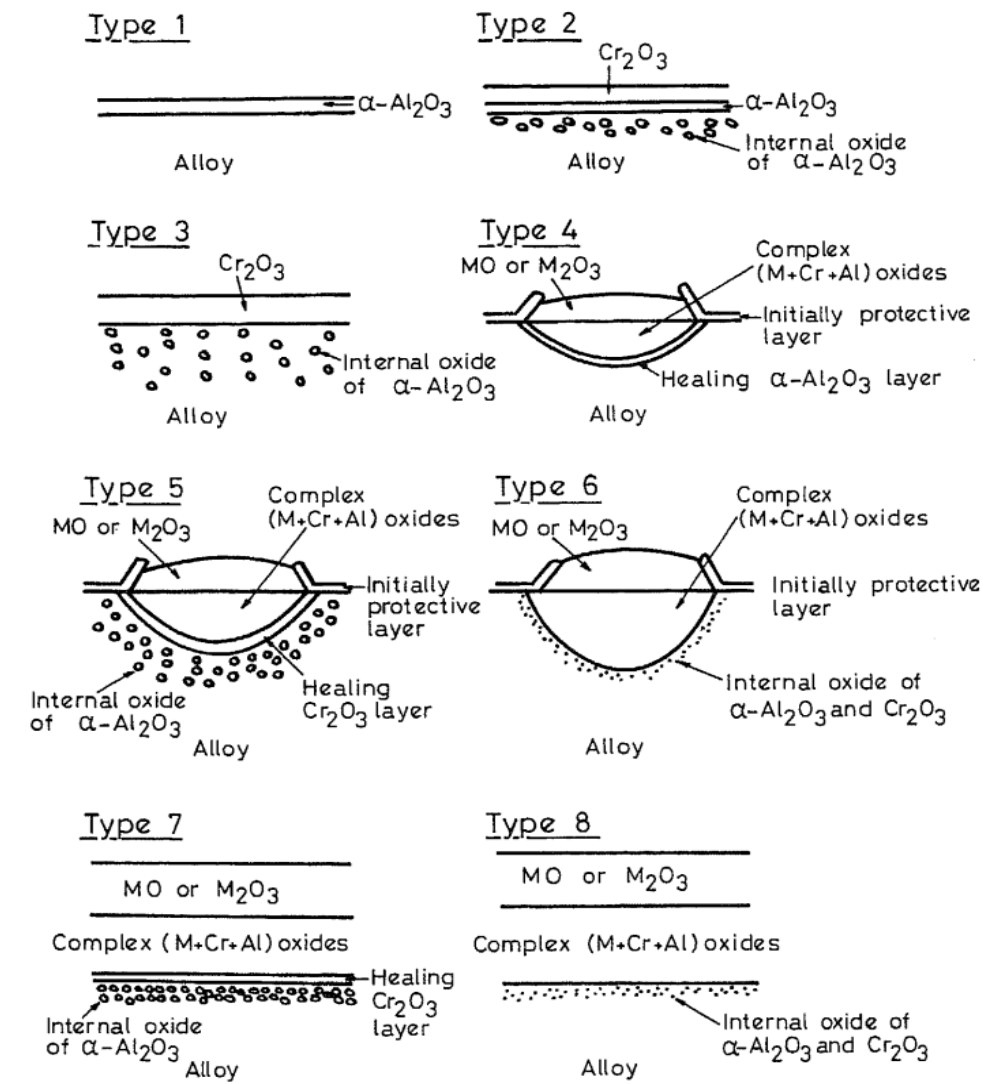


Figura 2.31. Esquemas de la morfología de las capas en las aleaciones de Ni-Cr-Al, Co-Cr-Al, Fe-Cr-Al, fuente: (Wood & Scott, 1986)

2.3. Materiales para oxidación a alta temperatura

En procesos de alta temperatura el aumento de la temperatura produce un incremento de su rendimiento. Esta disponibilidad depende de los materiales disponibles capaces de soportar las condiciones ambientales y mecánicas de dicho proceso.

Las aleaciones resistentes a alta temperatura se refieren a los materiales que proporcionan unas propiedades mecánicas aceptables, resistencia al medio ambiente y estabilidad dentro del rango de temperaturas de 260 a 1200°C. Para poder mantener la resistencia en estas condiciones, es necesario que la microestructura del material permanezca estable en funcionamiento a alta temperatura. Un fallo de un componente/material durante el servicio, suele darse por la combinación de dos o más modos de ataque, que sinérgicamente pueden acelerar la degradación.

En la siguiente figura se muestran las temperaturas típicas de servicio en diversos procesos industriales y maquinaria.

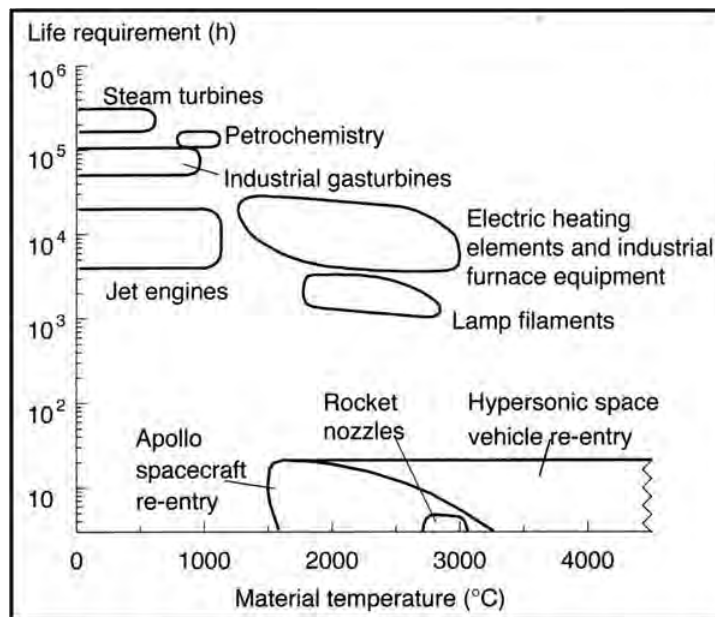


Figura 2.32. Temperatura de servicio típica de materiales en procesos y maquinaria industriales, fuente: (Lima & Marple, 2007)

2.3.1. Requisitos de los materiales para alta temperatura

2.3.1.1. Resistencia al medio

Dependiendo del medio de trabajo los tipos de corrosión que se puedan dar son: oxidación, carburización, sulfinización, nitruración, corrosión por depósitos de cenizas o sales fundidas (hot corrosion). En la mayoría de medios la actividad de oxígeno es suficientemente alta para que la oxidación esté presente en el proceso de corrosión. En ambientes fuertemente oxidantes existe una gran actividad con el exceso de oxígeno. Los ambientes reductores con baja actividad de oxígeno están controlados por factores como el ratio CO/CO_2 o H_2/H_2O presentes. Estos ambientes reductores son más peligrosos con respecto a la corrosión, ya que en ellos la formación de capas de óxido protectoras es más lenta. En la sulfinización, la severidad del medio está relacionada por la actividad relativa de azufre y oxígeno, de igual manera para la carburización y la nitruración (Wright & Evans, 1999).

2.3.1.2. Resistencia al desgaste

El desgaste se produce cuando dos partes están en contacto con movimiento relativo. Este fenómeno es el causante del deterioro de componentes en numerosas aplicaciones y que lleva asociado un coste económico importante. El tipo y la severidad del desgaste depende de diversos factores vinculados, como por ejemplo la carga aplicada, el movimiento relativo de las piezas y la temperatura. El desgaste puede reducirse a alta temperatura, en ciertas aplicaciones, debido al efecto beneficioso de la formación de óxidos, especialmente el cobalto. Si el óxido generado tiene baja adherencia se produce un desgaste abrasivo, debido a que las partículas duras, incluyendo los óxidos desprendidos de la capa rozan contra la superficie de la pieza.

El desgaste adhesivo, a diferencia del anterior, está originado por microsoldaduras y las consiguientes tensiones cortantes en las asperezas de las superficies en contacto (Oakey et al., 1991).

2.3.1.3. Resistencia al creep

Se define resistencia al creep como la máxima tensión que puede ser aplicada de forma continuada durante un tiempo especificado, sin ocasionar rotura (definición similar a la resistencia a la rotura por creep para metales).

El creep era considerado como factor limitante para el diseño de componentes de ingeniería de aplicación a alta temperatura, cuyo requerimiento era el de restringir su deformación dentro de los límites de diseño más que el de evitar su ruptura por

este proceso. A altas temperaturas el creep puede provocar el rozamiento entre componentes, en fijaciones atornilladas sometidas a altas temperaturas puede producir una relajación de tensiones con el tiempo, haciendo necesario atornillar elementos. La aparición de tensiones del tipo térmico-mecánico, provoca la aparición de interacciones creep-fatiga, por lo que es necesario considerar este fenómeno relacionado con la alta temperatura.

2.3.1.4. Corrosión-fatiga

No sólo las tensiones mecánicas pueden provocar un fallo por fatiga de los componentes, sino que los mecanismos sometidos a corrosión por el medio de trabajo, también pueden provocar su deterioro. Las superficies de los elementos sometidos a fenómenos de corrosión-fatiga, a las altas temperaturas y las tensiones cíclicas en las superficies, debido a los ciclos de operación, pueden generar grietas que pueden derivar en un fallo en el servicio.

2.3.1.5. Conductividad térmica

La conductividad térmica es fundamental para la determinación de las tensiones térmicas que se generan en los componentes por los cambios de temperatura durante el proceso. Algunos materiales se utilizan específicamente para determinadas aplicaciones por su baja conductividad térmica. Cuando es necesario un aislamiento para proteger un componente que trabaja a alta temperatura en una zona interior, se utilizan materiales con baja conductividad térmica, estos materiales se denominan aislantes refractarios o barreras térmicas.

2.3.2. Fundiciones

Las fundiciones son aleaciones de hierro y carbono, aunque se puede alea con otros elementos como el silicio, que tienen buenas propiedades resistentes a alta temperatura. Esta resistencia se puede mejorar adicionando ciertos elementos en la aleación, sueltos o en combinación, como cromo, níquel, molibdeno, aluminio y silicio en exceso de 3%.

El cromo y el silicio protegen al material frente a la oxidación generando una pequeña capa de óxido impermeable a atmósferas oxidantes, aunque ambos reducen la tenacidad y resistencia al choque térmico.

El níquel aunque no aumenta de forma considerable la resistencia a la oxidación, sí aumenta la resistencia a tracción a alta temperatura mediante la formación de una estructura austenítica significativamente más fuerte que las estructuras ferríticas a temperaturas superiores a 540°C. Algo similar ocurre con el molibdeno, que

aumenta la resistencia a tracción a altas temperaturas, tanto en aleaciones ferríticas y austeníticas.

El aluminio proporciona una alta resistencia a la oxidación, pero afecta negativamente en las propiedades mecánicas a temperatura ambiente.

Las fundiciones se utilizan con éxito a bajas tensiones de aplicación como carcasas de turbinas de gas, cajas de turbocompresión, etc.

2.3.3. Aceros

2.3.3.1. Aceros al carbono y ferríticos de baja aleación

El acero al carbono es el material más utilizado en ingeniería en aplicaciones de alta temperatura, donde la corrosión u oxidación es relativamente leve. Se utiliza para aplicaciones en condensadores, intercambiadores de calor, calderas, etc. En general, el acero al carbono proporciona un buen rendimiento en servicio y buena capacidad de soldadura, y por su coste relativamente bajo, su uso es generalizado.

El acero bajo en carbono contiene nominalmente 0,15% C. Los aceros al carbono contienen 0,35% C (máx), con manganeso entre 0,3 a 1,06%, utilizado para tuberías de forja a temperatura inferiores a 425°C. Sólo son capaces de resistir temperaturas próximas a 540°C si el periodo es corto.

En la siguiente figura se representa el comportamiento a oxidación del acero al carbono a diferentes temperaturas.

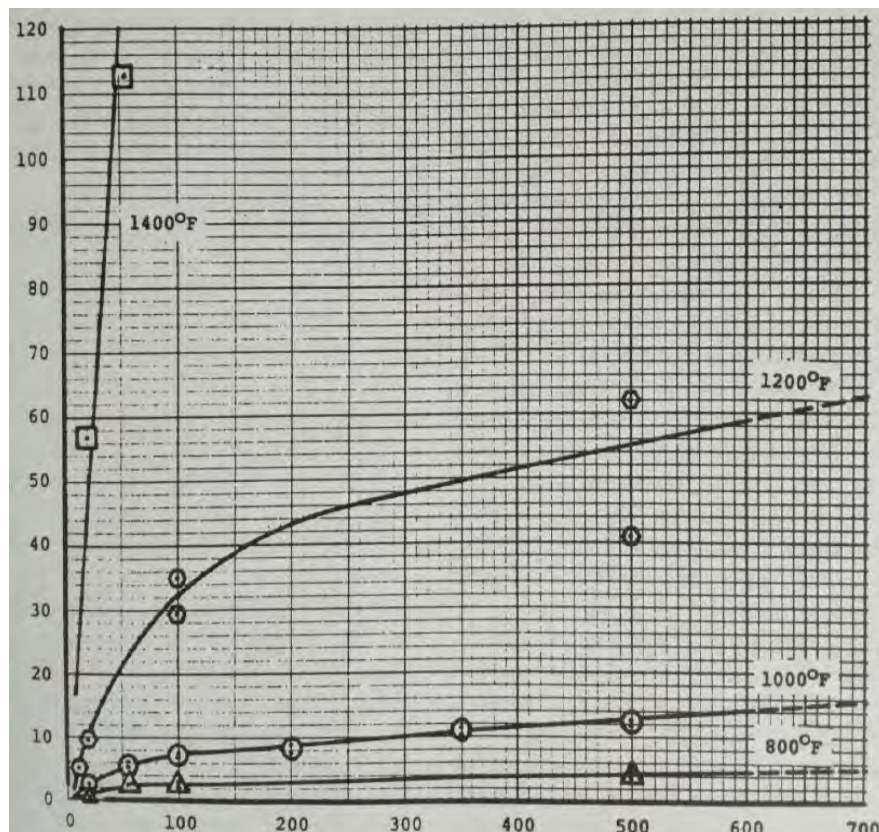


Figura 2.33. Oxidación de acero al carbono a 430,540, 650 y 760°C, fuente: (Lai, 2007)

Los aceros al carbono no presentan oxidación en aire a temperaturas entre 250-300°C, siendo el ataque menor que 20 mg/cm² hasta 450°C. A partir de esa temperatura la velocidad de oxidación crece rápidamente siguiendo una cinética lineal, especialmente sobre los 600°C. Los aceros HSLA, con pequeñas adiciones de manganeso, silicio, cromo y níquel, tienen una tasa de oxidación menor (Lai,1990).

Aceros al molibdeno: Son aceros con 0,5% de Mo y con un contenido en carbono de aproximadamente 0,2%. La adición de molibdeno aumenta la tracción en corto y reduce la velocidad de fluencia para una temperatura y tensión dada. La temperatura máxima de servicio de estos aceros es de aproximadamente 450°C.

Aceros al cromo-molibdeno: Son una buena solución en aplicaciones a temperaturas moderadas. La presencia del molibdeno mejora la resistencia al creep, mientras el cromo permite la formación de capas protectoras de óxido. Por lo general contienen 0,5 a 1% de Mo, junto a 0,5 a 9% de cromo. También se pueden añadir formadores de carburos como vanadio, niobio y titanio, con el fin de favorecer el fortalecimiento, precipitación y/o refinamiento de grano (Schütze et al., 1997).

2.3.3.2. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables, por definición, son aceros que contienen más de un 12% de cromo. Dependiendo de su estructura pueden ser martensíticos, ferríticos y austeníticos. Los aceros inoxidables ofrecen una buena combinación de alta resistencia a la corrosión y resistencia mecánica a alta temperatura en cualquier aleación. La resistencia a corrosión en los aceros inoxidables es debida a la formación de una capa protectora de cromia (Cr_2O_3) en la superficie, lo que requiere un mínimo de un 18% de cromo.

Los aceros inoxidables ferríticos poseen buena resistencia a la oxidación a temperatura elevada, por eso sus aplicaciones son en medios altamente corrosivos. El acero inoxidable 17% Cr, Tipo 430, es utilizado en aplicaciones donde se requieren resistencia y resistencia a la corrosión hasta 815°C. El tipo AISI 446 (27%Cr) para aplicaciones con alta resistencia a la oxidación a temperaturas entre 870 y 1095°C.

Los aceros inoxidables martensíticos contienen 12%Cr, hasta un 3% de molibdeno y/o tungsteno hasta 3,5%. Con ello el acero se hace más resistente a temperaturas de trabajo más elevadas. Por lo que se utilizan en aplicaciones donde el requisito principal sea la alta resistencia mecánica. También se puede añadir vanadio, niobio y nitrógeno para fortalecer el acero y utilizarlo hasta 650°C.

Los aceros inoxidables austeníticos son esencialmente aleaciones de hierro, cromo y níquel, siendo el acero más resistente en servicio por encima de 540°C, debido a su alta resistencia y ductilidad. La estructura cúbica centrada en las caras se mantiene debido a la adición de níquel. Estos aceros de la serie 300 son utilizados en aplicaciones hasta 900-950°C. Por encima de esa temperatura la cromia se descompone en CrO_3 volatizándose. Aceros austeníticos como el AISI 310 (25% Cr-20% Ni) y AISI 309 (25%Cr-12%Ni) poseen mayor resistencia a la corrosión debido a su alto contenido en cromo (Higuera-Hidalgo et al., 2005; Miyazaki et al., 2002; Weiss & Stickler, 1972).

La resistencia a la oxidación de estos aceros se evalúa sometiendo a múltiples ciclos térmicos (calentamiento hasta 1000°C) en aire durante 400 ciclos de 30 minutos en horno y 30 minutos fuera del horno. Se concluyó que los aceros AISI 409 (12% Cr), 420 (13% Cr) y 304 (18 Cr-10 Ni) ofrecieron baja resistencia a la oxidación. Sin embargo, los aceros AISI 405 (14% Cr), 430 (17% Cr), 446 (27% Cr) y 310 (25 Cr-20 Ni) tienen una buena resistencia a la oxidación cíclica. Por encima de 1200°C las aleaciones formadoras de alúmina tienen un comportamiento superior al de las que forman una capa protectora de cromia (Hurley y Kleven, 2003).

2.3.4. Aleaciones base Ni, Fe-Ni y Co

Si se aumenta el contenido en níquel en las aleaciones Fe-Ni-Cr, se consigue obtener materiales más estables microestructuralmente, y por tanto más resistentes a la termofluencia.

Las aleaciones de base níquel se clasifican según forman cromia o alúmina como capa protectora en la oxidación. Las aleaciones con aluminio poseen mayor resistencia a oxidación en medios de alta temperatura, mientras mantienen una resistencia mecánica y al creep adecuado. Esta resistencia viene dada por la aparición de precipitados Ni_3Al . Además, estas aleaciones son capaces de aguantar temperaturas superiores que las de cromia por no generar sustancia volátiles.

Las aleaciones Fe-Cr, Ni-Cr y Co-Cr presentan una velocidad de oxidación menor cuando el contenido en cromo está entre 15-30%. Por ese motivo las aleaciones comerciales de hierro, níquel-cobalto contienen entre 16-25% de cromo (Pint, 1996).

Las aleaciones que forman alúmina contienen 5-7% en peso de Al y más de 10% de cromo. Y su velocidad de oxidación es baja y generan capas de óxido finas. Estas aleaciones pueden contener pequeñas cantidades de Y, Ce, Hf, etc. para evitar el desconchado de las capas y mejorar su adherencia. Estas aleaciones formadoras de alúmina se utilizan en la fabricación de elementos de turbinas de gas, industria petroquímica, etc.

Para elementos sometidos a elevadas sollicitaciones mecánicas (p.e. elementos de turbinas de gas) se utilizan aleaciones de forja basadas en níquel o cobalto. En las aleaciones base níquel se introducen Al y Ti, en cantidades apreciables, para inducir la formación de precipitados. También contienen elementos refractarios (W y Mo) para provocar endurecimiento por solución sólida, y B y Zr para reforzar el borde de grano (Elliot, 1980; Pomeroy, 2005).

Las aleaciones de base cobalto no poseen la resistencia mecánica de las aleaciones base níquel, pero son capaces de mantener su existencia a la corrosión a mayores temperaturas, ya que se generan carburos refractarios (combinaciones de metales como tungsteno o el molibdeno con el carbono), que tienden a precipitar en los bordes de grano de matriz austenítica. Esta mejora con la red de carburos se mantiene hasta temperaturas próximas al punto de fusión. Estas aleaciones son más fáciles de soldar y se forjan con mayor facilidad, por ese motivo se utiliza para componentes con geometrías complejas que trabajan entre 1000 y 1200°C, ofreciendo altas resistencias mecánicas con una resistencia a la corrosión satisfactoria (Sato et al., 2006).

2.3.5. Materiales refractarios no metálicos

Los materiales cerámicos ofrecen una resistencia a la oxidación próxima a 1650°C, junto con una baja densidad y excelente resistencia a la corrosión. Por otra parte, las cerámicas son frágiles y no muy resistentes al choque térmico.

Nitruro de silicio: La tenacidad y resistencia al choque térmico de nitruro de silicio (Si_3N_4) y su capacidad para formar capas protectoras de SiO_2 hace de los materiales cerámicos un material para ser aplicados en turbinas.

Carburo de silicio (SiC): Utilizado para intercambiadores de calor y componentes de hornos.

Alúmina (Al_2O_3) y zirconia (ZrO_2): También se utilizan para aplicaciones de alta temperatura. La zirconia se utiliza como recubrimiento de barrera térmica en turbinas.

Materiales compuestos (SiC reforzado con Si_3N_4): cuya matriz es de base cerámica, presentan una excelente resistencia a alta temperatura, la oxidación y al choque térmico.

2.3.6. Metales refractarios

Los metales refractarios son aquellos cuya temperatura de fusión es más alta que la del resto de metales. Además, poseen alta resistencia a elevadas temperaturas.

2.3.6.1. Tungsteno

Con una temperatura de fusión próxima a 3410°C, el tungsteno en condiciones oxidantes genera una capa superficial de trióxido de tungsteno (WO_3). Esta oxidación sigue una ley parabólica entre temperaturas de 700 a 1000°C. Inicialmente la tasa de crecimiento es elevada, pero va disminuyendo a medida que transcurre el tiempo de permanencia del metal en dichas condiciones oxidativas.

Se utiliza en aplicaciones donde se trabaja a la alta temperatura, en filamentos para lámparas de incandescencia, electrodos de soldadura, etc. (Kalinchak et al., 2003).

2.3.6.2. Molibdeno

El molibdeno posee una menor temperatura de fusión que el tungsteno, pero una ductilidad superior. Este metal es resistente a la corrosión ya que genera una capa de trióxido de molibdeno (MoO_3) que pasiva dicho proceso, pero empieza a sublimar

a partir de 500°C. Cuando se alcanza la temperatura de 770°C la velocidad de destrucción de esta capa se iguala a la de formación.

El principal problema del molibdeno y de sus aleaciones radica en la fácil oxidación a temperaturas superiores a 600°C y en la fragilidad en frío. Si se recubre con silicio se consigue proteger al molibdeno frente a la oxidación a temperaturas próximas a 1600°C. Al alear el molibdeno con Zr, Ti, W, Nb, etc, que forman soluciones sólidas con este, se consigue aumentar la piroresistencia conservando la plasticidad necesaria siendo la temperatura de recristalización de 1300-1400°C.

La aleación de molibdeno más importante para ingeniería es TZM, la cual proporciona una gran resistencia mecánica para alta temperatura. Ya que posee una mayor temperatura de recristalización, así como mayor resistencia y dureza tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas que el molibdeno puro. Esto se explica por la dispersión de carburos complejos en la matriz del molibdeno. Dicha aleación se utiliza en aplicaciones en altas temperaturas de trabajo, ya que combina la alta resistencia en caliente, una baja conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica, así como una ductilidad adecuada (Smolik et al., 2000).

2.3.6.3. Tántalo

El tántalo se pasiva por la formación de una capa de óxido en su superficie de óxido tantálico (Ta_2O_5), el cual no se volatiliza a temperaturas inferiores a 1370°C. Este óxido posee una buena adherencia aunque es poroso.

A temperaturas próximas a 500°C el tántalo es capaz de absorber el oxígeno y el nitrógeno del aire y los almacena en posiciones intersticiales, consiguiendo aumentar su dureza.

2.3.6.4. Niobio

El niobio es una metal con una temperatura de fusión de 2470°C, también posee una gran resistencia a corrosión a alta temperatura. Para incrementar esta propiedad se puede alear con tungsteno, molibdeno, circonio, tántalo, carbono, etc.

Posee una gran afinidad por el oxígeno, generando una capa de óxido de niobio (Nb_2O_5) que lo protege parcialmente, limitando la velocidad de penetración.

2.3.6.5. Circonio

El circonio posee una elevada temperatura de fusión, es resistente a la corrosión, plástico, maleable y no le afectan los ácidos, ni ningún álcali en cualquier

concentración y temperatura. Su resistencia mecánica es similar a la del acero, que mantiene hasta los 500°C.

A temperatura ambiente posee una estructura cristalina hexagonal compacta, α -Zr. Al oxidarse forma una fina y compacta capa que lo pasiva.

La mayor parte del circonio se utiliza aleado, como el caso de la aleación zircaloy, la cual se utiliza en reactores nucleares por su gran resistencia a la corrosión y su muy baja sección de captura de neutrones. Con pequeñas adiciones de hierro, níquel o estaño, el circonio aumenta su resistencia a corrosión a elevadas temperaturas.

2.3.6.6. Cromo

La temperatura de fusión de cromo es de 1875°C, y posee un elevado módulo de elasticidad en relación a su densidad, además posee gran resistencia a la oxidación a baja y alta temperatura, aunque se evapora con facilidad en vacío a temperaturas superiores a 1200°C. Cuando se alea con hierro, tántalo, niobio, vanadio o circonio su resistencia a alta temperatura aumenta. Su aplicación principal es como elemento de aleación de los aceros y aleaciones base níquel y cobalto.

2.3.6.7. Renio

El renio es uno de los metales más densos que existen (21020 kg/m³). Permanece estable hasta los 400°C, ya que a partir de esa temperatura produce heptaóxidos. Las aleaciones con renio mejoran considerablemente la resistencia a la oxidación a alta temperatura de los sistemas MCrAlY, aunque la mejora más importante es la que proporciona en la resistencia a la fatiga de ciclo térmico hasta la creación de grietas.

2.3.7. Cermets

Dentro de los materiales compuestos, los de matriz metálica con material cerámico de refuerzo dispersados en la matriz, son de gran interés por poseer propiedades propias tanto de los materiales cerámicos como de los metales. Estos materiales compuestos pueden combinar la alta dureza de las cerámicas con la tenacidad y ductilidad de los metales. Se pueden ajustar las propiedades del material, según necesidades de servicio, en función del tipo de partículas de refuerzo, mejorando las propiedades mecánicas, la de resistencia a la corrosión y desgaste, del comportamiento a alta temperatura, de la resistencia al choque térmico, etc. Los tipos de materiales de refuerzo según su forma se clasifican en: fibras continuas, fibras discontinuas y partículas (Clyne & Withers, 1993).

Los metales resistentes a alta temperatura se pueden reforzar con la incorporación en su masa de óxidos metálicos, cerámicos o refractarios. La adhesión de metales resistentes a alta temperatura en los materiales cerámicos o de óxidos metálicos refractarios, pueden mejorar la adherencia del material cerámico u óxido de metal refractario sobre el sustrato de metal, proporcionando recubrimientos refractarios resistentes a altas temperaturas en dichos sustratos metálicos.

Los óxidos cerámicos utilizados como material de refuerzo en los compuestos metal-cerámica para mejorar la resistencia a la erosión, cavitación y la corrosión son Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 y Y_2O_3 (Knuuttila et al., 1999; Matthews et al., 2003) .

Los diferentes tipos de materiales compuestos, sus principales propiedades y sus aplicaciones se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.2. Materiales compuestos, sus propiedades y aplicaciones, fuente: (Yiru et al., 1986)

Material Combination	Composite	Main property	Application
Metal/Plastic	MCrAlY + Polyester	Controlled Porosity	Abradable Coating
Mixture of Metals	Superalloy powder + Braze Material	Controlled Braze filler content	Wide Gap Brazing
Cermet	MCrAlY + Al_2O_3	Thermal conductivity	Oxidation + Erosion Protection
Metal/Refractory	Ti + TiB_2	Decrease sputter yield	Low-Z Coating
Refractory/Metal	Cr_3C_2 + NiCr	Reduce carbon loss, increase Ductility	Abrasion protection
Refractory/Refractory	non-stabilized and stabilized Oxides	Increase thermal fatigue	T B C

2.4. Recubrimientos resistentes a alta temperatura

Como se ha comentado, el aumento de la demanda de energía ha hecho necesario el incremento de eficiencia en los sistemas productivos. En el caso de las turbinas de gas, un aumento de la temperatura de los gases para aumentar el rendimiento, requiere que los materiales también sean capaces de soportar estos nuevos requisitos (resistencia a la corrosión a una mayor temperatura de trabajo, así como ser capaz de aguantar mecánicamente). Conseguir ambos requisitos no siempre es posible con el desarrollo de un único material o aleación. Por tanto es necesario afrontar este problema desde otra perspectiva. La alternativa es un sistema complejo en el cual la resistencia mecánica la aporta un material base y la resistencia a alta temperatura y al desgaste está determinada por un recubrimiento superficial. La experiencia ha demostrado un buen funcionamiento de dichos sistemas en múltiples aplicaciones industriales.

Existen diferentes formas de clasificar las técnicas para recubrir un material, pero la más sencilla es en función del mecanismo. Según esto, los recubrimientos se dividen en dos categorías:

- Recubrimientos superpuestos: El material deseado se aplica encima del sustrato mediante distintas técnicas, tales como deposición física en fase vapor (PVD) o mediante proyección térmica. En estos casos el recubrimiento tiene un anclaje mecánico con el sustrato.
- Recubrimientos por difusión: El material forma una unión química con el sustrato. Generalmente estos recubrimientos llevan implícitos altas temperaturas de proceso. La deposición química en fase vapor (CVD), cementación, inmersión en caliente o tratamientos por láser son algunos ejemplos de este tipo de recubrimiento.

2.4.1. Tipos de recubrimientos resistentes a altas temperaturas

2.4.1.1. Aleaciones Ni-Cr

Las aleaciones con base Ni-Cr, Co-Cr y Fe-Cr son resistentes a la oxidación a alta temperatura, pero pueden ser mejoradas con la adición de óxidos estables. El sistema Ni-20Cr es la base de las aleaciones utilizadas a alta temperatura, aunque por precio se tiende a utilizar las aleaciones férricas Fe-20Cr.

Las capas de óxido formadas por la aleación Ni-20Cr son de dos tipos: capas de cromia (finas y protectoras) y capas de óxidos de níquel (de menor protección y

crecimiento rápido). Primero se forma el óxido de níquel, el cromo se oxida internamente formando precipitados en la aleación. Cuando el periodo de oxidación crece, la oxidación interna del cromo forma las capas de Cr_2O_3 en la interfase entre sustrato y capa de óxido, lo que hace disminuir la velocidad de corrosión (Kuniooshi et al., 2006).

Las aleaciones con más de un 30% de cromo tienen una estructura bifásica que consiste en cromo- α y níquel- γ . La primera fase es rica en cromo y por tanto frágil; la ductilidad de las aleaciones disminuye al aumentar el contenido en este elemento. La adición de pequeñas cantidades de niobio (aproximadamente 1,5%) mejora la resistencia y la ductilidad de estas aleaciones, especialmente en operaciones a alta temperatura. El zirconio y el titanio producen efectos similares, ejemplo es el inconel con 48% de Cr y 0,35% de Ti.

2.4.1.2. Aleaciones base hierro

La utilización de las aleaciones Fe-Cr-Al y Fe-Cr-Al-Y se ha incrementado para aplicaciones a alta temperatura. Se forma una capa de alúmina, altamente protectora, mientras se producen las oxidaciones en las condiciones dadas (Badini y Laurella, 2001). A medida que la temperatura aumenta, la protección no dura indefinidamente, ya que a medida que la oxidación transcurre el nivel de aluminio va disminuyendo (Wang et al., 2006).

Este fenómeno se agudiza en condiciones de cargas térmicas cíclicas y puede producir la rotura del recubrimiento si el consumo de aluminio supera la reserva de la aleación. Por tanto, el tiempo de vida límite para ese material, cuando se inicia la oxidación catastrófica, desde el punto de vista de la oxidación a alta temperatura, está influenciado por la velocidad a la que el aluminio de la aleación se consume.

2.4.1.3. Aleaciones base Ni y Co (MCrAlY)

Los recubrimientos MCrAlY donde M puede ser Ni y/o Co, se aplican fundamentalmente por su resistencia a la oxidación a alta temperatura y a la corrosión en caliente, con el fin de proteger al material base. Según Reed (2006) las diferentes razones de uso de la aleación MCrAlY son las siguientes:

- Los recubrimientos MCrAlY pueden proteger al sustrato de la oxidación a alta temperatura y de la corrosión en caliente mediante la generación de capas de óxido protectoras en los recubrimientos.
- La composición del recubrimiento se puede adaptar según las diversas necesidades de aplicación.

- El espesor del recubrimiento puede variar fácilmente según la demanda.
- Están disponibles muchas técnicas de deposición y de proyección térmica para la aplicación de los recubrimientos MCrAlY.
- Los recubrimientos MCrAlY pueden tener una buena combinación de resistencia y ductilidad a alta temperatura.
- En un sistema de recubrimientos cerámicos en las barreras térmicas (TBC's), el uso de recubrimientos MCrAlY como capa de enganche puede mejorar la resistencia de la unión entre la capa cerámica y los sustratos metálicos de manera significativa.

Se ha utilizado término “MCrAlY” para nombrar las aleaciones o recubrimientos que contienen Cr, Al e Y con Ni, Co o ambos como los elementos de base. El Y actúa en los recubrimientos como reactivo a alta temperatura y juega un papel importante en la formación de la capa de alúmina y la capa de adherencia sobre los sustratos.

Que M sea níquel, cobalto o mezcla de ambos dependerá de las condiciones de trabajo en que deba operar el componente. Las aleaciones de cobalto presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión, mientras que las de níquel poseen una mayor resistencia a la oxidación (Jena & Chaturvedi, 1984). Este fenómeno se puede observar en la siguiente figura. Mientras que el cromo aporta resistencia a corrosión en sales fundidas (hot corrosion) pero la cantidad depende del efecto que pueda tener sobre el sustrato, así como la formación de fases más ricas en cromo en el recubrimiento.

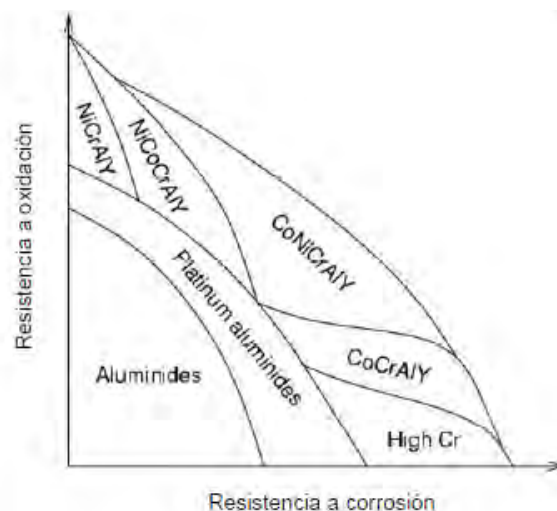


Figura 2.34. Diagrama de resistencia a la oxidación y a la corrosión de diversos recubrimientos, fuente: (Lloyd Cooke & Paul Lowden, 2005)

Las aleaciones base níquel pueden clasificarse en dos tipos: las reforzadas por solución sólida, o endurecidas por precipitación. Las segundas son utilizadas en aplicaciones donde se requiere alta resistencia mecánica a alta temperatura. Si se requiere mayor resistencia mecánica a menor temperatura, se pueden endurecer añadiendo niobio o vanadio en cantidades importantes (Jena Chaturvedi, 1984; Partes et al., 2008).

2.4.2. Procesos de aplicación de recubrimientos resistentes a alta temperatura

Existen un gran número de procesos para aplicar recubrimientos, así como un gran número de materiales de recubrimiento. Se debe seleccionar la combinación correcta entre proceso y material de recubrimiento. En la siguiente tabla se enumeran los procesos de recubrimiento más importantes, los espesores obtenidos, los materiales de recubrimiento más comunes y los ejemplos de aplicación.

Tabla 2.3. Procesos de recubrimiento y sus características, fuente: (Oerlikon Metco, 2016)

Coating Process	Typical Coating Thickness	Coating Material	Characteristics	Examples
PVD	1 – 5 μm (40 – 200 μin)	Ti(C,N)	Wear resistance	Machine tools
CVD	1 – 50 μm (40 – 2000 μin)	SiC	Wear resistance	Fiber coatings
Baked Polymers	1 – 10 μm (40 – 400 μin)	Polymers	Corrosion resistance, aesthetics	Automobile
Thermal Spray	0.04 – 3 mm (0.0015 – 0.12 in)	Ceramic and metallic alloys	Wear resistance, corrosion resistance	Bearings
Hard Chromium Plate	10 – 100 μm (40 – 4000 μin)	Chrome	Wear resistance	Rolls
Weld Overlay	0.5 – 5 mm (0.02 – 0.2 in)	Steel, Stellite	Wear resistance	Valves
Galvanize	1 – 5 μm (40 – 200 μin)	Zinc	Corrosion resistance	Steel sheet
Braze Overlay	10 – 100 μm (40 – 4000 μin)	Ni-Cr-B-Si alloys	Very hard, dense surface	Shafts

Según el mecanismo del proceso, las técnicas para la aplicación de recubrimientos se pueden dividir en:

- Recubrimientos por superposición.
- Recubrimientos por difusión.

En los recubrimientos superpuestos el material de recubrimiento se aplica encima del sustrato mediante distintas técnicas, siendo las más utilizadas la deposición en fase vapor (PVD) y proyección térmica. El anclaje del recubrimiento sobre el sustrato es únicamente mecánico.

En cuanto a los recubrimientos por difusión, el material forma una unión química con el sustrato. Estos procesos se realizan, por lo general, a altas temperaturas para favorecer la difusión. Los procesos más utilizados son el de deposición química en fase vapor (CVD), la cementación, inmersión en caliente y tratamientos por láser.

En la siguiente figura se representa de forma esquemática diferentes procesos de aplicación para recubrimientos capaces de resistir altas temperaturas.

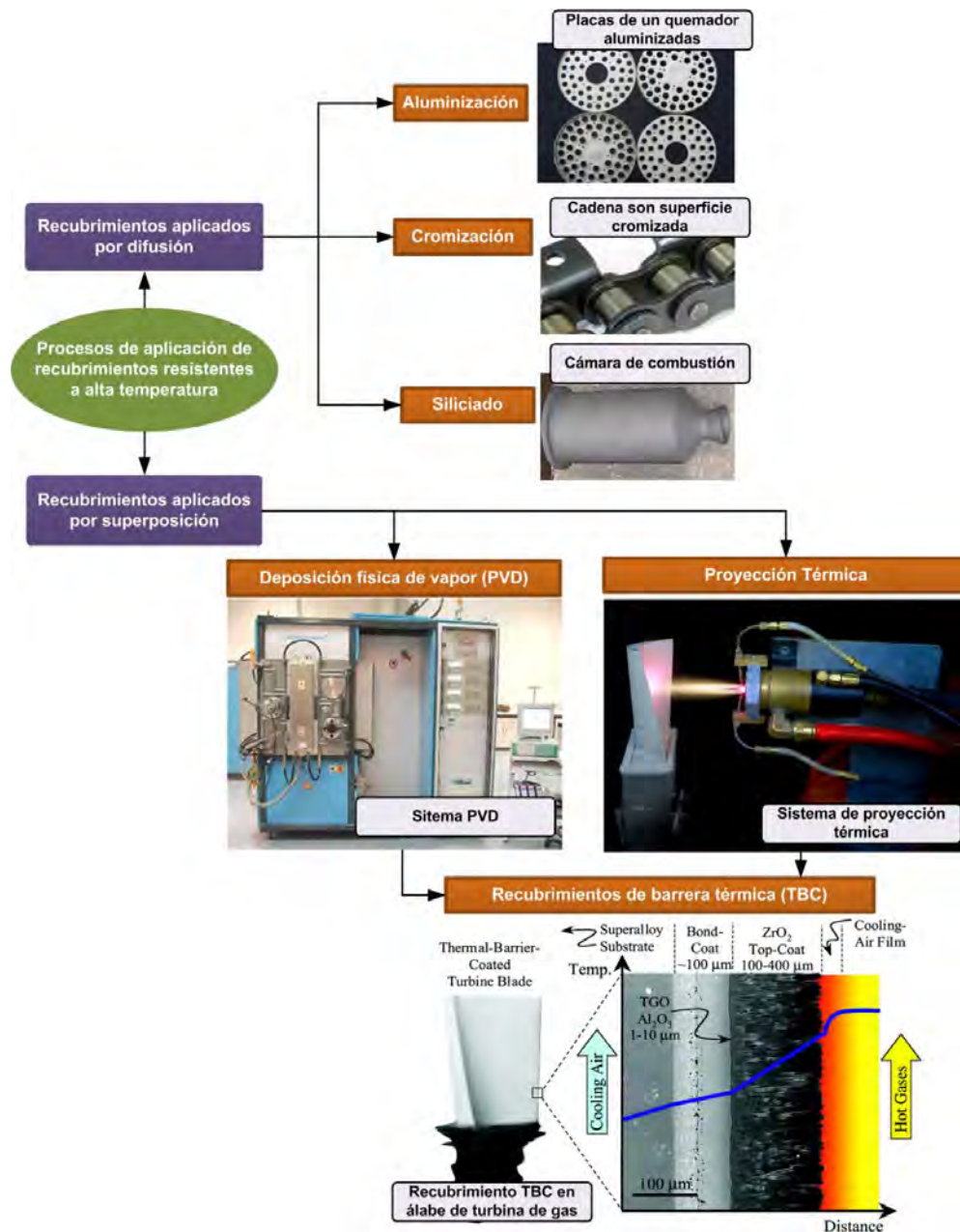


Figura 2.35. Diferentes procesos de aplicación de recubrimientos resistentes a alta temperatura, fuente: (Rapp, 2006)

2.4.2.1 Recubrimientos por difusión

La superficie del sustrato forma una unión química con otro elemento, el cual le proporciona resistencia a la corrosión a alta temperatura. Los elementos más utilizados para realizar esta función son el cromo (difusión de cromo), el aluminio (difusión de aluminio) y silicio (difusión de silicio). La difusión se produce entre la capa superficial de sustrato y la parte inferior del recubrimiento.

- Difusión de aluminio: El método más común es la cementación en pack. Este proceso consiste en sumergir el sustrato en una mezcla compuesta por polvos de aluminio, aluminio metálico, un activador y un relleno (generalmente alúmina) (J. S. Smith y Boone, 1990).
- Difusión de cromo: Estos recubrimientos pueden formarse mediante cementación en pack de forma similar al anterior. El recubrimiento creado está compuesto por ferrita y Cr en solución, existiendo un gradiente de concentración de Cr desde la superficie del sustrato hasta la interfaz del sustrato-recubrimiento. El carbono del acero es difundido hacia el exterior y forma una capa de carburo de cromo en la superficie, los cuales precipitan en los límites de grano del recubrimiento (Birks et al., 2006).
- Difusión de sílice: Los siliciuros de metal refractario se han utilizado para proteger metales de la oxidaciones de muy alta temperatura, pero para procesos de corta duración por su oxidación acelerada y evaporación de SiO a baja presión parcial de oxígeno, interdifusión con el sustrato, y el agrietamiento generado por la expansión térmica diferencial entre sustrato y recubrimiento (Kircher y Courtright, 1992).

2.4.2.2. Recubrimientos por superposición

El recubrimiento se deposita sobre el sustrato de manera que sólo interacciona para proporcionar la unión entre ellos. Como no existe difusión entre sustrato y recubrimiento, se puede conseguir una mayor flexibilidad del recubrimiento, ya que se pueden incorporar en dichos recubrimientos materiales difíciles de incorporar por difusión. Los recubrimientos basados en las aleaciones Ni-Cr-Al y Co-Cr-Al son utilizados para proteger otras aleaciones sometidas a altas temperaturas, con la posibilidad de introducir pequeñas cantidades de elementos reactivos (Y y Hf).

2.4.2.2.1 Deposición física de vapor (PVD)

La versatilidad del proceso permite utilizar como recubrimiento metales, aleaciones, compuestos inorgánicos, o mezclas de los mismos e incluso algunos materiales orgánicos.

El proceso consta de tres fases:

1. Síntesis del material a ser depositado.
2. Transporte de los vapores procedentes de la fuente al sustrato.
3. La condensación, nucleación y crecimiento sobre el sustrato.

Este proceso presenta las siguientes ventajas frente a otras técnicas:

- Flexibilidad de la composición.
- La temperatura del sustrato puede variar en un amplio intervalo.
- Altas tasas de deposición.
- Excelente adherencia.
- Depósitos de alta pureza.
- Excelente acabado superficial.

La evaporación se produce a baja presión. La cámara se llena del gas requerido a una baja presión. Para mejorar la adhesión del recubrimiento se puede calentar el sustrato, siendo el método de calentamiento más común por haz de electrones o lámparas de cuarzo. La fuente puede estar contenida en un crisol de nitruro de boro o diboruro de titanio. El haz de electrones se dirige sobre la piscina, que vaporiza el material de origen, a continuación, la muestra se hace girar en la nube de vapor para depositar el recubrimiento.

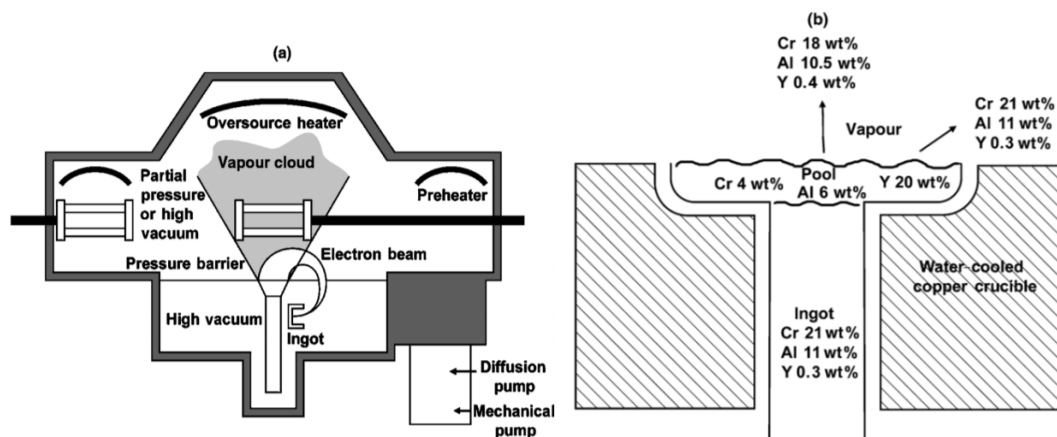


Figura 2.36 .(a) Esquema de un dispositivo de PVD y (b) detalles de la relación entre composiciones de la piscina de vapor para la deposición de un recubrimiento, fuente: (Birks et al., 2006)

Los inconvenientes de las técnicas de evaporación son:

- Alto coste del material y equipos complejos que deben ser controlados adecuadamente.
- Es necesaria una alta manipulación de las muestras.
- La composición de la aleación empleada como recubrimiento puede ser difícil de producir si las presiones de vapor de sus componentes varían ampliamente.

2.4.2.2.2. Proyección térmica

La proyección térmica es el conjunto de procesos que tienen como finalidad la aportación de materiales proyectados en forma de partículas, en estado fundido, semi fundido o sólido, sobre una superficie preparada previamente, sobre la cual se sintetizan y solidifican.

El material para proyectar se puede encantar en forma de polvo o varilla, el cual es fundido mediante la energía que aporta la combustión de gases, el arco eléctrico voltaico o por la recombinación de gases plasmágenos, según la técnica empleada, y proyectado sobre el material a recubrir.

El proceso de recubrimiento que posee la mayor gama de materiales de recubrimiento, espesores de la capa de recubrimiento y sus características frente a las aplicaciones, es la proyección térmica. Con las diferentes procesos de proyección térmica es posible recubrir una gran variedad de materiales con una variedad igual de grande de recubrimientos.

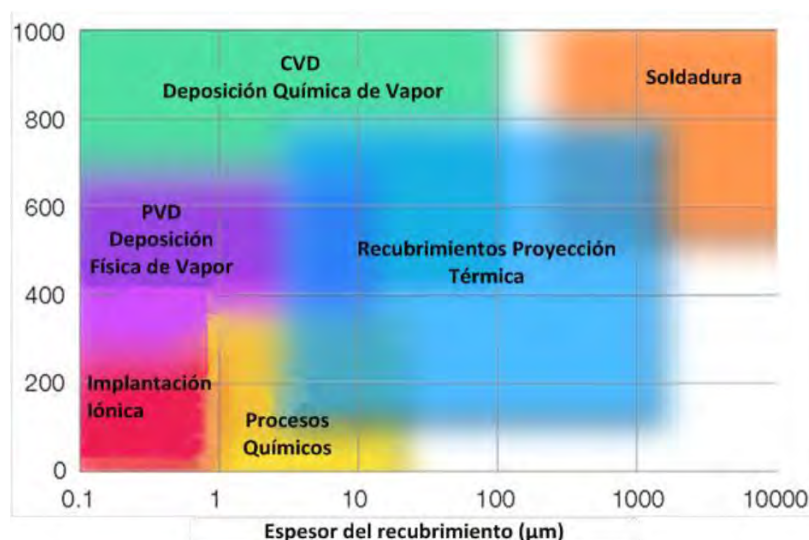


Figura 2.37. Comparativa entre diferentes procesos de recubrimiento, fuente: (Oerlikon Metco, 2016)

2.4.3. Sistemas de barrera térmica

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC'S Thermal Barrier Coating) aplicados a los componentes con el propósito de reducir la transferencia de calor, es decir, conseguir un aislamiento térmico en lugar de una protección contra la oxidación (López & Álvarez,1999). Un recubrimiento de 1 a 200 micras puede reducir la temperatura del orden de 200 °C. La utilización de TBC's ha provocado una significativa mejora en la eficiencia de las turbinas de gas. Se puede utilizar una gran variedad de materiales para formarlos, pero principalmente se utiliza cerámica.

Es fundamental una adecuada selección de materiales para el buen funcionamiento del sistema, estas barreras térmicas reducen las tensiones térmicas en los materiales y las altas temperaturas a los que van a ser sometidos los materiales base. Al poder trabajar con rangos de temperatura más altos, se aumenta la potencia y la fiabilidad, además de aumentar la vida en servicio de los materiales base así como los componentes de la maquinaria.

Los primeros TBC's eran esmaltes de fritas que se aplicaban sobre los componentes del motor de aviones, aproximadamente sobre el año 1950 (Miller, 1997). Los primeros TBC's se aplicaban mediante proyección por llama, en la actualidad se aplican por plasma.

El sistema proporciona excelentes propiedades aislantes y mejora la resistencia a la oxidación/corrosión que sufren los materiales en condiciones de trabajo de elevadas temperaturas en un medio agresivo. Los recubrimientos de barrera térmica consiguen mayor protección, ya que disminuyen la fatiga térmica que sufre el componente al reducir las temperaturas a las que se expone.

Mediante el uso de las técnicas de proyección térmica, entre ellas la de proyección térmica por plasma atmosférico, se han disminuido los problemas de adherencia provocados por los diferentes coeficientes de dilatación entre el sustrato y revestimiento de barrera térmica. Actualmente se pueden conseguir capas del rango de micras entre una capa y otra, generando una barrera térmica más eficaz.

En las siguientes imágenes se muestran dos muestras recubiertas con dos métodos: proyección térmica y EB-PVD (deposición física de vapor mediante haz de electrones).

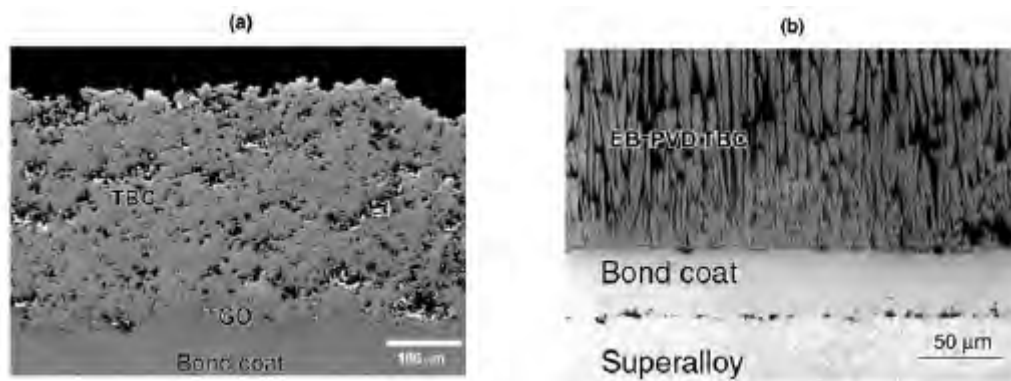


Figura 2.38. Micrografías electrónicas de barrido que muestra secciones transversales de recubrimientos TBCs aplicados por (a) proyección térmica y por (b) EB-PVD con granos columnares, fuente: (Birks et al., 2006).

En estas micrografías se observa que el recubrimiento aplicado por proyección térmica en capas de splats con una porosidad visible, mientras que mediante la aplicación del recubrimiento por EB-PVD se forman granos columnares, menos eficientes en términos de oxidación del material, ya que la porosidad columnar difunde mejor el oxígeno.

Como ya se ha comentado, la función principal de una barrera térmica es proporcionar el aislamiento del sustrato y protegerlo contra la oxidación a alta temperatura. En el caso de un álabe de una turbina, un recubrimiento de 300 micras de espesor es capaz de reducir la temperatura recibida alrededor de unos 500°C. Este tipo de recubrimiento también se puede utilizar para reducir las necesidades de enfriamiento, evitando la fluencia del sustrato y aumenta la vida media del material.

Un sistema TBC, de forma general, está formado por cuatro capas:

- El recubrimiento cerámico o barrera térmica TC (Top Coat), generalmente de dióxido de circonia ZrO_2 estabilizado con itria (7-8w% Y_2O_3), el cual está en contacto directo con los gases de combustión y provee aislamiento a las demás capas por debajo de ella.
- Capa de transición o de anclaje BC (Bond Coat), es la capa sobre la que es aplicada la capa cerámica. La función de esta capa de anclaje de aleación metálica es la de favorecer la adhesión con el sustrato, la cual a su vez, es depositada sobre un sustrato que suele ser una superaleación base níquel. La BC proporciona adherencia entre la TC y el sustrato, además de actuar como una fuente de aluminio para la formación de una cuarta capa de Al_2O_3 en la interfase BC/TC.

- Capa de óxido crecido técnicamente o TGO (Thermally Growth Oxide), se forma y crece como consecuencia de la difusión del aluminio en la BC y el paso de oxígeno en la TC, y su posterior reacción a una alta temperatura.
- Sustrato, que suele ser una aleación de base níquel.

En la siguiente figura se muestra un esquema de las diferentes capas de una barrera térmica (TBC).

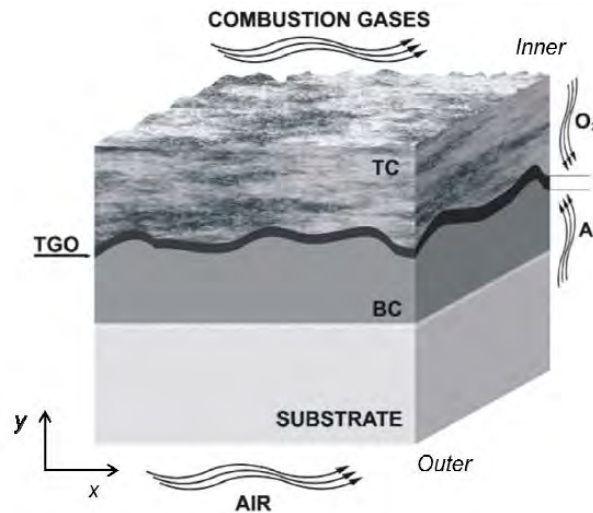


Figura 2.39. Esquema del sistema de barrera térmica (TBC), fuente (Arboleda González, 2015)

También se muestra una imagen de SEM de una barrera térmica, donde se observa el sustrato de aleación base níquel recubierto con una capa de unión de MCrAlY (M=Ni, Co)-BC y una capa de alúmina (óxido crecido técnicamente-TGO). Sobre esta se deposita una capa de ZrO₂ estabilizada con itria (YSZ)-TC. Sobre esta se deposita una capa de ZrO₂ estabilizada con itria (YSZ)-TC.

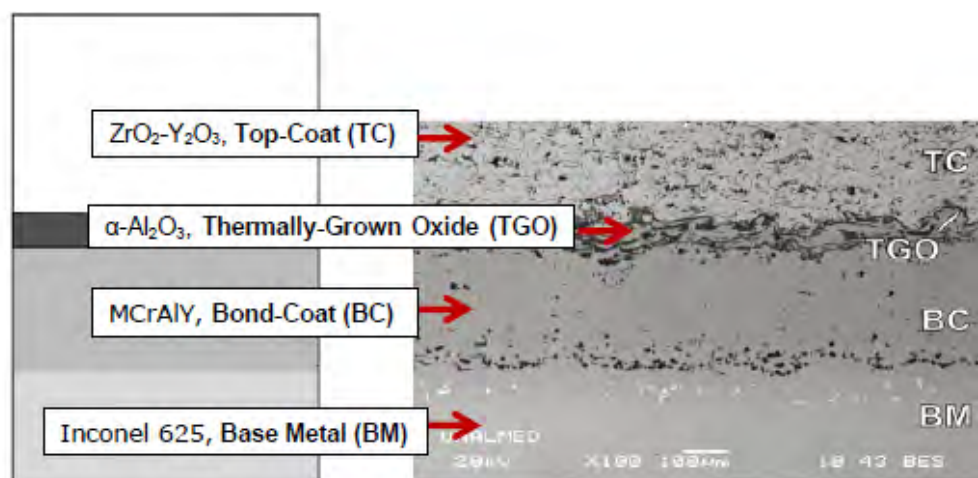


Figura 2.40. Diagrama esquemático de un típico TBC, fuente: (Birks et al., 2006).

Los mecanismos de fallo de este tipo de recubrimientos se asocian con la gran tensión residual que se produce en la capa de crecimiento de óxidos (TGO) según Burns et al (2004).

2.4.3.1. Revestimiento cerámico (Top Coat)

El recubrimiento cerámico que forman parte de los sistemas TBC, tiene como función el disminuir el flujo de calor del exterior hacia el sustrato, alargando la vida útil de los componentes durante los ciclos térmicos a los que se vea sometido; además de aumentar la resistencia al desgaste por erosión, corrosión y reducir la oxidación a altas temperaturas. Además esta capa debe dificultar la difusión de oxígeno hacia el interior, con la finalidad de proteger de la oxidación la capa de anclaje y más importante, el sustrato. El material cerámico más utilizado para la formación de esta capa es circonia ZrO_2 estabilizada con itria (Y_2O_3) (7-8 w% Y_2O_3), ya que presenta respecto a los otros materiales cerámicos también utilizados, una baja conductividad térmica, resistencia al desgaste y buenas propiedades mecánicas. Conocidos como PSZ en la literatura inglesa.

La estructura de la circonia depende en la cantidad de óxido añadido (óxidos metálicos Y_2O_3 , MgO , CaO y CeO_2), teniendo una relación con la cantidad de óxido estabilizante, que determina la microestructura. Según la cantidad de óxido y según el tratamiento térmico efectuado, pueden obtenerse varios tipos de circonias como se muestra en la Tabla.

Tabla 2.4. Tipos de circonia más comunes, fuente: (Arboleda González, 2015)

MATERIAL	
TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS	TZP
PARTIAL STABILISED ZIRCONIA	PSZ
FULLY STABILISED ZIRCONIA	FSZ
TRANSFORMATION TOUGHENED CERAMICS	TTC
ZIRCONIA TOUGHENED ALUMINA	ZTA
TRANSFORMATION TOUGHENED ZIRCONIA	TTZ

La estructura cristalina de PSZ se presenta a continuación.

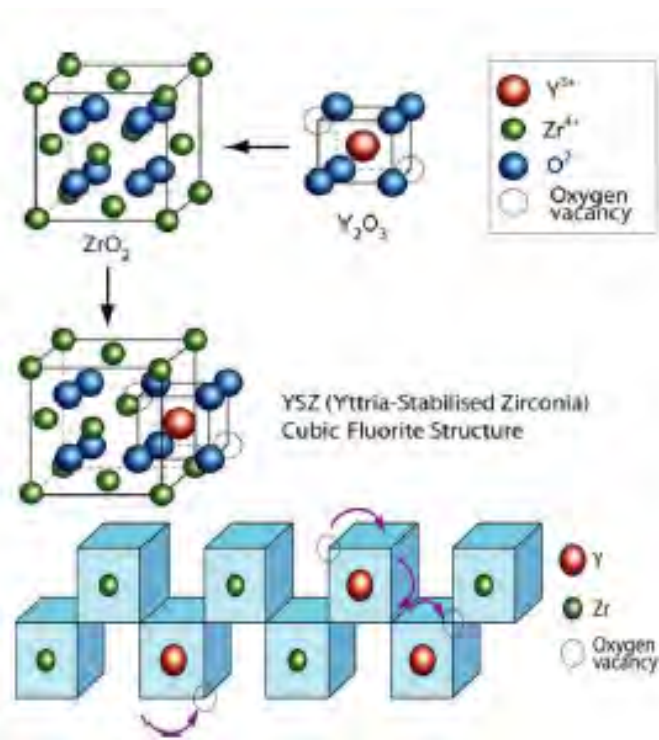


Figura 2.41. Estructura de ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃, fuente: (Clyne & Withers, 1993).

La circonia, sin agentes estabilizadores, posee varias formas alotrópicas que presentan diferentes propiedades y cambios volumétricos durante los ciclos térmicos, tal y como se muestran en la siguiente figura. Estos cambios generan tensiones, los cuales generan agrietamientos, disminuyendo, por tanto, la resistencia mecánica y tenacidad.

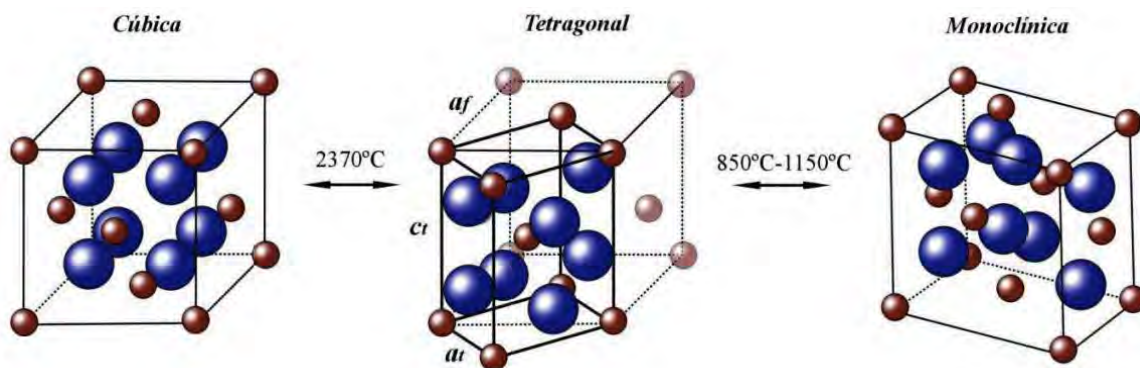


Figura 2.42. Estructuras cristalinas de circonia pura, fuente: (Tabares, 2012).

Los elementos estabilizadores, como la itria, tienen la función de inhibir la transformación de la fase tetragonal a monoclinica, estabilizandola temperatura ambiente. Esta estabilización de la fase tetragonal, se produce con la sustitución del

ion Y^{3+} por el ion Zr^{4+} ó del ión Hf^{4+} por el ión Zr^{4+} en la estructura cristalina, además produce una reducción en la conductividad térmica.

Los contenidos más comunes de itria oscila entre 5wt% y el 15wt%, sin embargo, varios estudios han demostrado que los contenidos más adecuados para estabilizar la fase tetragonal están entre el 7 wt% y el 8 wt%, de acuerdo al diagrama de fases presentado en la siguiente figura.

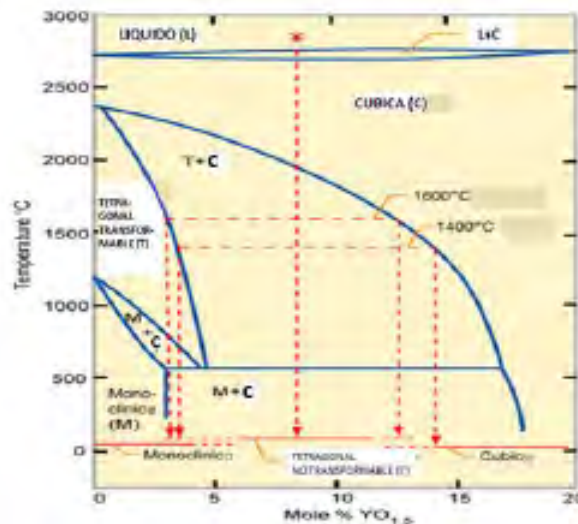


Figura 2.43. Diagrama de equilibrio de fases ZrO_2 - Y_2O_3 indicando las regiones de la fase tetragonal metaestable T y tetragonal T' del ZrO_2 , fuente: (Arboleda González, 2015)

En este rango de composiciones de itrio, la fase tetragonal no transformable (t') se estabiliza y permanece después del enfriamiento durante varios períodos de tiempo hasta que la difusión del itrio. Como consecuencia de los ciclos térmicos se genera una mezcla de dos fases estables la tetragonal (t) y la cúbica (c).

En el diagrama se observa una región delimitada por líneas punteadas, las cuales fueron calculadas a partir de las funciones de energía libre que describen las fases individuales y que representan los límites donde la fase (t') es estable. Se podría pensar que contenidos de itria inferiores al 8wt% permitirían alcanzar mayores temperaturas de operación debido a que el campo de la fase tetragonal se extiende, sin embargo durante el enfriamiento se cruzaría la línea favoreciendo la transformación monoclinica (Richard et al.,1996).

2.4.3.2. Capa de anclaje (Bond Coat)

La capa de anclaje (BC) es una capa metálica de transición entre el sustrato y la capa cerámica (TC). La función de esta capa es la de mejorar la adherencia entre la capa superior cerámica y el sustrato, además de proteger de la oxidación al sustrato. Esta capa intermedia es altamente resistente a la oxidación a alta

temperatura, con un espesor de entre 65-150 micras, y es fundamental para evitar el desprendimiento de todo el sistema de barrera térmica. Además, disminuye la diferencia de expansión térmica que existe entre el sustrato y la capa cerámica. Generalmente esta capa suele ser de aleaciones como NiCrAlY o NiCoCrAlY y pueden depositarse sobre el sustrato por el mismo método que la capa superior.

A parte de las propiedades antes citadas, es deseable que esta capa de anclaje tenga un esfuerzo a fluencia a alta temperatura considerablemente alto y un coeficiente de expansión térmica similar al sustrato, con la finalidad de minimizar los esfuerzos residuales generados con los ciclos térmicos durante el servicio del componente.

La capa de anclaje proporciona una superficie lo suficientemente rugosa que permite la adhesión mecánica de la capa exterior, y gracias a la capa de alúmina generada por la presencia de aluminio, es capaz de proteger al sustrato de una oxidación a alta temperatura o corrosión en caliente. La relación se muestra en la figura 2.44. La BC se diseñó para desarrollar óxido de aluminio, cuando el recubrimiento se encuentra expuesto a elevadas temperaturas. Esto es importante debido a que la alúmina es una fase compatible con la circonia estabilizada con itria (Choi et al., 2002). Para la referencia de la composición se usa el diagrama ternario de elementos Al, Cr y Ni mostrado en la siguiente figura.

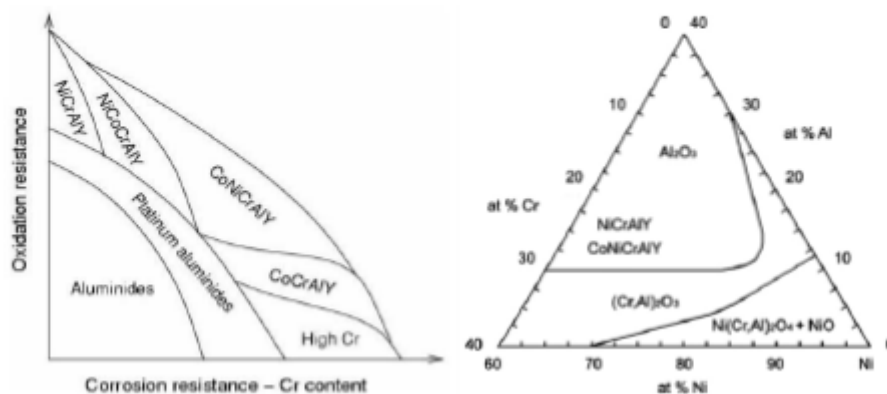


Figura 2.44. a) Distribución esquemática de resistencia a la corrosión y resistencia a la oxidación de diferentes tipos de BC. b) Diagrama ternario para el Al, Cr y Ni, fuente: (Lloyd Cooke & Paul Lowden, 2005)

A altas temperaturas se produce la oxidación de la capa de anclaje, formándose la capa de óxido de aluminio, entre la capa de anclaje y la capa superior. Esta se produce debido al transporte de oxígeno a través de los poros interconectados de la capa superior o por difusión iónica.

2.4.3.3. Capa de óxido crecido térmicamente (TGO)

La vida útil de las barreras térmicas se relaciona directamente con la TGO (Thermal Growth Oxide). Como ya se ha comentado, la capa de anclaje es un depósito de aluminio entre otros metales, y debido al paso del oxígeno a través de la TC desde la superficie, se oxida el aluminio generando α -alúmina. Estas capas de óxido desarrollan una gran compresión residual, estimada en torno de 3-6 GPa, debido a que el sistema se calienta y enfría a temperatura ambiente. Además esta capa debe presentar un coeficiente de expansión similar a la capa de enganche, para evitar fallos (Evans et al., 2001).

En la siguiente figura se muestra el coeficiente de expansión de diversos materiales utilizados en los sistemas TBC.

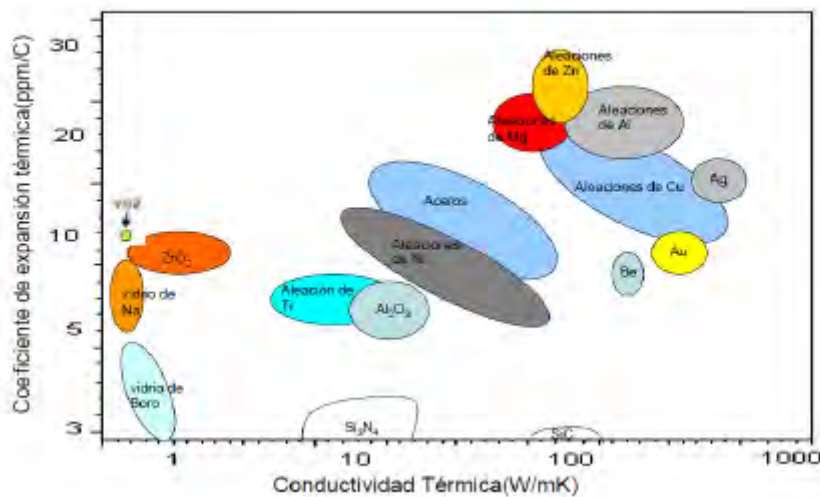


Figura 2.45. Coeficiente de expansión térmica en función de la conductividad térmica para diversas TBC, fuente: (Evans et al, 2001)

El sistema TBC está diseñado de manera que se genere una capa de α - Al_2O_3 y crezca con el fin de convertirse en una barrera, para evitar la difusión de oxígeno al sustrato, muy perjudicial a altas temperaturas, y que proporcione además una buena adherencia en la interfase.

Hay que tener en cuenta que el crecimiento de esta capa puede generar tensiones, que en combinación con las imperfecciones del material cerámico aplicado, pueden ser generadoras de fallo en la TBC, ya que la formación de TGO es inevitable, la capa de anclaje ideal es aquella que da lugar a una TGO con un crecimiento lento, uniforme, libre de defectos y adherente con la capa de anclaje.

Durante el servicio, el sistema TBC experimenta diferentes fenómenos como consecuencia de las cargas y de los ciclos térmicos a los que se ve sometido el componente. Estos fenómenos afectan su desempeño y generan fallas como desgaste o generación de grietas que se propagan y pueden causar delaminación del recubrimiento cerámico. Una vez se presenta la falla por delaminación del TC, el sustrato queda completamente expuesto a las acciones de los gases erosivos y a las altas temperaturas para las cuales no están diseñados. En este caso, para volver a las condiciones normales de operación se requiere el cambio de piezas o la reconstrucción del recubrimiento. Este es el motivo por el que los recubrimientos cerámicos no sólo establecen las máximas temperaturas de operación de la turbina, sino que además determinan el tiempo de mantenimiento y cambio de piezas.

El mecanismo de fallo es muy complejo y está dominado por la aparición de tensiones durante el ciclado. Experimentalmente se ha observado que el crecimiento excesivo de la TGO puede dar lugar a la fractura. Además, la formación de la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lleva asociada un descenso del contenido de aluminio en la capa de anclaje que, si es severo, puede dar lugar a la formación de otro tipo de óxidos que también pueden poner en peligro la integridad del sistema al actuar como caminos de oxidación preferentes.

Sin embargo, el mecanismo más ampliamente aceptado se basa en que el recubrimiento se ondula y esto puede conducir a la delaminación, generalmente esto ocurre durante el enfriamiento. Este tipo de fallo es bastante común a todos los recubrimientos que están sometidos a tensiones residuales de compresión. En el caso de una superficie totalmente plana, la delaminación se produce a partir de un defecto preexistente en la superficie. La tensión necesaria para que se produzca aumenta al aumentar el factor (h/d) donde h es el grosor del recubrimiento y d es el tamaño inicial del defecto. Sin embargo, para espesores típicos de una TBC (en torno a $100\ \mu\text{m}$) se necesitan defectos de varios milímetros para que se produzca la delaminación. Por lo tanto, una cuestión crítica es conocer cómo se nuclean y luego crecen estos defectos.

Las fallas que se presentan en los TBC dependen de varios factores relacionados con la composición química de las capas del sistema, la microestructura característica del proceso de aplicación (por proyección térmica), las propiedades térmicas y mecánicas (comportamiento termomecánico) de los materiales, condiciones de operación como la temperatura, los ciclos térmicos, velocidades de los gases calientes, etc.

Los cambios cíclicos de temperatura favorecen que un material falle por fatiga térmica, cuando un material no se calienta uniformemente, algunas partes de la estructura se dilatan más que otras. Esta expansión no uniforme introduce esfuerzos

dentro del material y cuando la probeta se enfría y se contrae se introducen esfuerzos opuestos y como consecuencia de los esfuerzos y deformaciones inducidos térmicamente el material fallará por fatiga.

2.4.3.4. Mejoras en las barreras térmicas

Cada día se requieren mejores prestaciones en los materiales, mejores propiedades para aumentar su vida útil y mejorar la eficiencia de los procesos. La durabilidad de los sistemas TBC se puede incrementar mejorando tanto su composición de la BC, y por tanto sus propiedades, así como en el procesamiento. Se estudia reducir los esfuerzos y la energía de deformación acumulada, la principal causa de la generación de grietas y propagación de estas en la interfase BC-TGO. Es obvio pensar que esta fuerte adhesión entre capas se puede conseguir mejorando la composición química de la BC, así como estudiar los ciclos térmicos que ésta experimenta para una lenta formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y no de otro tipo de óxidos.

La selección de materiales para barreras térmicas se restringe a algunos requerimientos como:

1. Alto punto de fusión.
2. Que no tengan las capas transiciones de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura operacional.
3. Baja conductividad térmica.
4. Químicamente inerte.
5. Semejante expansión térmica con el sustrato metálico.
6. Buena adherencia al sustrato.
7. Baja tasa de sinterización de la microestructura porosa.

2.4.4. Recubrimientos a partir de materiales nanoestructurados

En los últimos años se están utilizando materiales nanoestructurados como material de recubrimiento, con la finalidad de obtener unas propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste y a la oxidación a alta temperatura, superiores a los obtenidos con los materiales convencionales micrométricos. Los materiales nanoestructurados se caracterizan por tener una microestructura con un tamaño menor a 100 nm en alguna de sus dimensiones, es decir; tamaño de grano, diámetro de partícula o fibra y espesor de la capa.

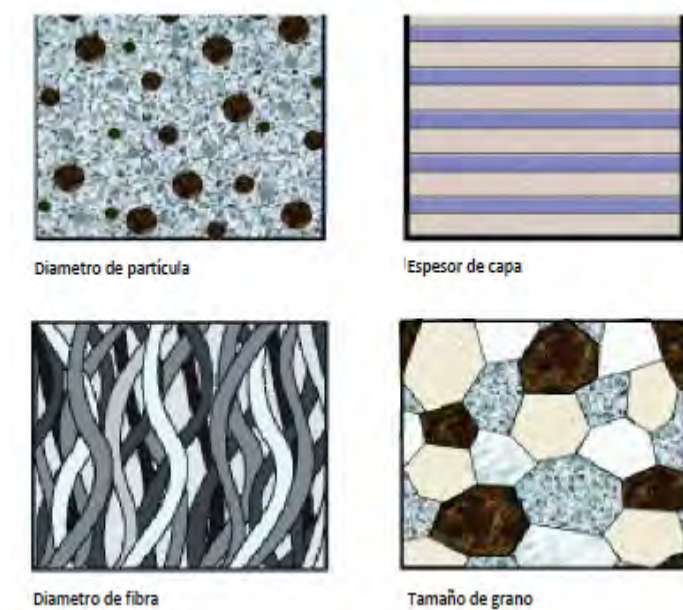


Figura 2.46. Diferentes tipologías de materiales nanoestructurados, fuente: (Cervara González, 2011)

Como es sabido al reducir la escala de la microestructura de un material sus propiedades sufren una alteración comparadas con el mismo material a tamaño micrométrico. Existen dos motivos por lo que trabajar a escala de microestructura resulta interesante. La primera implica que a medida que el tamaño de grano es menor, la proporción de átomos en los bordes de grano aumenta rápidamente. Así por ejemplo, en un material policristalino con un tamaño de grano de 10 nm, aproximadamente el 50% de sus átomos se encuentran en los bordes de grano, con lo que las propiedades de este material es muy diferente de las habituales. El segundo motivo está relacionado con el hecho de que numerosos fenómenos físicos, como las dislocaciones, magnetismo, etc., se gobiernan por una longitud característica o crítica. Entonces, cuando la escala del material se encuentra por debajo de esa longitud crítica, sus propiedades cambian radicalmente.

2.4.4.1. Recubrimientos obtenidos por proyección térmica

La proyección térmica con materiales nanoestructurados presentan una serie de complicaciones que no aparecen cuando se proyecta un material micrométrico. El inconveniente más importante es la falta de fluidez del material por su pequeño tamaño de partícula, ya que tiende a apelmazarse. Para solucionar este problema las partículas deben estar aglomeradas para obtener un aglomerado de aproximadamente 30-100 micras de diámetro. Este se puede conseguir mediante la técnica de *spray drying* (Shaw, et.al, 2000). La siguiente complicación que se debe abordar proviene de la necesidad de mantener una estructura nanométrica en el recubrimiento, aspecto que no resulta trivial debido al posible engrosamiento de grano por las altas temperaturas a alcanzar o por su fusión. Existen tres mecanismos para poder retener una estructura nanométrica en el recubrimiento: evitar la fusión o el engrosamiento de grano, la inclusión de partículas nanométricas con elevada temperatura de fusión para que permanezcan sólida durante el proceso, o la formación de un recubrimiento de estructura nanométrica en el momento del impacto.

La diferencia de los recubrimientos obtenidos con los materiales micrométricos y los nanoestructurados radica en la homogeneidad de dichos recubrimientos formados.

Así, para procesos de proyección llevados a cabo a “bajas temperaturas” apenas se produce la fusión de las partículas pero sí un engrosamiento de grano. Para temperaturas en las que se produce la fusión parcial de los aglomerados y una estructura mixta de partículas micro y nanométricas, los recubrimientos obtenidos son los que mejores propiedades presentan.

En la siguiente figura se muestra una estructura “dúplex” del recubrimiento.

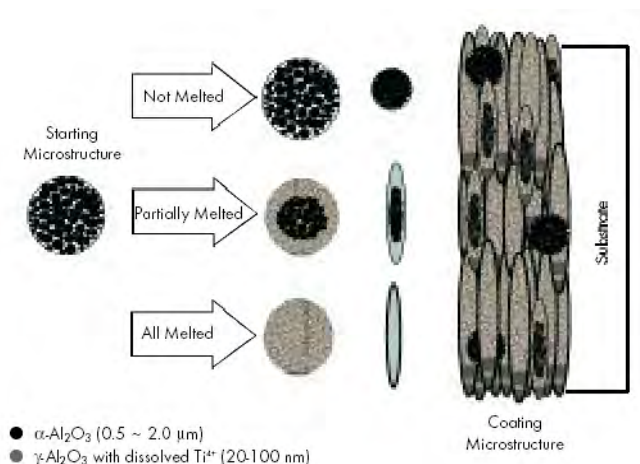


Figura 2.47. Estructura dúplex con estructura micro y nanométrica, fuente: (Cervara González, 2011)

2.4.4.2. Propiedades de los recubrimientos

Los recubrimientos nanoestructurados presentan mejores valores de adhesión al sustrato y la tenacidad o resistencia al impacto que los obtenidos con material micrométrico.

La adherencia de estos recubrimientos, medida mediante ensayos de tracción, resulta ser casi el doble que los datos obtenidos con un recubrimiento convencional.

En la siguiente figura se muestra la diferencia de tenacidad de un recubrimiento nanométrico y otro micrométrico. Ambas probetas fueron forzadas contra una bola de acero hasta producir una determinada deformación.

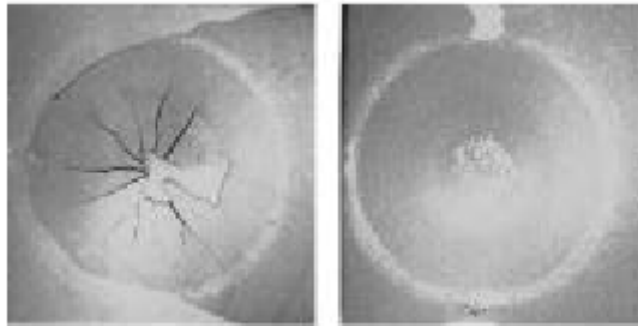


Figura 2.47. Aspecto del impacto sobre un recubrimiento convencional y nanométrico, fuente: (Kear et.al, 2000)

En la imagen de la izquierda (micrométrico) se pueden observar las típicas grietas y desprendimiento del material, mientras que el recubrimiento de la derecha (nanométrico) permanece sin grietas aparentes. Esta tenacidad se traduce también en una mayor resistencia a desgaste (Kear et.al, 2000). Otro beneficio de la mayor tenacidad es su mayor facilidad para ser pulidos, ya que muchos recubrimientos, especialmente los cerámicos, deben ser desbastados y pulidos después de la proyección térmica. Los recubrimientos micrométricos requieren la mitad de tiempo de pulido, por lo que ocasionalmente los recubrimientos nanométricos pueden ser más económicos.

El comportamiento diferencial de estos recubrimientos puede ser entendido más fácilmente al analizar la forma en que se produce la propagación de grietas en estos materiales. En los recubrimientos micrométricos estas grietas siguen los bordes de los splats, mientras que en los recubrimientos nanométricos las grietas no siguen la dirección de los bordes, sino que se propagan a través del material hasta que encuentran una región de granos de mayor tamaño cuyo origen son las partículas

parcialmente fundidas durante la proyección. En la siguiente figura se muestran las grietas de un recubrimiento micrométrico y nanoestructurado.

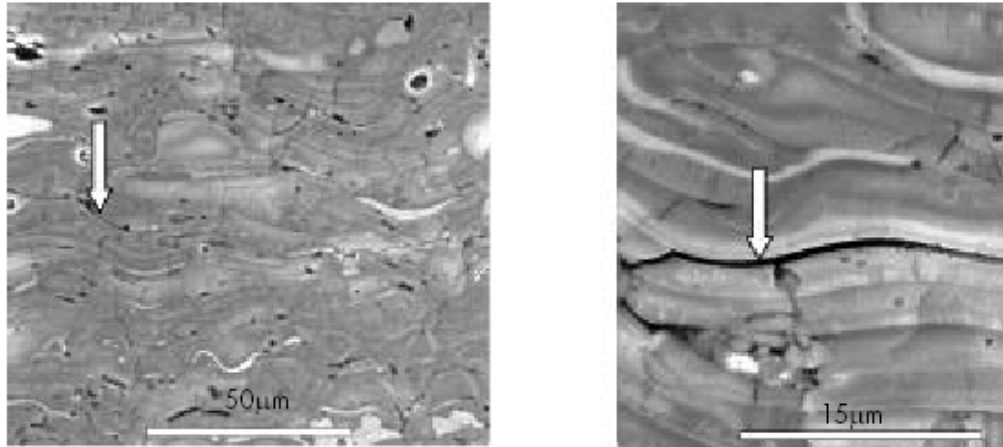


Figura 2.48. Micrografía SEM de grieta en recubrimiento micrométrico y nanométrico, fuente: (Kear et.al, 2000)

Cualquier deformación a la que se exponga a un recubrimiento nanoestructurado puede generar microgrietas en la dirección perpendicular a la misma, ofreciendo mayor resistencia para propagarse o coalescer con otras. Esto da como resultado un material mucho más deformable que los recubrimientos convencionales.

Con respecto al comportamiento frente a oxidación a alta temperatura también existe un mejor comportamiento de los recubrimientos nanométricos frente a los micrométricos. El grano fino favorece la difusión a través de los bordes de grano, lo que para materiales de la familia NiCrAlY por ejemplo, induce la formación de una capa continua de α -alúmina en la zona exterior del recubrimiento, reduciendo la velocidad de oxidación del mismo. Los materiales micrométricos forman capas discontinuas de este mismo óxido, lo que favorece la aparición de protusiones de óxidos tales como NiO y espinelas del tipo $\text{Ni}(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$. Estas espinelas presentan numerosas imperfecciones cristalinas, incrementan el volumen del óxido formado y reduce la vida útil del recubrimiento por la aparición de grietas y desprendimiento del material base (Jia & Fischer, 1997; Pawlowski, 2008).

2.5. Proyección térmica

2.5.1. Introducción

2.5.1.1. Definición

Un recubrimiento puede ser definido como “una región superficial de un material con propiedades diferentes a las del material base” (Vázquez Vaamonde y Damborenea, 2001). Con el empleo de recubrimientos se pretende: reemplazar, modificar y/o lubricar superficies.

Las tres principales áreas en las que los recubrimientos han avanzado son:

- El desgaste.
- La disminución de fricción.
- Las barreras térmicas.

El uso del recubrimiento permite que el material base pueda ser optimizado para objetivos más extremos (mecánicos), mientras que la superficie aportada debe ser optimizada para la resistencia al desgaste y al comportamiento térmico.

Una vez determinado el tipo de recubrimiento deseado, según los requerimientos finales, hay que decidir la técnica a emplear para la obtención del mismo. Los métodos de obtención de recubrimientos más comunes son:

- CVD (Chemical Vapour Deposition- Deposición química en fase vapor).
- PVD (Physical Vapour Deposition-Deposición física en fase vapor).
- TS (Thermal Spraying-Proyección térmica).

En la experimentación se hace uso de la proyección térmica. Esta técnica es una de las más versátiles para la aplicación de diferentes recubrimientos, y es excelente para conseguir recubrimientos protectores contra la oxidación y corrosión, desgaste, ... (Khanna, 2002).

Se entiende como proyección térmica el conjunto de procesos en los que se produce la aportación de materiales proyectados en forma de partículas, en estado fundido, semi fundido o sólido, sobre un sustrato, previamente preparado, en el que se sintetizan y solidifican (Bunshah, 2001). Bien sean de naturaleza metálica o no.

El material a proyectar, que se puede encantar en forma de polvo o varilla, es fundido mediante la energía que aporta la combustión de gases, el arco eléctrico voltaico o por la recombinación de gases plasmágenos, según el procedimiento empleado, siendo proyectado sobre el material a recubrir. Las partículas resultantes son calentadas, aceleradas y propulsadas a través de gas a presión hacia una superficie previamente preparada. Tras el impacto, se adhiere a la forma de la superficie, la acumulación superpuesta de posteriores partículas causan un aumento de espesor formando una lámina, según se muestra en la siguiente figura.

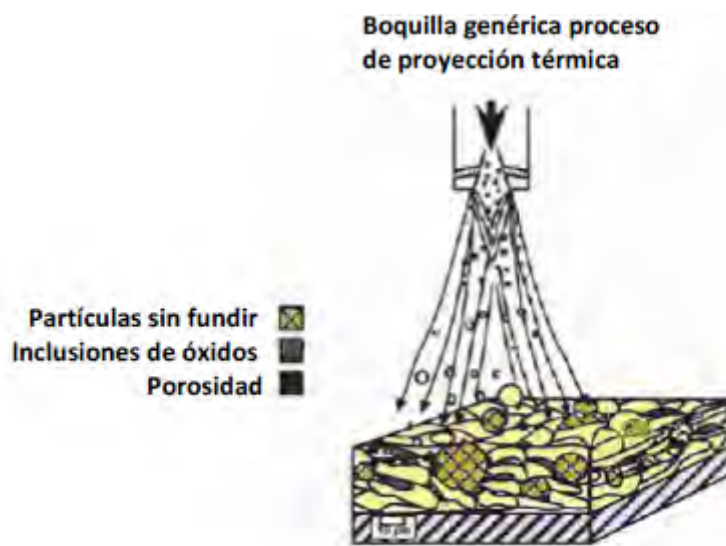


Figura 2.49. Esquema del proceso de proyección térmica, fuente: (Davis & Associates, 2004)

Existen varias definiciones sobre proyección térmica. Según Schütze (1997), es un conjunto de procesos en los que se produce la deposición de partículas, en estado fundido, semifundido o sólido, sobre un sustrato en el que se sinterizan y solidifican. Según Lai (1990), la define como un proceso donde un material en estado sólido es calentado e impulsado en esta forma contra una superficie.

Las ventajas más importantes de la proyección térmica son las siguientes:

- La extremadamente amplia variedad de materiales que pueden ser utilizados para producir recubrimientos.
- Gran capacidad térmica para aplicar materiales cuyos puntos de fusión son muy elevados. Se puede aplicar sobre una pieza de cualquier geometría sin cambiar sus propiedades y sin producir distorsión térmica en la misma.

- Capacidad de recubrir un material desgastado o dañado sin cambiar las propiedades de sus componentes o dimensiones.

2.5.1.2. Antecedentes históricos

Los primeros registros de proyección térmica aparecen en Suiza sobre 1882 a 1889. La describen como un proceso basado en un soplete oxiacetilénico alimentado con plomo y alambres de estaño. Las antorchas del soplete fueron adaptadas para aceptar materiales en polvo que eran conducidos hasta la llama donde se calentaban mientras que eran aceleradas hasta un sustrato. El proceso de proyección térmica por arco eléctrico fue patentado por Schopp sobre 1908, con lo que pudo proyectar más tipos de metales.

Sin embargo, la expansión más importante de esta tecnología se produjo sobre los años 50, cuando la proyección en polvo y la proyección por plasma se desarrollaron y se introdujeron. Desde ese momento los procesos han ido mejorando, sin modificar los fundamentos básicos de funcionamiento.

Las llamas de los dispositivos de combustión se han desarrollado para generar chorros de mayor velocidad y ser alimentadas por polvos de manera más directa. Los materiales utilizados como materias primas también han mejorado significativamente adaptadas para cada aplicación.

En la siguiente figura se muestra a modo de resumen la evolución del proceso de proyección térmica.

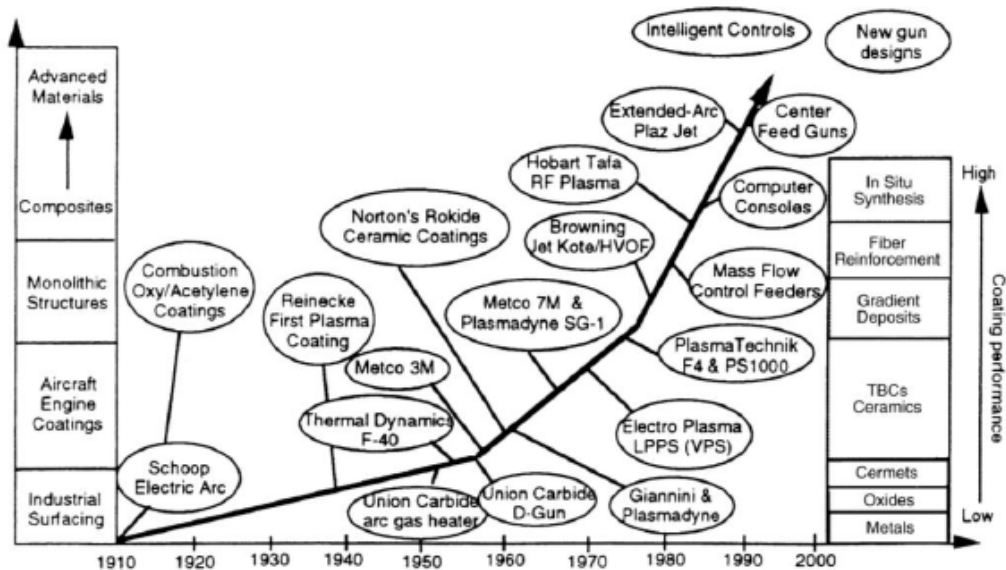


Figura 2.50. Avances en proyección térmica, equipamiento, procesos y materiales, fuente: (Davis & Associates, 2004).

Una de las ventajas del proceso de proyección térmica por plasma fue que permitió alcanzar una temperatura de proceso muy superior al resto de procesos de proyección térmica por combustión. También la independencia de la alimentación de material desde la fuente de calor, en comparación con los cables conductores de corriente eléctrica del proceso de proyección por arco de alambre.

Las técnicas actuales más utilizadas son la de plasma atmosférico (APS) y oxifuel de alta velocidad (HVOF), que poco a poco son mejoradas haciendo procesos de proyección más repetitivos, más sencillos de utilizar y más económicos (Cotell et al., 1994; Meetham & Voorde, 2000).

2.5.1.3. Descripción del proceso

Cualquier material que no se descomponga, volatilice, sublime o se disocie con el calor, de forma general, puede ser proyectado térmicamente. Por tanto, un gran grupo de materiales metálicos y no metálicos pueden ser depositados mediante este proceso, en el cual las partículas fundidas o semifundidas se aplican en una superficie, provocando el impacto sobre la misma. Estos recubrimientos presentan características diferentes respecto a los materiales obtenidos mediante otras técnicas de fabricación (Pawlowski, 2008).

2.5.1.3.1. Deposición de las partículas

Con la proyección térmica las partículas son calentadas y proyectadas a alta velocidad hacia una superficie a cubrir. En función de la temperatura de fusión de las partículas, en el momento del impacto, pueden estar en estado fundido, semifundidas o sólidas (con un cierto grado de plastificación). La optimización del proceso se consigue trabajando sobre parámetros de proyección como temperatura de llama, temperatura de fusión de las partículas, distancia de proyección, alimentación de polvo, temperatura de impacto, etc. Controlando estos parámetros se asegura que la mayor cantidad de partículas estén fundidas y tengan la máxima velocidad posible (Bürgel, 1986; Raessi y Mostaghimi, 2005).

La característica común de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica es su estructura lamelar o lenticular, generados por la rápida solidificación de pequeños glóbulos que han sido chafados al impactar a alta velocidad contra una superficie fría (splats) (Ghafouri-Azar et al., 2006).

En la siguiente figura se muestra un esquema de la formación de un splat a partir de su forma globular:

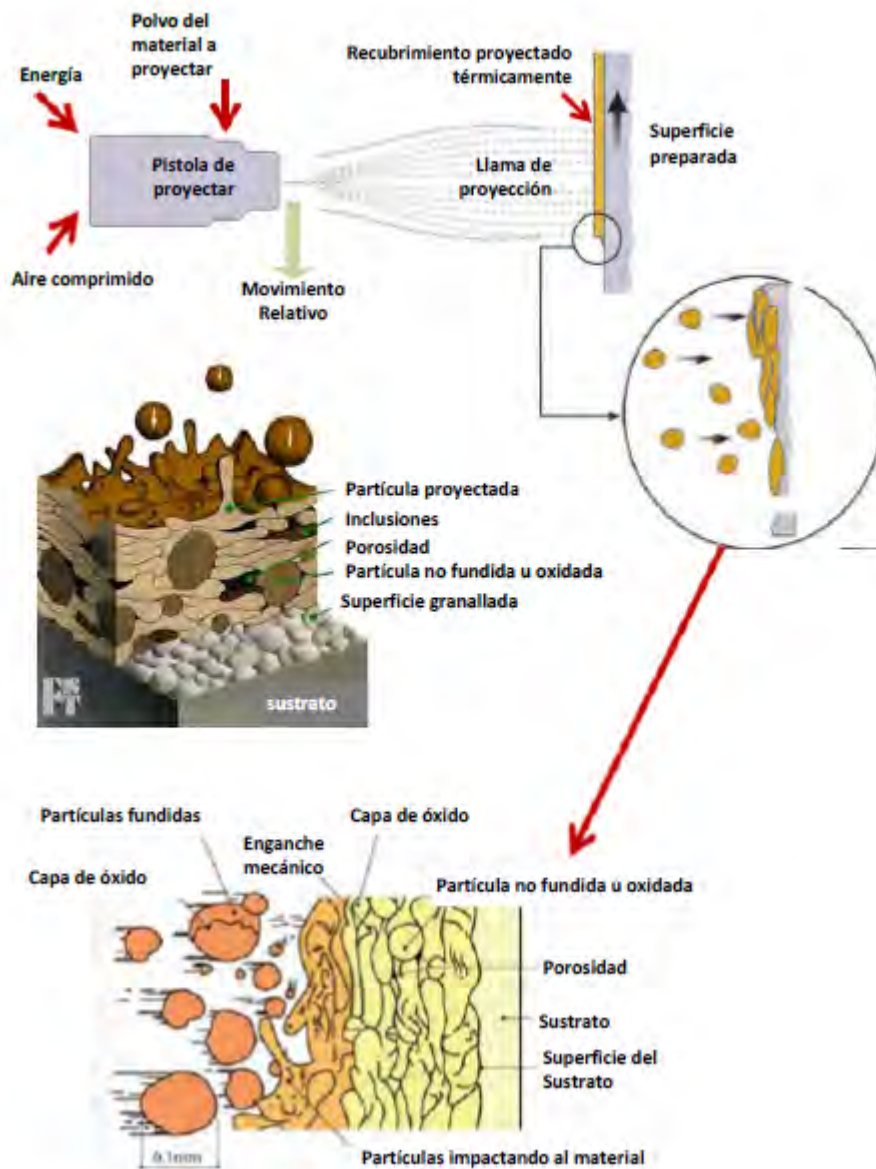


Figura 2.51. Proceso de proyección térmica, fuente: (Sulzer Metco, Osaka Fuji Corporation Flame & Spray Technologies).

En un primer momento la partícula es fundida y proyectada desde la pistola en forma de gota. En el momento del impacto sobre el sustrato, se crea una onda de depresión, tanto en la propia partícula como en el sustrato, y en función de los parámetros del proceso, las partículas pueden adquirir una u otra morfología. Cuando las partículas proyectadas tienen una forma aplastada, revelan que el proceso ha sido a temperatura y velocidad moderada, mientras que si presentan en forma de flor, la temperatura y la velocidad han sido elevadas. Este comportamiento de las partículas en el impacto y solidificación ha sido estudiado por varios autores.

De la observación de la forma y estructura de los splats se puede obtener información sobre los parámetros de proyección utilizados.

La siguiente figura muestra de forma esquemática la formación de un splat a partir de su forma globular.

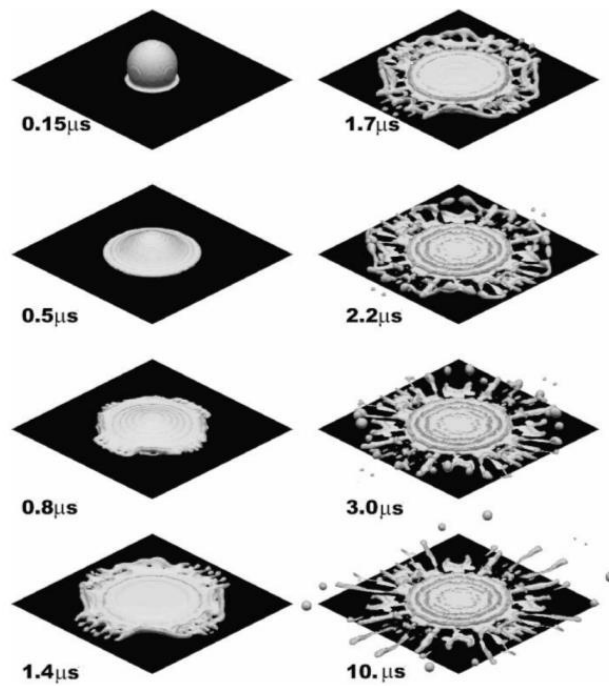


Figura 2.52. Simulación de la formación de un splat, fuente: (Pasandideh-Fard et al., 2002).

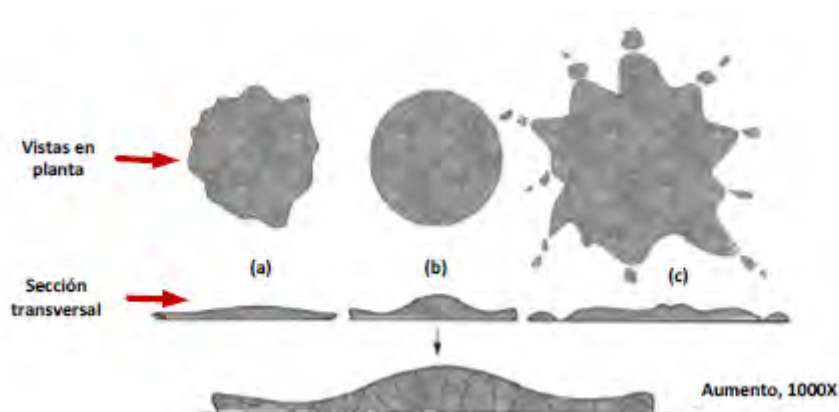


Figura 2.53. Impacto de los splats sobre un sustrato durante la formación de un recubrimiento, fuente: (Bellés Segarra, 2016).

2.5.1.3.2. Formación del recubrimiento

Un recubrimiento es el resultado de la suma de numerosas partículas que impactan contra el sustrato. Estas pueden estar en el momento del impacto en estado sólido o líquido. Las partículas sólidas pueden rebotar, o bien quedar debidamente ancladas al recubrimiento, por lo que se reduce su resistencia, así que es necesario optimizar los parámetros de proyección para evitar estos problemas.

Generalmente en estos procesos se realizan varias pasadas a lo largo de la pieza a recubrir (capas del orden de 5-15 lamelas de espesor); la primera capa depositada será sometida a un proceso de oxidación (debido a las altas temperaturas desarrolladas) y un posterior enfriamiento rápido. En la segunda pasada, la temperatura de la primera capa (parcialmente solidificada) enfría a la segunda por diferencia de temperatura, y así sucesivamente hasta formar el recubrimiento que generalmente consta de entre 4 y 200 pasadas. Al dejar enfriar a temperatura ambiente, se pueden generar tensiones térmicas que deriven en la formación de grietas en el recubrimiento, incluso su desprendimiento del sustrato (Bürgel, 1986; Mostaghimi et al., 2003).

La estructura de los recubrimientos puede ser de tipo columnar o de tipo lamelar. La estructura lamelar se presenta cuando existe una lenta evacuación del calor generado entre la partícula y el material adyacente, provocada por la oxidación del sustrato y la rugosidad del mismo.

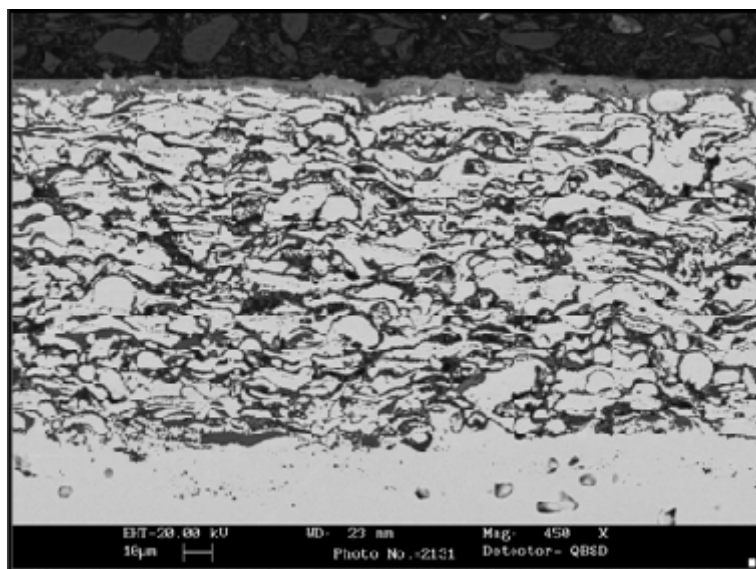


Figura 2.54. Micrografía SEM de recubrimiento por proyección térmica tipo lamelar

2.5.1.4. Adherencia al sustrato

La adherencia entre el recubrimiento y el sustrato es de tipo mecánico, aunque existe alguna controversia sobre la posible difusión entre ambos.

Los mecanismos que afectan a la adherencia más importante son los siguientes:

- Limpieza superficial del sustrato.
- Superficie total de exposición.
- Topografía y perfil superficial.
- Temperatura del proceso y del sustrato.
- Tiempo (velocidad de reacción, tiempo de enfriamiento, etc.).
- Velocidad de proyección (energía cinética).
- Espesor del recubrimiento.
- Distancia de proyección.
- Propiedades físicas y químicas.
- Posibles reacciones físicas y químicas.

Es fundamental preparar el sustrato para generar una superficie más activa desde el punto de vista físico-químico, necesaria para un buen anclaje del recubrimiento, esta preparación consta de la limpieza y granallado.

Un incremento en la energía térmica y cinética multiplica las posibilidades de un anclaje metalúrgico (temperatura, velocidad, entalpía, masa, densidad, calor específico, etc.). Molibdeno, tungsteno y los compuestos de aluminio proporcionan en la aleación recubrimientos autoadherentes. Estos materiales tienen una alta resistencia de anclaje y pueden recubrir incluso sustratos pulidos (Y.-Y. Wang et al., 2006).

Se puede aumentar la actividad para un anclaje por difusión si se precalienta el sustrato, pero por contra, empeora el comportamiento frente a oxidación, lo que puede generar la creación de óxidos que dificulten la adherencia (Salimijazi et al., 2007).

Procesos con alta energía cinética como oxifuel de alta velocidad (HVOF) generan recubrimientos de alta resistencia por la gran energía liberada en el momento del impacto.

Es sabido que el enfriamiento y solidificación de la mayor parte de materiales está acompañada de fenómenos de contracción térmica. Este efecto genera tensiones de tracción en las partículas y tensiones de compresión en la superficie del sustrato. Las tensiones aumentan cuanto mayor es el espesor del recubrimiento. Existe un límite en el espesor del recubrimiento en el que las tensiones originadas superan la resistencia de anclaje, por tanto los recubrimientos finos son más duraderos que los gruesos.

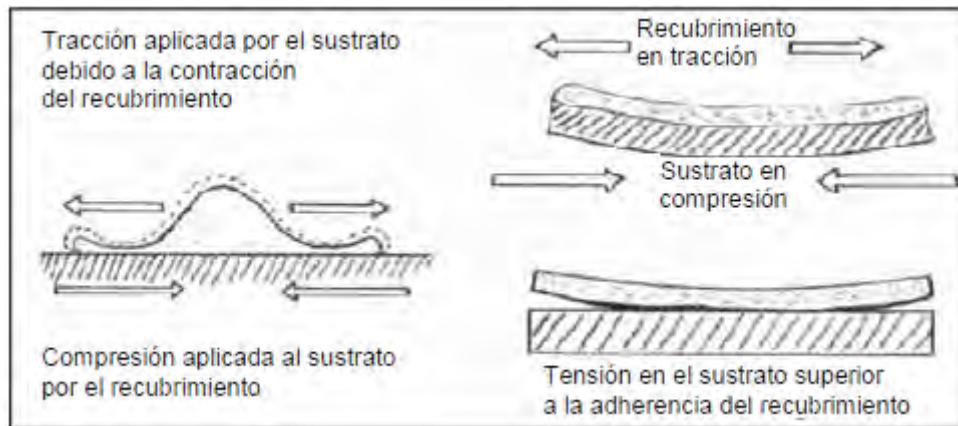


Figura 2.55. Tensiones inducidas en los recubrimientos proyectados térmicamente fuente: (England, 2011).

La técnica de proyección y la microestructura del recubrimiento tienen gran influencia sobre la magnitud de tensiones en la interfase. Así, los recubrimientos de alta densidad se ven sometidos a mayor tensión que los porosos. Por ejemplo, recubrimientos obtenidos por procesos de combustión tienen mayores limitaciones de espesor que los obtenidos por plasma.

2.5.1.5. Propiedades de los recubrimientos

En la siguiente tabla se comparan recubrimientos obtenidos por proyección térmica, con los materiales equivalentes, obtenidos por colada o moldeo.

Tabla 2.5. Comparación de las características de los recubrimientos por proyección térmica, fuente: (Cervara González, 2011)

Propiedad	Recubrimiento	Colada/Moldeo
Resistencia	Baja (5-30%)	100%
Ductilidad	Muy baja (1-10%)	100%
Resistencia a impacto	Baja	Alta
Porosidad	Si	En algunas coladas
Dureza	Ligeramente superior	-
Resistencia al desgaste	Alta	Baja
Resistencia a corrosión	Baja	Alta
Mecanizado	Pobre	Bueno

Se observa unas malas propiedades para los recubrimientos ya que no tiene en consideración el sustrato utilizado. Los recubrimientos sólo se utilizan para obtener unas determinadas propiedades superficiales como resistencia a corrosión, al desgaste, etc. Al requerir poca cantidad de material de recubrimiento, se pueden utilizar de forma económica sistemas de mayor complejidad.

2.5.2. Clasificación de los procesos

La proyección térmica comprende un grupo de procesos cuya clasificación más general puede realizarse en función de la fuente de energía utilizada para calentar las partículas y del aporte cinético.

Los diferentes procesos de proyección térmica se agrupan en tres categorías:

1. De combustión.
2. De arco de plasma.
3. De arco eléctrico.

Los procesos de combustión incluyen la proyección oxifuel, detonación y oxifuel de alta velocidad. Mientras que los procesos eléctricos se subdividen en proyección por plasma y por arco eléctrico.

Para la selección del método de proyección térmica más adecuado se debe considerar:

- El material de recubrimiento.
- Requisitos de aplicación del revestimiento.
- Las variables económicas.
- El tamaño de la pieza a recubrir y su portabilidad.

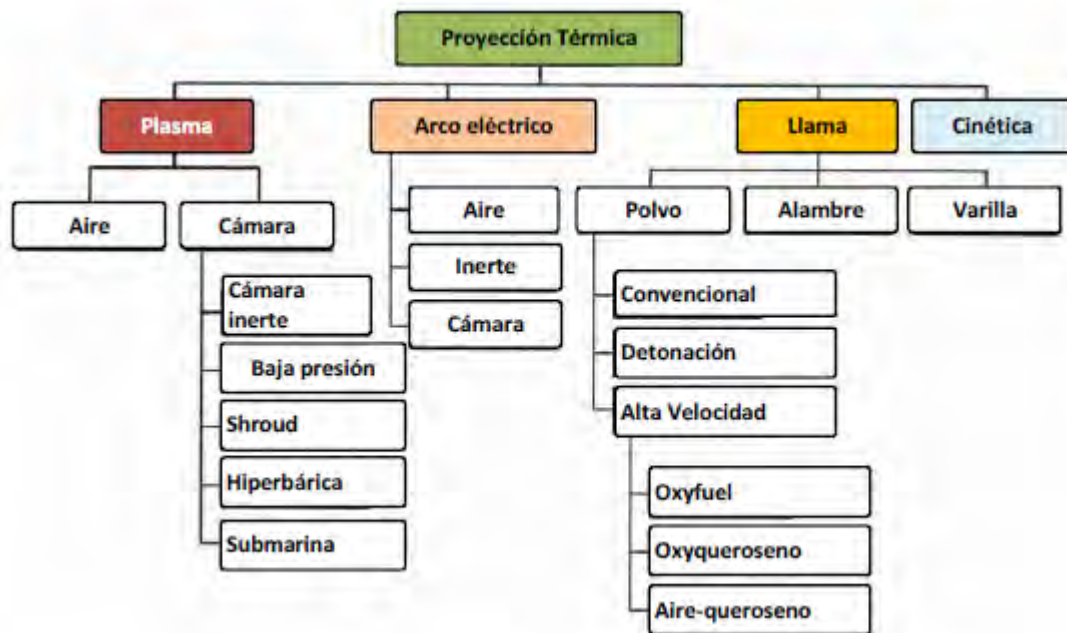


Figura 2.56. Diferentes técnicas de proyección térmica, fuente: (Bellés Segarra, 2016).

Cada uno de estos procesos abarca muchos más grupos, y cada uno tiene su rango característico de temperatura, entalpía y velocidad, proporcionando recubrimientos con características únicas, como resistencia del recubrimiento, porosidad, inclusiones (normalmente de óxidos) y dureza.

2.5.3. Técnicas de proyección térmica

Como ya se ha comentado con anterioridad, la diferencia principal entre las distintas técnicas de proyección térmica radica en la fuente de calor utilizada. La proyección por llama (FS) utiliza una llama de oxígeno y acetileno, generando una temperatura de 2500-3000°C. La proyección por arco alcanza temperaturas del orden de 3500-4000°C, mientras que la proyección por plasma (PS) puede obtener temperaturas de más de 20000°C. A mayor temperatura, mayor calidad del recubrimiento, al mejorar su homogeneidad.

El segundo parámetro a considerar es la velocidad a la que las partículas son proyectadas contra el sustrato. En la proyección por llama y la proyección por arco se utiliza aire comprimido, mientras que otras técnicas utilizan otros métodos a desarrollar a continuación.

En la siguiente tabla se realiza una comparativa de características de los procesos de proyección térmica más utilizados.

Tabla 2.6. Resumen de las características de las técnicas de proyección térmica, fuente: (Cervera González, 2011).

Técnica	Características de las técnicas de proyección térmica.							
	Temperatura del gas.	Velocidad partículas	Adhesión	Contenido en óxidos.	Porosidad	Velocidad proyección	Coste relativo	Espesor del recubrimiento
	°C	m/s	MPa	%	%	kg/h	Bajo=1	mm
Llama	3000	200	8	10-15	10-15	2-6	1	0.1-15
Arco eléctrico	NA	150	12	10-20	10	12	2	0.1-50
HVOF	3000	800	>70	1-5	1-2	2-4	3	0.1-2
Detonación	4000	800	>70	1-5	1-2	0.5	NA	0.05-0.3
Plasma al aire	12000	200-400	4-70	1-3	1-5	4-9	4	0.1-1
Plasma al vacío	12000	400-600	>70		<0.5	4-9	5	0.1-1

2.5.3.1. Calentamiento eléctrico

2.5.3.1.1. Proyección térmica por plasma

2.5.3.1.1.a. Proyección térmica por plasma atmosférico (APS)

El proceso de proyección por plasma convencional se conoce comúnmente como proyección por plasma atmosférico (APS) o de aire. Las temperaturas de este proceso están en el rango de 6000 a 15000°C, muy por encima del punto de fusión de cualquier material conocido.

Para generar plasma, un gas inerte como el argón o una mezcla argón-hidrógeno es sobrecalentado por un arco de corriente continua. La materia prima en polvo se introduce a través del gas inerte para calentarse y se acelera hacia el sustrato a través del chorro de plasma. Se debe trabajar sobre los parámetros de refrigeración y velocidad de proyección para que la temperatura de sustrato se encuentre entre 95-205°C. Las pistolas de proyección de plasma operan en el intervalo de 20-200 kw (Thorpe, 1993).

El polvo utilizado para la proyección térmica con plasma se funde dentro o fuera de la pistola de inyección en un rayo de plasma, y se proyecta sobre la superficie de la

pieza. El plasma es producido con un arco voltaico, que está concentrado a través de argón, helio, nitrógeno, hidrógeno o en una mezcla de estos gases. Los gases son disociados e ionizados en este proceso, alcanzando enormes velocidades de salida, y durante su recombinación ceden su energía térmica a las partículas del material de recubrimiento.

El arco eléctrico se mantiene dentro de la pistola, entre un electrodo (cátodo) dispuesto concéntricamente y la boquilla de inyección, la cual está refrigerada con agua, que representa el ánodo. Este proceso se realiza bajo atmósfera normal, en una corriente de gas protector, es decir, bajo atmósfera inerte, bajo vacío o bajo agua. En la boquilla existe un accesorio capaz de producir un plasma de alta velocidad.

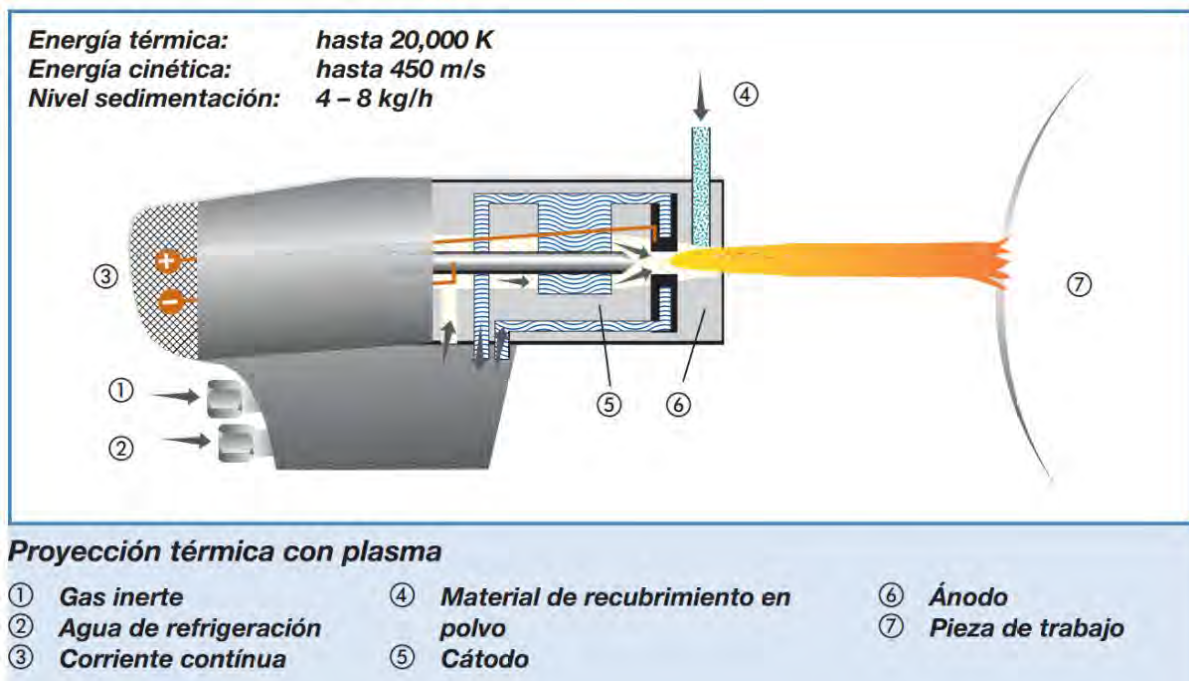


Figura 2.57. Esquema del proceso de proyección térmica por plasma, fuente: (Abello Linde, 2012).

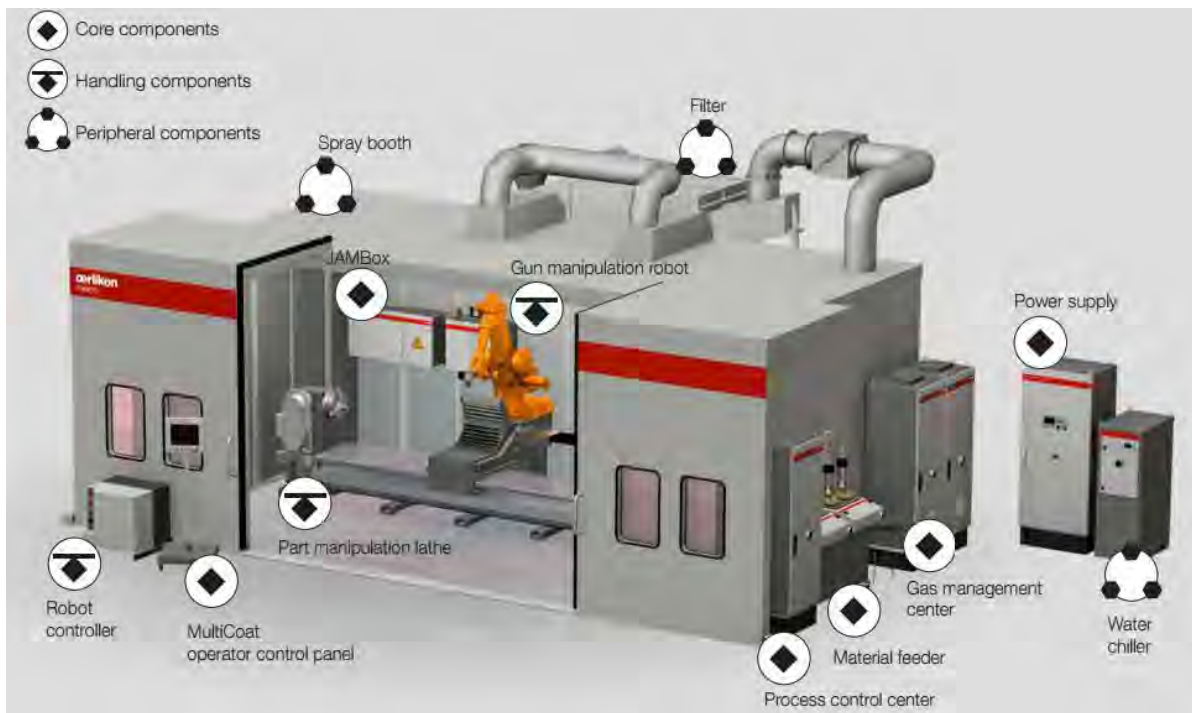


Figura 2.58. Equipamiento de proyección térmica por plasma totalmente automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

2.5.3.1.1.b. Proyección térmica por plasma en vacío

La proyección térmica por plasma en vacío es una variante del proceso anterior. La diferencia radica que cuando se realiza la proyección en ambientes inertes, se realiza en cámaras de vacío (habitualmente introduciendo gases protectores a baja presión 50 mbar) (Mauer, Vaßen, y Stöver, 2007). Esta técnica se conoce con el nombre de proyección por plasma en vacío (VPS) y está considerada como la más avanzada y de mayor calidad en los recubrimientos, ya que inhibe la oxidación de materiales muy sensibles, mejorando la adhesión al sustrato y aumentando la densidad del recubrimiento.

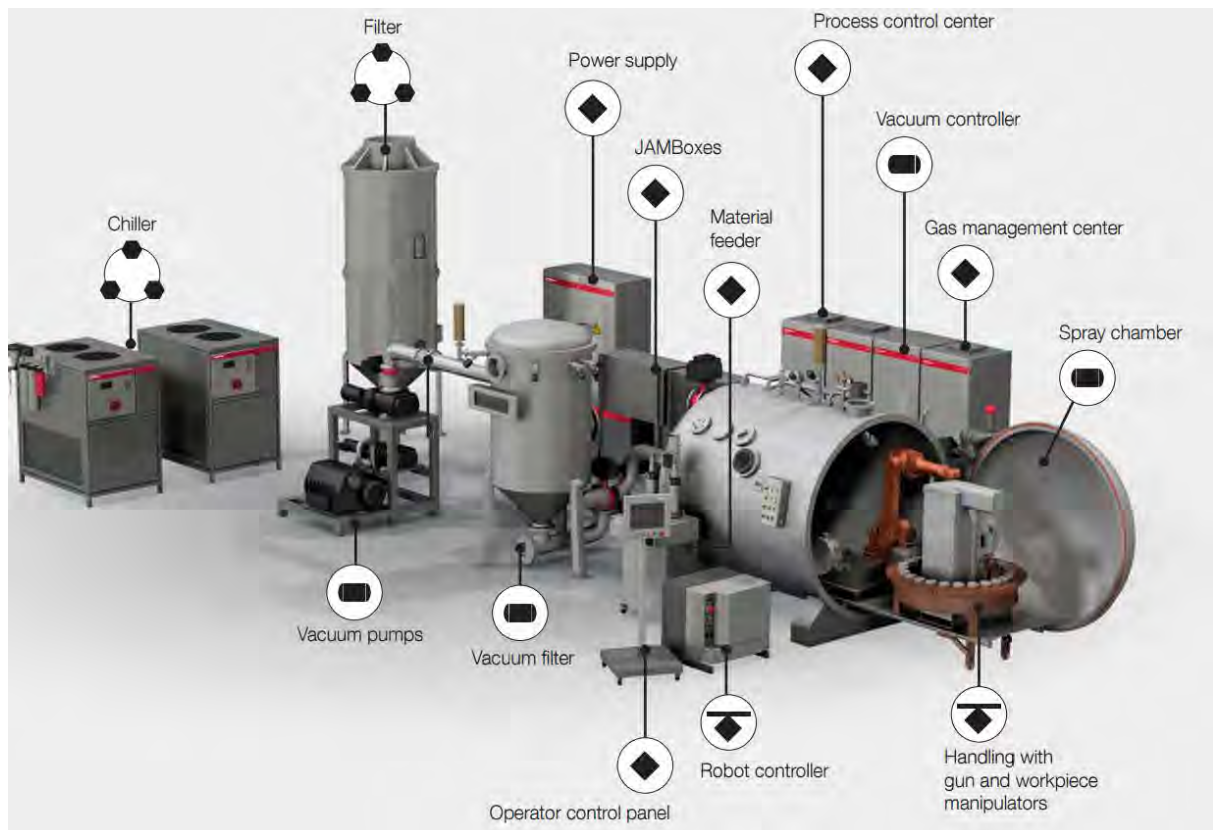


Figura 2.59. Equipamiento de proyección térmica por plasma en vacío ChamPro-VPS System, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

2.5.3.1.2. Proyección térmica por arco eléctrico

En el proceso de proyección térmica por arco eléctrico se usan dos hilos como electrodos consumibles que se funden en un arco generado por una alta corriente continua y, con ayuda de un gas pulverizador (aire comprimido) son proyectados sobre la superficie de la pieza de trabajo. El proceso es eficiente, ya que toda la energía de entrada se utiliza para fundir el metal, pero la limitación del proceso es que sólo pueden aplicarse materiales eléctricamente conductores. Usando nitrógeno o argón como gas pulverizador, se puede evitar gran parte de la oxidación de los materiales base (Thorpe, 1993).

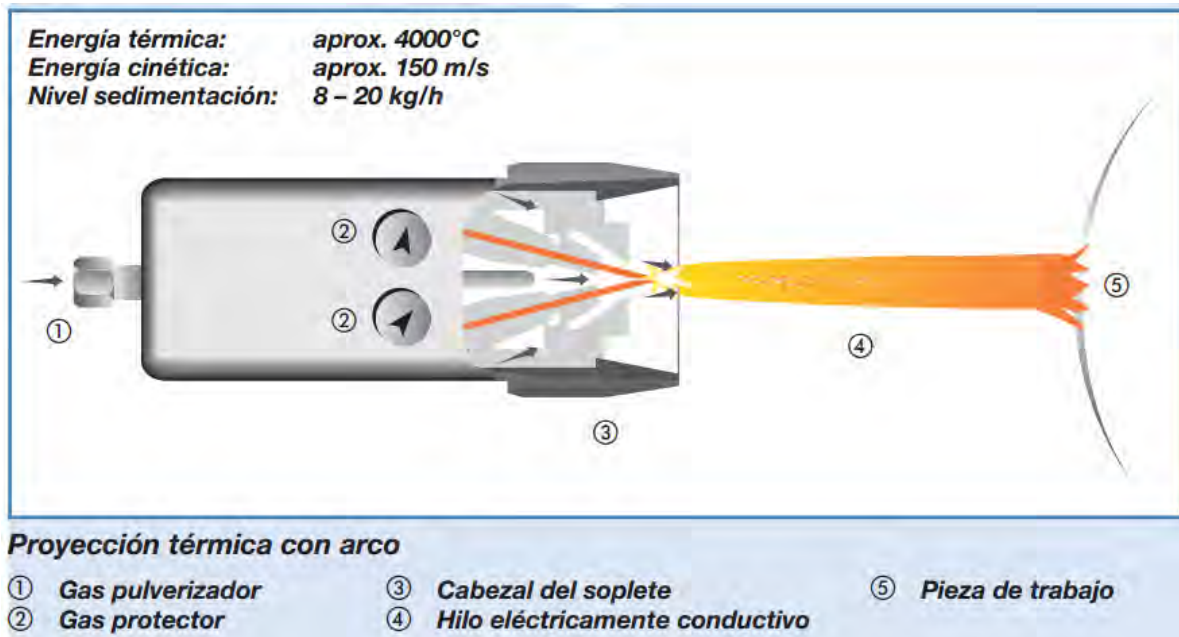


Figura 2.60. Esquema del proceso de proyección térmica por arco eléctrico, fuente: (Abello Linde, 2012).

Este proceso se aplica para recubrir grandes superficies de depósitos, protección contra la corrosión, etc.

En la siguiente figura se presenta el equipamiento de proyección térmica por arco eléctrico (a) manual, (b) de manejo semi-automático y (c) totalmente automatizado.

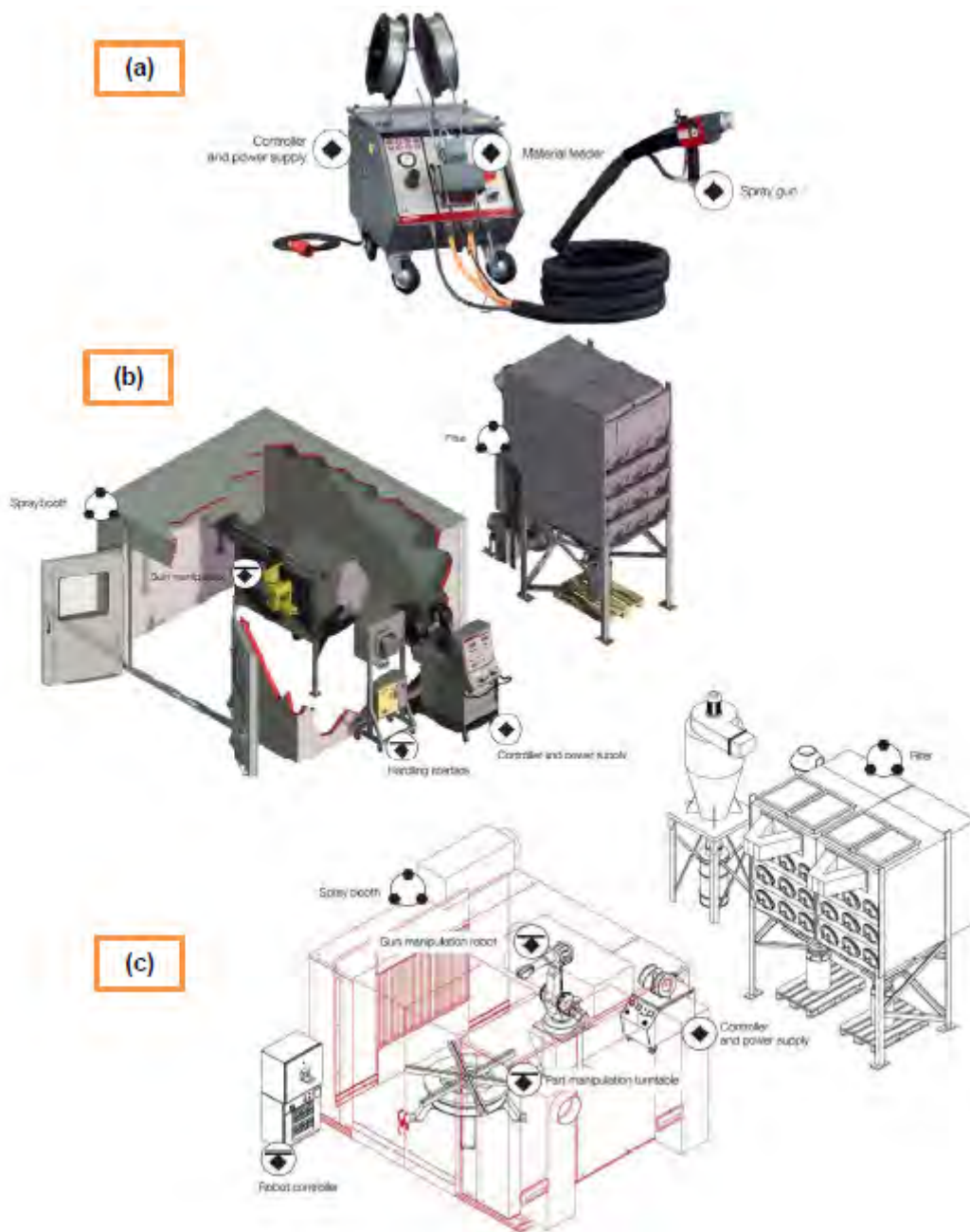


Figura 2.61. Equipamiento de proyección térmica por arco eléctrico (a) manual, (b) de manejo semi-automático y (c) totalmente automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

2.5.3.2. Calentamiento por combustión

2.5.3.2.1. Oxifuel de alta velocidad (HVOF)

Se trata de una variante de la proyección por llama oxifuel. Mediante esta técnica se produce una combustión continua de gas a grandes presiones en el interior de una cámara de combustión, en cuyo centro es aportado el material de recubrimiento en forma de polvo.

La alta presión de gas combustible y oxígeno, que se produce dentro de la cámara de combustión y de la tobera de expansión situada detrás, produce la necesaria gran velocidad de salida en el chorro de gas. De esta forma se aceleran las partículas a grandes velocidades, produciendo un recubrimiento muy denso con unas propiedades de adherencia excelentes. El oxígeno se utiliza para crear una combustión a temperaturas de 2500 a 3100 °C (Thorpe, 1993).

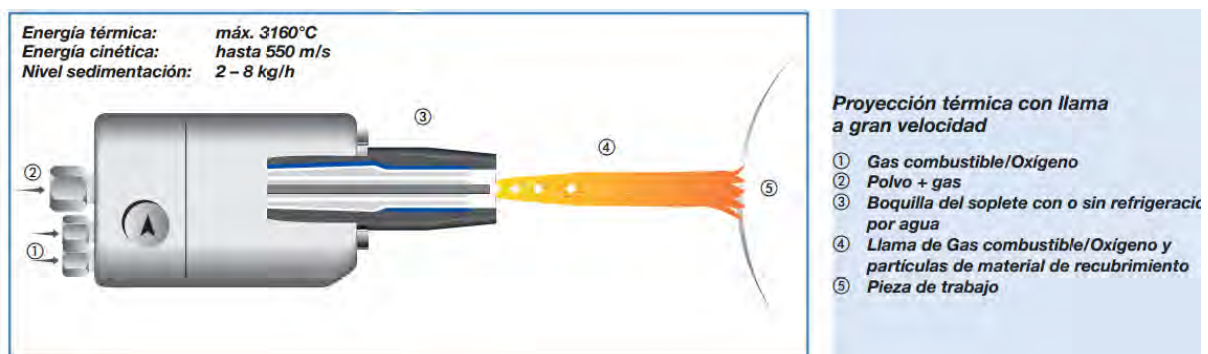


Figura 2.62. Esquema del proceso de proyección térmica de alta velocidad (HVOF), fuente: (Abello Linde, 2012)

Debido a la aportación a una temperatura específica, el material de recubrimiento no sufre grandes alteraciones metalúrgicas; por ejemplo es mínima la formación de carburos estructurales. Con este método se producen capas extremadamente finas y con gran precisión de tolerancia. Como gases combustibles pueden usarse propano, propileno, etileno, e hidrógeno.

Campos de aplicación de esta técnica son las superficies de deslizamiento de las planchas domésticas a vapor, rodillos para la industria fotográfica, piezas de maquinaria para las industrias química y petroquímica, por ejemplo bombas, válvulas correderas, válvulas de esfera, juntas mecánicas, etc. (Moskowitz y Trelewicz, 1997).

2.5.3.2. Proyección térmica por detonación (D-gun)

La proyección térmica por detonación de llama es un proceso de aplicación intermitente. El “cañón de detonación” consiste en un tubo de salida, en cuyo extremo final se encuentra la cámara de combustión. Dentro de ésta se hace detonar con una chispa la mezcla aportada de acetileno, oxígeno y material de recubrimiento en polvo.

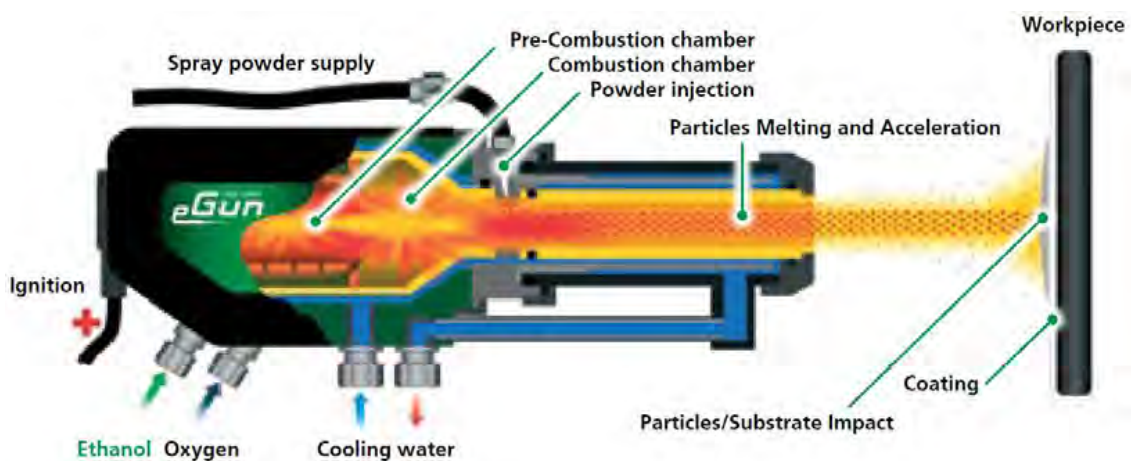
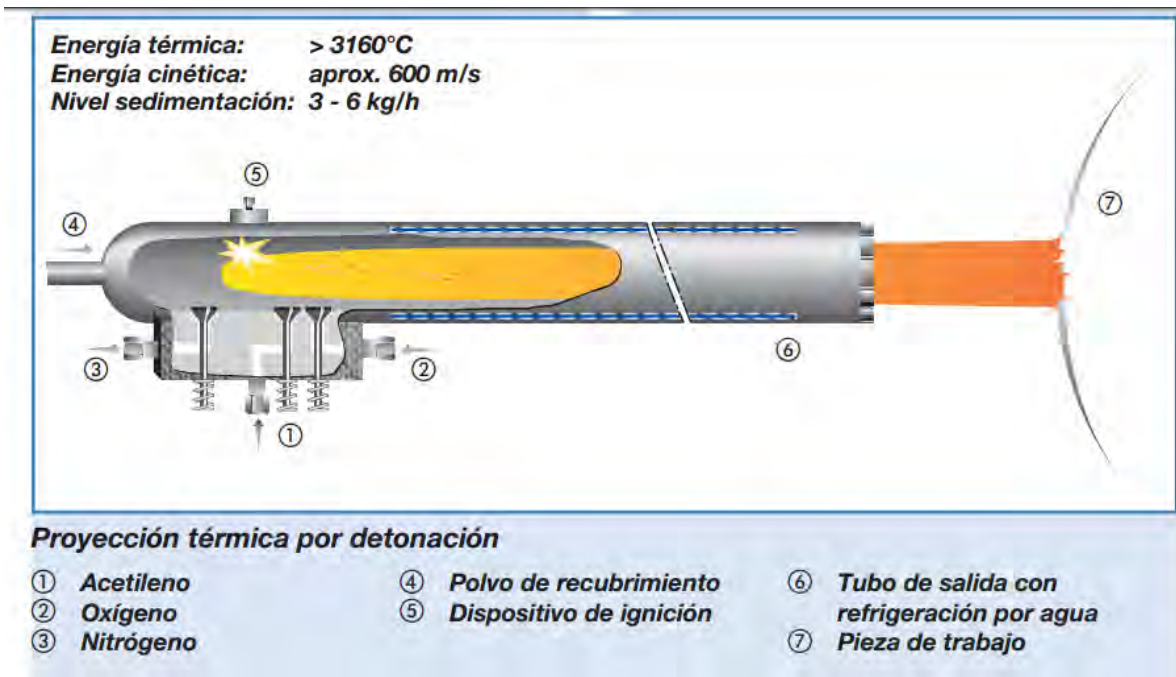


Figura 2.63 . Esquema del proceso de proyección térmica por detonación, fuente: (Abello Linde, 2012).

La onda de choque que se produce en el tubo acelera las partículas del material, las cuales se calientan en la parte frontal de la llama y son proyectadas a gran velocidad, en un chorro dirigido sobre la superficie preparada de la pieza. Después de cada detonación tiene lugar un barrido de limpieza de la cámara de combustión y del tubo, usando nitrógeno.

El excelente nivel de calidad de las capas de recubrimiento justifica, en muchos casos, el mayor coste de la instalación. Campos de aplicación típicos de esta técnica son: émbolos sumergidos de condensadores de gases o bombas, rotores de turbinas de vapor, condensadores de gases o turbinas de expansión, rodillos para máquinas de papel en el sector húmedo, rodillos de calandras, etc.

2.5.3.2.3. Proyección térmica oxifuel

2.5.3.2.3.a. Proyección por llama utilizando hilo o varilla

Para la proyección térmica con llama, usando hilo o varilla, se va fundiendo de forma continua el material de aportación en el centro de una llama de acetileno/oxígeno. Con la ayuda de un gas pulverizador, por ejemplo aire comprimido o nitrógeno, se separan del área de fusión diminutas partículas en forma de gotas, que son lanzadas sobre la superficie ya preparada de la pieza a tratar.

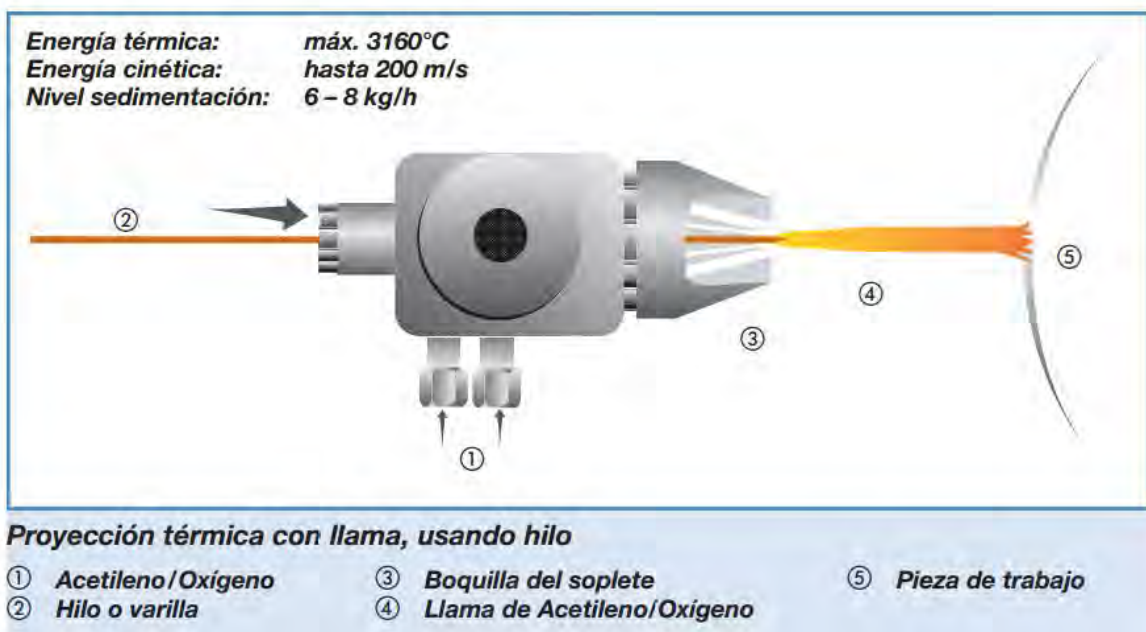


Figura 2.64. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando hilo, fuente: (Abello Linde, 2012).

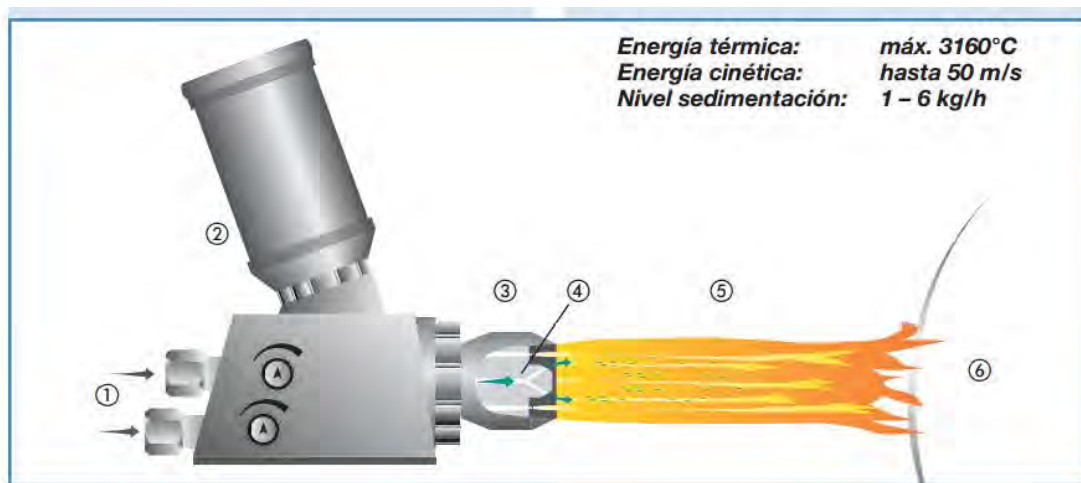
La proyección con llama, usando hilo, es un método muy extendido y que aporta un elevado nivel de calidad del recubrimiento. Las temperaturas del sustrato a menudo varían de 95 a 205 °C debido al exceso de energía requerida para la fusión.

En la mayoría de los procesos de proyección térmica, menos del 10% de la energía de entrada es realmente utilizada para fundir el material de materia prima (Thorpe, 1993).

En el sector de automoción se aplican así cada año varios centenares de toneladas de molibdeno en horquillas de cambio, anillos sincrónicos y segmentos.

2.5.3.2.3.b. Proyección por llama utilizando polvo

En este método, el material de aportación se encuentra en forma de polvo, el cual se funde en una llama de acetileno/oxígeno y con la ayuda de los gases de combustión en expansión, es proyectado sobre la superficie a tratar con una velocidad de partícula relativamente baja (<100 m/s) (Thorpe, 1993). Si fuera necesario, se puede usar también un gas adicional (aire, argón o nitrógeno) para proyectar las partículas calentadas de polvo.



Proyección térmica con llama, usando polvo

- ① Acetileno/Oxígeno
- ② Recipiente de polvo
- ③ Boquilla de soplete
- ④ Gas transportador + polvo
- ⑤ Llama de Acetileno/Oxígeno y partículas del material de recubrimiento
- ⑥ Pieza de trabajo

Figura 2.65. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando polvo, fuente: (Abello Linde, 2012).

La proyección térmica por llama y polvo ofrece un amplio abanico de posibilidades por la enorme variedad de materiales de aportación. Se puede distinguir entre polvos autofundentes y autoadherentes. Los polvos autofundentes suelen requerir además un tratamiento térmico adicional.

Esta “incrustación” se lleva a cabo en la mayoría de los casos, con sopletes de acetileno/oxígeno, los cuales son idóneos para ello. Con este proceso térmico se mejora considerablemente la adherencia del material de recubrimiento a la pieza base, proporcionando un recubrimiento hermético a gases y líquidos.

Los campos de aplicación pueden ser: casquillos protectores para ejes, asientos de rodamientos, serpentines de extrusión, etc.

Otra ventaja de este método de proyección es ser más económica, de más fácil manejo y adaptabilidad a los procesos de fabricación en series cortas o de recuperación de piezas desgastadas (Ahmad y Fox, 1999; Saura et al., 2008).

2.5.3.3. Proyección térmica Fría de Alta Velocidad (cold spray)

En los últimos 10 años, el proceso de proyección térmica en frío ha experimentado un gran aumento en su uso en diferentes patentes publicadas en innovación e implementación de nuevos procesos para varios sectores industriales (Goldbaum et al., 2015).

La proyección fría es una tecnología novedosa para la obtención de recubrimientos y recargues, que se incluye en el campo de la proyección térmica. Debido a que las temperaturas de trabajo son relativamente bajas (y como siempre por debajo de los puntos de fusión del material), es una técnica ideal para depositar materiales sensibles a la temperatura como materiales nanoestructurados, amorfos o reactivos al oxígeno.

Durante la proyección fría, las partículas de pequeño tamaño (5 - 50 μm) son aceleradas por un gas presurizado (nitrógeno o helio) calentado a temperaturas comprendidas entre los 300 y los 800 °C, hasta alcanzar velocidades supersónicas. El mecanismo de este proceso está basado en las propiedades que adquieren las partículas al proyectarlas a una determinada presión y temperatura. El estudio y control de estas variables permite la obtención de recubrimientos a partir de partículas en estado sólido. La diferencia básica entre las técnicas convencionales de proyección térmica y la denominada proyección fría radica que en las primeras el sistema necesita elevada energía térmica y cinética para formar el recubrimiento, en el caso de la proyección fría la energía cinética es mayoritaria en el proceso, tal como puede observarse en la siguiente figura:

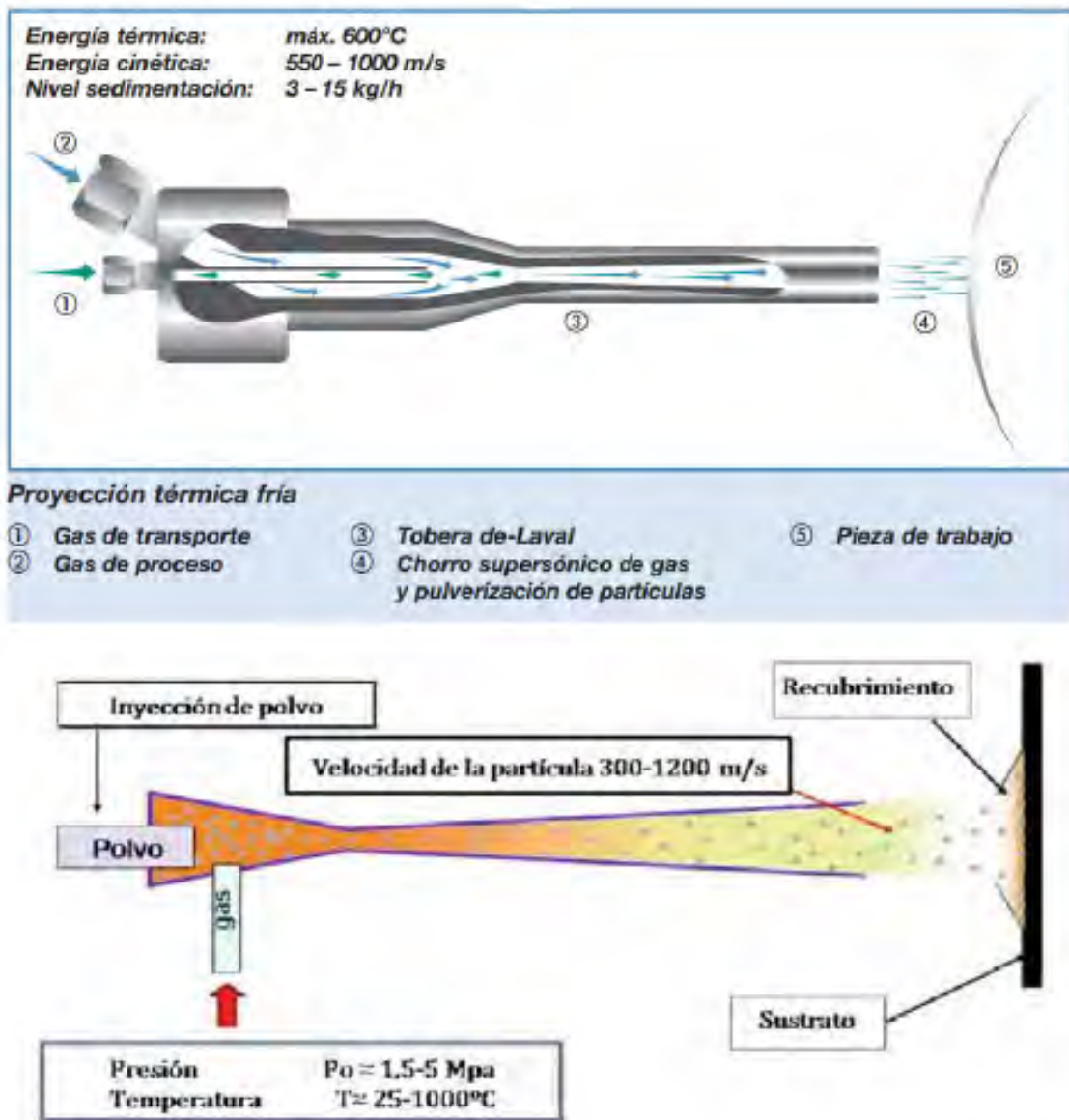


Figura 2.66. Esquema del sistema de proyección fría, fuente: (Villa et al., 2012), (Abello Linde, 2012).

Como en la proyección térmica fría de alta velocidad la energía térmica es reducida, se generan recubrimientos prácticamente libres de óxidos. Este proceso es conocido como CGDM (Cold Gas Dynamic Spray Method), llevado a cabo en las instalaciones representadas en la figura.



Figura 2.67. Equipamiento de proyección fría, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

El material a proyectar es acelerado a más de 1000 m/s, por medio de un gas que es calentado hasta 600 °C y sometido a la presión adecuada. El flujo de partículas puede concentrarse en una superficie desde 1,5 x 2,5 mm a 7 x 12 mm. La tasa de deposición varía de 3 a 15 kg/h.

Experiencias de laboratorio demuestran que los recubrimientos aplicados mediante esta técnica, son de alta densidad y que las partículas proyectadas quedan fuertemente unidas. En comparación con los procesos tradicionales que requieren el calentamiento de las partículas a proyectar a temperaturas cercanas a la de fusión, el CGDM solo precisa calentar las partículas unos pocos cientos de grados, lo que reduce drásticamente la oxidación de las partículas y en consecuencia el contenido en óxidos del recubrimiento. El recubrimiento no experimenta cambios asociados al bajo calentamiento sufrido.

La reducción en los costes (materia prima, gases...), la disminución de los tratamientos superficiales (pre-proyección como post-proyección), el aumento de la vida útil de las piezas en servicio, la disminución de los problemas asociados a la fusión del material proyectado (oxidación, corrosión, tensiones residuales a tracción...), el mantenimiento de las estructuras de partida, etc., han hecho de la proyección fría una técnica de proyección eficiente, más ecológica y económicamente más asequible que las técnicas de proyección y de deposición convencionales (Villa et al., 2012).

2.5.4. Sostenibilidad de la proyección térmica

Entre las propuestas de modelo de sostenibilidad se encuentra una gran variedad de trabajos que realizan propuestas agregadas sobre producción sostenible, desde los planteamientos iniciales de de Ron (1998) hasta los modelos actuales con las primeras propuestas de indicadores centradas en procesos concretos de conformado (Eastwood & Haapala, 2015).

Por ejemplo, la propuesta de la Federación Británica de Recubrimientos (British Coatings Federation, 2009) hace referencia a un modelo particular de sostenibilidad aplicado al proceso de recubrimiento por proyección térmica.

La propuesta de esta federación de recubrimientos es focalizarse en tres pilares básicos para el desarrollo sostenible, desde la perspectiva de los procesos industriales de recubrimiento (Tabla 2.6). Estos pilares están alineados con el programa medioambiental de las Naciones Unidas (United Nations Environment Programme, 2016) y con los objetivos del modelo de la triple cuenta de resultados de Graedel y Allenby: sostenibilidad, sociales y económicos.

Tabla 2 .7. Propuesta de Sostenibilidad de la Federación Británica de Recubrimientos, fuente: (British Coatings Federation, 2009).

Environmental Responsibility	Economic Viability	Social Responsibility
Environmental Impact We will: Develop new materials and processes to replace those that may pose a risk to the environment or human health. <u>Reduce</u> greenhouse gas emissions <u>Reduce</u> emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs). <u>Increase recycling and reduce waste going to landfill.</u> Discuss future regulations with the appropriate authorities to ensure they are effective at improving our environment.	Economic Contribution We are successful UK businesses and aim to: <ul style="list-style-type: none"> • Grow sustainably as viable companies • Create employment within our industry and suppliers • Invest in our people, their skills, knowledge and awareness 	Diversity and Equal Opportunities We will operate a policy of equal opportunity in all aspects of employment and training Fairness All relationships with suppliers, customers and stakeholders will be conducted with fairness
Resources Careful choices about the resources we use should lead to: <ul style="list-style-type: none"> • <u>Improvements in energy efficiency</u> • Minimising waste around the hierarchy of 'reduce, reuse, recycle' • Increased use of renewable materials • Optimised water usage • Improved service life and durability for products that act as Protection 	Innovation We will continue to develop and deliver products which meet customer needs whilst: <ul style="list-style-type: none"> • <u>Maximising sustainable processes and resource use</u> • Partnering with suppliers in the development and use of sustainable raw materials • Investing in new technologies for the benefit of future generations 	Employee Health and Safety Our businesses depend on the wellbeing and safety of our staff. We make a commitment to care for them: <ul style="list-style-type: none"> • Staff will be informed and trained on all relevant health and safety procedures • <u>We will seek continuous improvements in safety during manufacturing processes</u> • We also make a commitment to improving the welfare and wellness of our employees
Safe Products In line with good Product Stewardship, we will promote the: <ul style="list-style-type: none"> • Safe use and handling while being used for their intended application • Safe Transport of our products • <u>Correct Disposal of our products</u> 	Compliance We aim to do more than simply comply with our legal requirements and will: <ul style="list-style-type: none"> • Reach higher standards with voluntary codes of practice • Create partnerships with the appropriate authorities to develop further initiatives 	Respect for people and communities With pride, our businesses are part of and employ local communities. That partnership must be strong and, to maintain it we will: <ul style="list-style-type: none"> • Engage with the local community • Treat people with respect and dignity • Listen and learn from the views of a diverse range of stakeholders • Share our experiences and discuss emerging issues with our stakeholders and local communities

De estas tres grandes líneas se puede extraer las estrategias genéricas a seguir:

1. Responsabilidad medioambiental. Evaluar y minimizar el impacto ambiental abordando la reducción. Optimizar los recursos. Asegurar un proceso limpio de transporte y reciclaje de la materia prima.
2. Viabilidad Económica. Contribuir al crecimiento económico que en este caso se limita al ámbito territorial. Innovar en los procesos de recubrimiento maximizando su sostenibilidad. Mejorar la adopción de normativas que regulen la conformidad del producto.
3. Responsabilidad Social. Aplicar políticas de igualdad. Mejorar la seguridad e higiene en el trabajo. Implicarse en la comunidad local y regional.

De esta propuesta se extrae estrategias más concretas, es decir, a nivel del procesado de recubrimiento, a destacar las siguientes:

- Reducir las emisiones en el proceso.
- Incrementar el reciclaje de la materia prima.
- Optimizar el uso de recursos en el proceso (luz, agua, etc.).
- Recuperación y disposición de los materiales de recubrimiento.
- Maximizar los procesos sostenibles y el uso de recursos en recubrimientos.
- Mejora continua en seguridad durante el procesado.

Por tanto, se entiende que es necesario y una oportunidad, el poder realizar una pequeña aportación sobre la sostenibilidad en el proceso de proyección térmica. Conforme se avance en la parte experimental se aportarán contribuciones para poder mejorar aspectos de sostenibilidad, económicos y sociales del proceso.

CAPÍTULO 3: MATERIALES, TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Introducción

En este capítulo se muestran:

- Los materiales empleados, así como su procesado de los polvos para su utilización para formar el recubrimiento, al igual que el acero utilizado como soporte.
- Los materiales de partida necesarios para la realización de la proyección térmica.
- Los equipos empleados para los diferentes tratamientos y estudio de caracterización, así como los equipos para la preparación de probetas de ensayo.

3.2. Descripción de las fases de la investigación

La investigación se planifica en las siguientes fases:

1. Descripción y caracterización de los materiales empleados: acero Duplex, y los polvos utilizados para la obtención de los recubrimientos (aleación NiCrAlY , alúmina micrométrica y nanométrica y zirconia estabilizada con itria).
2. Preparación de las muestras:
 - a. Preparación de los polvos: mezclado de la aleación con los materiales de refuerzo utilizados para la investigación, en las proporciones correspondientes.
 - b. Preparación del sustrato: corte, granallado, limpieza y desengrase.
3. Proyección térmica:
 - a. Proyección térmica por oxifuel: ajustes de parámetros de proceso para la proyección de los polvos preparados como capa de enganche.
 - b. Proyección térmica por plasma: ajuste de parámetros para la proyección de los recubrimientos cerámicos empleados (alúmina micrométrica y zirconia estabilizada con itria).
4. Medida de la conductividad térmica del sistema generado.
5. Dureza del recubrimiento

6. Tratamiento térmico en mufla.
7. Caracterización mediante difracción de rayos x (DRX), microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) de las piezas sin y con tratamiento térmico.
8. Análisis termogravimétrico.
9. Análisis de resultados.

3.3. Descripción de los materiales utilizados

3.3.1. Acero inoxidable Dúplex 2462

Para la realización de la experimentación se utilizó como material base un acero inoxidable, Dúplex 2462 de 100 x 40 mm de dimensiones y 3 mm de espesor.

Este sustrato utilizado para el sistema TBC ha sido escogido debido a su elevada resistencia a oxidación y un precio sensiblemente más bajo que las superaleaciones base Ni. Si bien este último material es el utilizado para numerosos componentes de las turbinas de vapor, su alto precio y baja disponibilidad han desaconsejado su uso para el presente trabajo.

La composición porcentual en peso de dicho acero se detalla en la siguiente tabla.

Tabla 3.1. Tabla de composición química del acero Dúplex 2462 (wt%)

Fe	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si
65,5	0,03	23,4	1,40	3,91	5,30	1

El acero Dúplex 2462, es un acero comercial laminado de 3 mm de espesor, y es utilizado en la tesis doctoral como material base o sustrato.

Este material ha sido caracterizado mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM), para analizar las fases cristalinas y su distribución, también se ha hecho uso de la dispersión de energía de rayos X (EDS) para determinar sus elementos.

Posteriormente este acero se somete durante 100 horas a 1000 y 1200°C para determinar su cinética de oxidación isoterma mediante el analizador termogravimétrico (TGA).

Los aceros inoxidable dúplex son llamados así debido a que su microestructura es una parte austenita y otra ferrita. En aceros inoxidable dúplex vaciados o forjados, esta microestructura se obtiene generalmente mediante tratamiento térmico en un rango de temperatura entre 1040 y 1150 °C. En fundición, estos aceros generalmente contienen 80% de ferrita o más, adicionalmente, cuentan con una pequeña cantidad de austenita y generalmente contienen compuestos intermetálicos frágiles no deseados (fases σ FeCr (42,7 a 48,2% de Cr) o χ). La temperatura de tratamiento térmico es suficientemente alta para disolver los compuestos intermetálicos y suficientemente baja de tal manera que la ferrita se transforme en austenita. Un enfriamiento rápido (usualmente en agua) desde la temperatura de tratamiento térmico previene la formación de nuevos compuestos intermetálicos dejando una microestructura a temperatura ambiente que es generalmente 40 - 60% ferrita siendo austenita el balance.

Las fases presentes en los aceros inoxidable dependen del balance entre los elementos estabilizadores de ferrita (Cr, Mo y Si) y los estabilizadores de austenita (Ni y N).

Los aceros inoxidable austeníticos son vulnerables a la fractura por corrosión con esfuerzo (FCE) en ambientes de cloruro y tienen excelente soldabilidad. Los aceros inoxidable ferríticos tienden a ser frágiles y difíciles de soldar pero resisten la fractura por corrosión por esfuerzo. Los aceros inoxidable dúplex combinan algunas de las mejores características de los aceros inoxidable austeníticos y ferríticos.

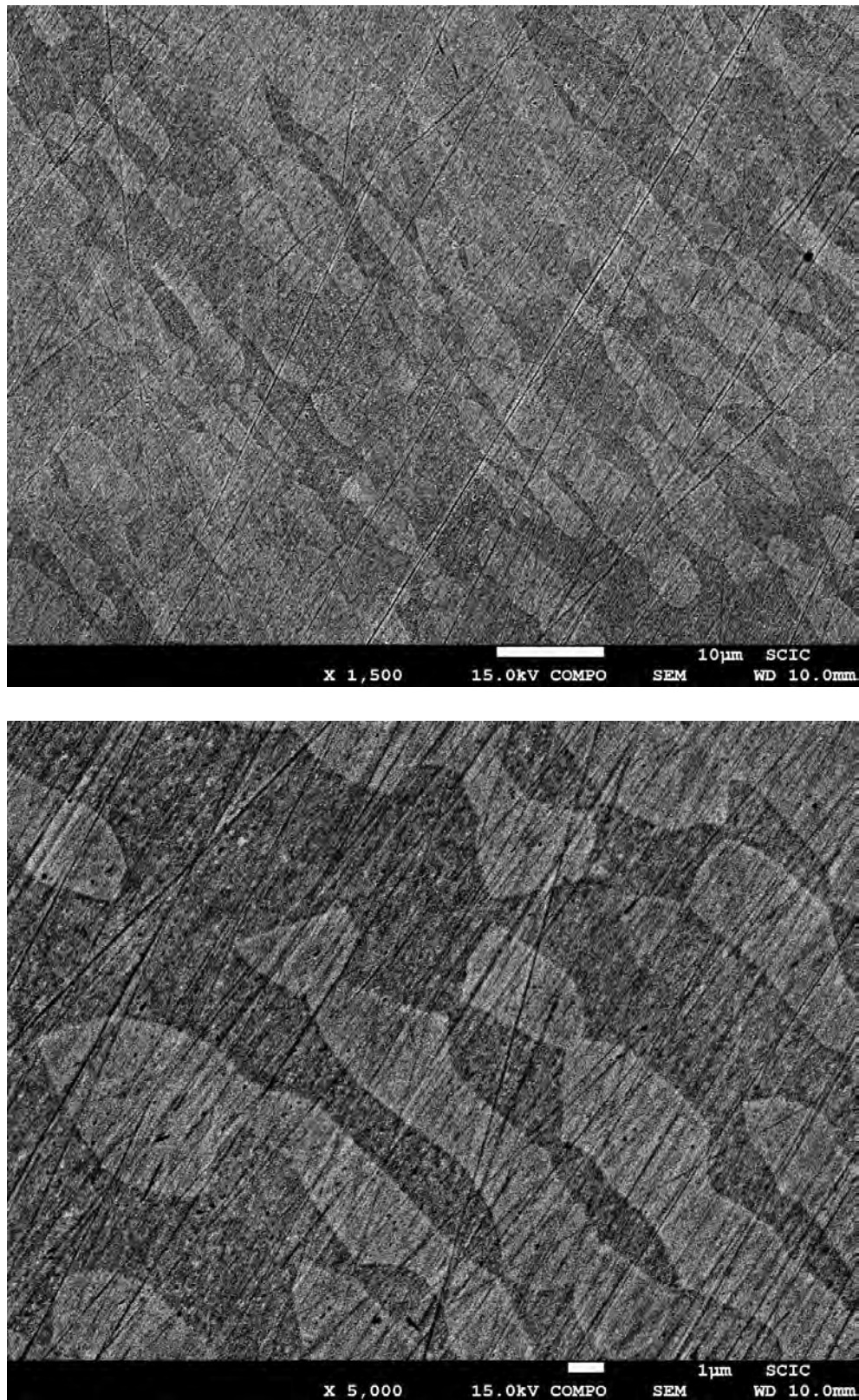


Figura 3.1. Imágenes SEM del acero Dúplex 2462

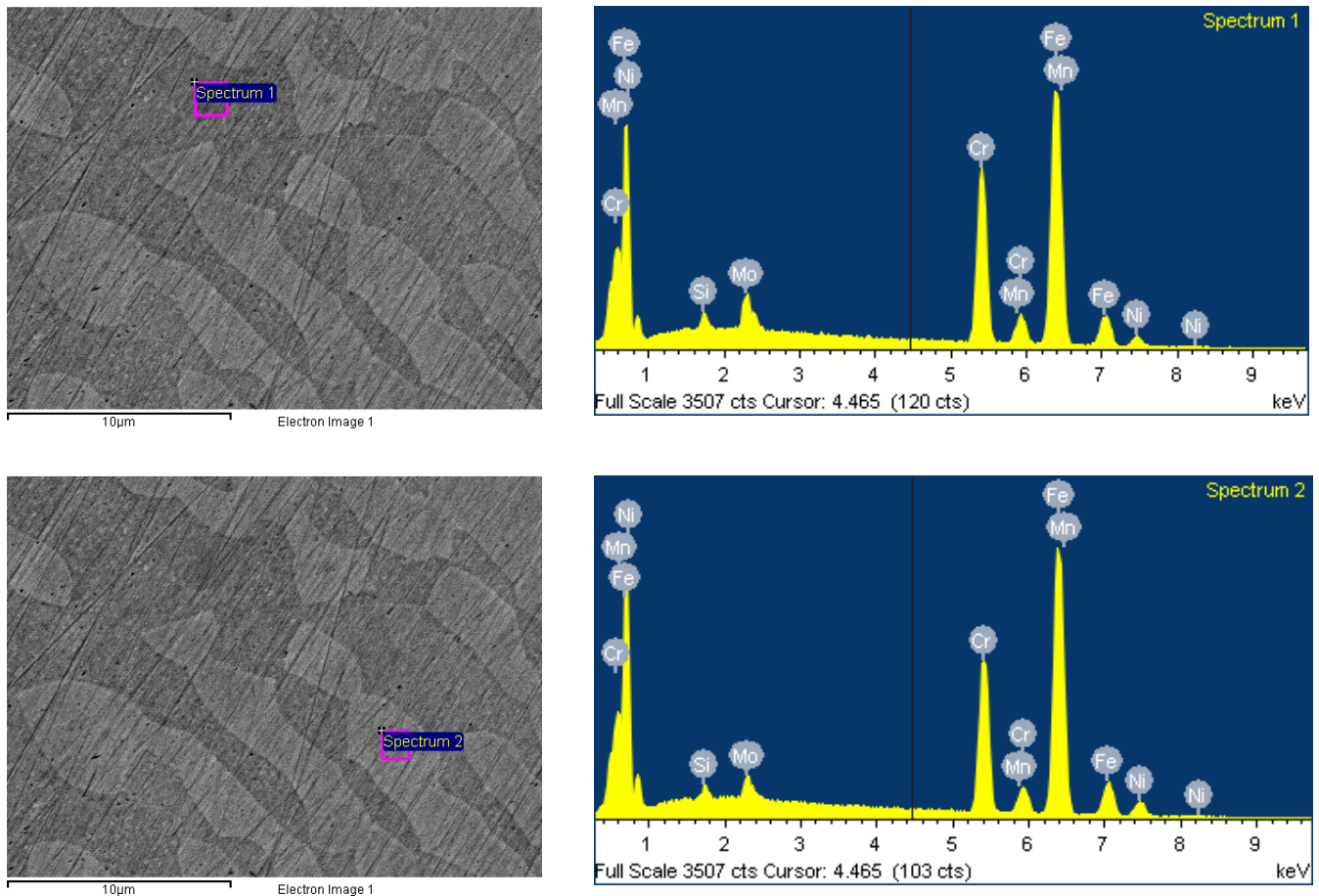


Figura 3.2 Espectros de puntos de interés del acero Dúplex 2462

De las imágenes se extrae que las fases ferrita y austenita se encuentran al 50%. La fase de la ferrita (oscura) tiene una microestructura de bainita.

3.3.2. Recubrimiento

3.3.2.1. Introducción

Algunos de los métodos utilizados para la obtención de los polvos son: La reducción, la atomización, el método electrolítico, la trituración, la pirólisis, la corrosión, la condensación y la liofilización.

La atomización consiste, a grosso modo, en proyectar un chorro de metal o de aleación fundido contra un fluido (aire o agua), debido a la súbita solidificación que tiene lugar, el metal aparece en forma de polvo redondeado. A continuación se recuece la masa, así formada, en atmósfera reductora, a fin de eliminar el óxido superficial que se haya formado. Las variables a controlar durante el proceso de

atomización son: la temperatura, la naturaleza y presión del fluido, y otros factores de diseño como dimensiones de la tobera, la altura de caída del fluido fundido, etc. De esta manera se garantiza la obtención de material pulverulento con las características requeridas.

El proceso de atomización utilizado en la fabricación de aleaciones de polvos se representa en la siguiente 3.3. El sistema consta de un calentador inductivo para la fusión del metal (1, 2), a continuación, la masa fundida (3) se vierte en el embudo que se encuentra caliente (4) y que tiene una salida calibrada (5) formando un chorro de líquido (6). A través de la boquilla (7) el medio de atomización que es generalmente un gas o agua (8) se proyecta bajo alta presión. El metal se solidifica durante la caída libre formando pequeñas partículas de polvo (9).

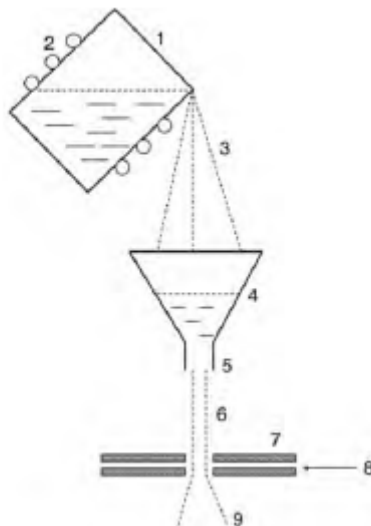


Figura 3.3. Proceso de atomización de metal: (1) calentador; (2) inducción bobinas de calefacción; (3) metal fundido; (4) embudo; (5) salida calibrada; (6) metal líquido; (7) boquilla; (8) gas atomizador o líquido; (9) partículas metálicas, fuente: (Pawlowski, 2008).

En las últimas décadas, las atractivas propiedades asociadas a los materiales nanoestructurados (aquellos con un tamaño de grano menor de 100 nm) han sido objeto de investigación en la ciencia de los materiales. Recientemente, el interés ha sido creciente en el campo de la ingeniería de superficies, concretamente en la síntesis y deposición de polvos nanoestructurados. Los recubrimientos cerámicos nanoestructurados han sido desarrollados para una amplia gama de aplicaciones que requieren resistencia al desgaste, erosión o agrietamiento y se han obtenido mejores resultados que con sus homólogos convencionales. En el caso de las

barreras térmicas, una mejora de la resistencia al desgaste es determinante para la obtención de una mayor durabilidad del recubrimiento.

En la siguiente imagen se muestra la morfología típica de los polvos fabricados mediante atomización por gas de polvos comerciales.

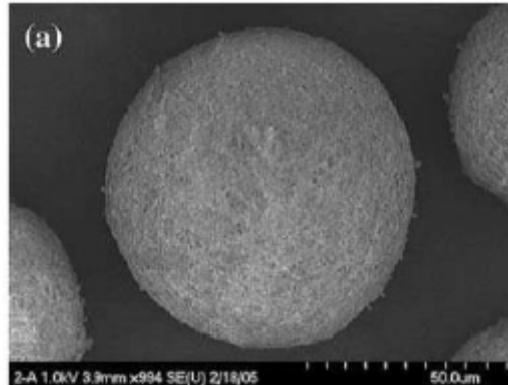


Figura 3.4. Gránulo de YSZ formada por atomización de una suspensión de nanopartículas individuales de circonia estabilizada, fuente: (Lima et al.,2007)

Cuando se pretende proyectar partículas nanométricas, surgen varios inconvenientes. El primero de ellos es que las nanopartículas no pueden ser transportadas por una corriente gaseosa por su pequeña masa y su mala fluidez, por lo que no son proyectables y además, no podrían incorporarse en el interior de la llama. Debido a esto se usan los polvos nanométricos nanoestructurados, las nanopartículas se aglomeran en gránulos con suficiente masa para proyección (Lima et al., 2007). En proyección térmica es imposible proyectar partículas inferiores a 25 μm por lo que se recurre a reconstituirlas.

Las partículas individuales se reconstituyen en gránulos esféricos micrométricos. Las nanopartículas se aglomeran con una distribución de tamaños convencional, en el rango de micras, y se proyectan de modo que sólo se funde la capa exterior de la partícula, mientras que la parte interna mantiene su forma nanométrica intacta. Las partículas de aglomerados pueden llegar al sustrato en alguna de estas tres formas: completamente fundidas, parcialmente fundidas, o completamente sólidas. Cabe esperar que las propiedades mecánicas de este tipo de recubrimientos muestren una distribución bimodal.

El proceso de obtención de polvos por aglomerado consiste en introducir una mezcla que contiene elementos finamente dispersos que han de ser aglomerados, aglutinante orgánico y agua. Un secador por pulverización industrial típico se muestra en la siguiente figura, donde se observa como la bomba (2) alimenta de esa mezcla al atomizador centrífugo (1a) o un atomizador de boquilla (1b). La mezcla

atomizada se seca en la corriente (en su mayor a del aire) que entra por (3), se filtra y se calienta (4) y la humedad contenida en las gotitas se evapora durante el recorrido en la cámara (6). El gas se limpia en el ciclón (9) y se recicla de nuevo al calentador (10). Las partículas sólidas se recogen en el colector de polvo (8).

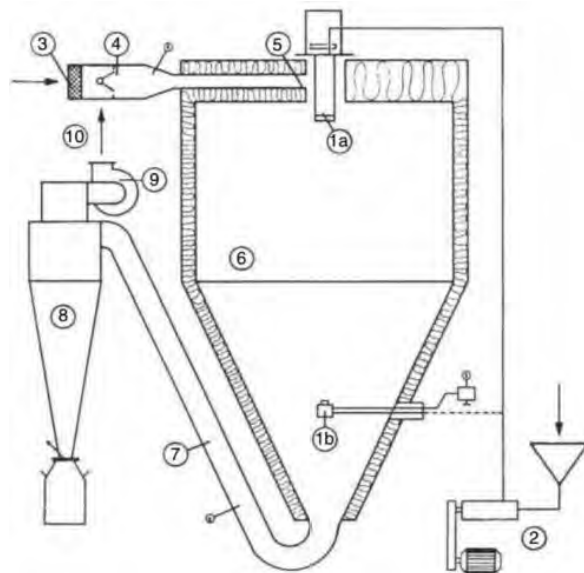


Figura 3.5. Secador por pulverización: (1a) atomizador centrífugo; (1b) boquilla del atomizador; (2) Bomba, (3) filtro de limpieza de gas; (4) calentador de gas; (5) distribuidor del gas; (6) cámara de secado; (7) conducto; (8) separador de polvo; (9) extractor de aire; (10) salida del conducto de gas, fuente: (Pawlowski, 2008).

3.3.2.2. Recubrimiento de la capa de enganche (Bond Coat)

Para la obtención de los recubrimientos se partió de polvos comerciales fabricados por la empresa Praxair Surface Technologies. Los recubrimientos de polvos micropulverizados han sido:

3.3.2.2.1. Aleación NiCrAlY

Este material de base níquel actúa como matriz en el recubrimiento de la capa intermedia del sistema de barrera térmica. El polvo de esta aleación ha sido fabricado por Praxair mediante atomizado. El atomizado es cribado a 45 micras, por lo que el polvo tiene un tamaño inferior a la de la luz de malla. La densidad es de 3,8 g/cm³ y la composición en peso es la siguiente:

Tabla 3.2. Composición másica de la superaleación utilizada como capa de enganche

Ni	Cr	Al	Y
63	22	10	1

La morfología del polvo de superaleación se ha analizado mediante SEM y se muestra en la figura siguiente.

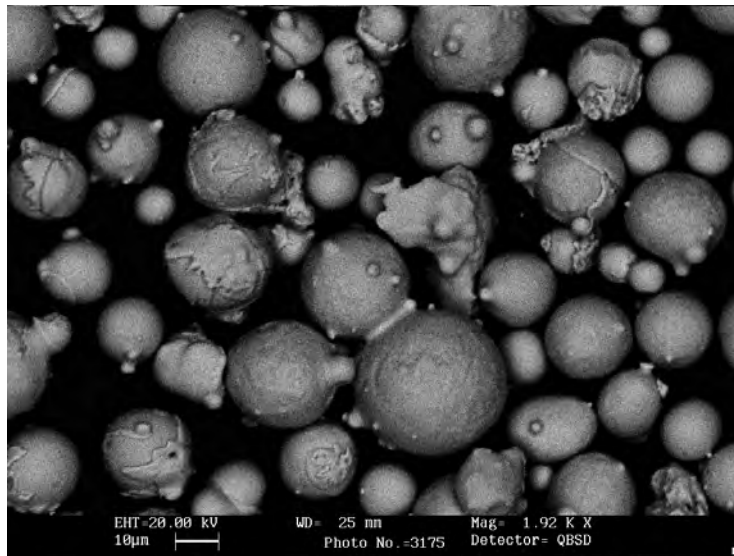


Figura 3.6. Micrografía SEM de los polvos de aleación NiCrAlY

3.3.2.2.2. Material de refuerzo: alúmina

La alúmina alfa es utilizada como material de refuerzo para la capa de enganche del sistema de barrera térmica a estudiar.

Por sus elevadas propiedades mecánicas y de resistencia térmica y con un buen comportamiento a oxidación a elevadas temperaturas, se espera que mejore el comportamiento del recubrimiento frente a oxidación a alta temperatura, así como la disminución de la temperatura del sustrato (disminución de la conductividad térmica), sin que la adherencia entre capas se vea afectada.

En la siguiente tabla se muestran las propiedades mecánicas más importantes.

Tabla 3.3. Propiedades generales de la α -Al₂O₃, fuente: (Ferro-Ceramic Grinding Inc).

Densidad (g/cm ³)	3,72
Resistencia a compresión (MPa)	2100
Resistencia a flexión (MPa)	345
Dureza (Kg/mm ²)	1700
Tenacidad a la fractura K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	3.5
Conductividad térmica (W/m·K)	25
Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C)	8,2

El óxido de aluminio, comúnmente conocido como alúmina, posee una fuerte unión interatómica iónica dando lugar a sus características materiales deseables para muchas y diversas aplicaciones. Puede existir en varias fases cristalinas que tienden a volver a la fase alfa hexagonal, ya que es la forma más estable a temperaturas elevadas. La α -Al₂O₃ es el más fuerte y más duro de los óxidos cerámicos. Su alta dureza, excelentes propiedades dieléctricas, la refractariedad y buenas propiedades térmicas hacen que el material sea adecuado para una amplia gama de aplicaciones en muchos sectores industriales.

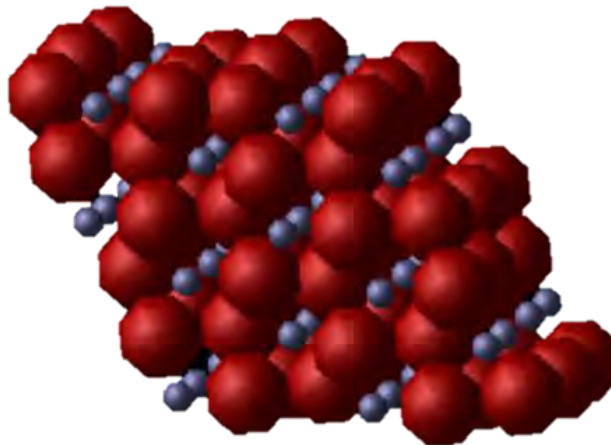


Figura 3.7. Estructura cristalina de la alúmina, fuente: (Hine et al., 2010).

En la experimentación se va a analizar la influencia del tamaño de partícula del material de refuerzo en la resistencia a la oxidación a alta temperatura, así como sus propiedades de conductividad térmica, sin perder de vista la adherencia del sistema por diferencia de dilatación entre capas.

Las alúminas utilizadas para la experimentación son:

- Alúmina micrométrica.
- Alúmina nanométrica.

3.3.2.2.2.1. Alúmina micrométrica

El polvo de alúmina alfa micrométrico fabricado por Praxair y comercialmente denominado ALO-101, ha sido fabricado mediante la técnica de sinterización, con una densidad de 1.1 g/cm^3 y un grado de pureza del 99%. El tamaño medio de partícula es menor a $45 \mu\text{m}$.

La morfología del polvo de alúmina se ha analizado mediante SEM y se muestra en la figura siguiente.

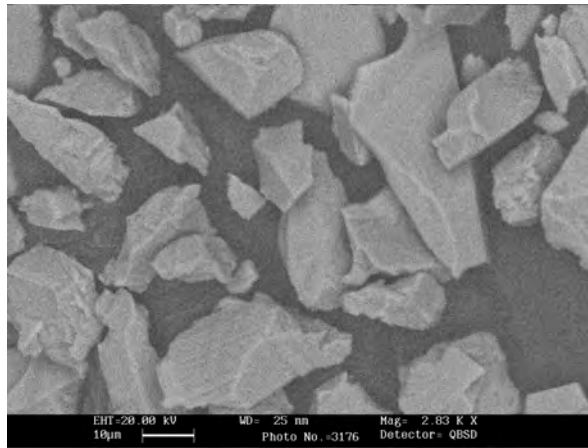


Figura 3.8. Micrografía SEM de los polvos de alúmina micrométrica

3.3.2.2.2.2. Alúmina nanométrica

El polvo de alúmina alfa nanoestructurada fabricada por Advanced Materials, posee una densidad de $3,97 \text{ g/cm}^3$ y un grado de pureza del 99,85%. El tamaño medio de partícula es de 40 nanómetros, y para ser utilizada en proyección térmica se aglomera mediante la técnica de spray drying.

La morfología del polvo de alúmina se ha analizado mediante SEM y se muestra en la siguiente figura:

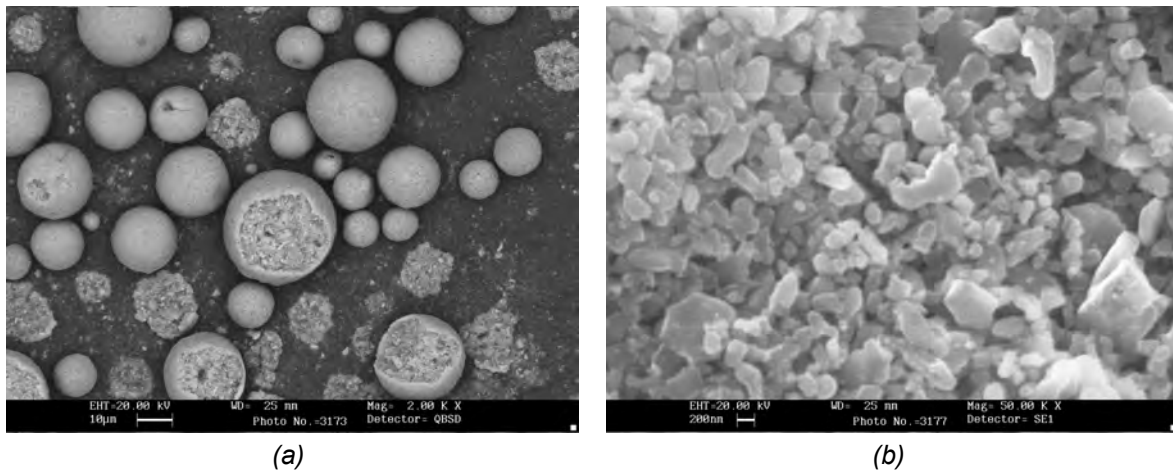


Figura 3.9. Micrografía SEM de alúmina nanométrica. (a) morfología de aglomerados y (b) partículas nanométricas

3.3.2.3. Recubrimiento cerámico (Top Coat)

3.3.2.3.1. circonia estabilizado con itria

La circonia (ZrO_2) estabilizada con itria es uno de los materiales más utilizados en las barreras térmicas (en turbinas o motores) por sus elevadas prestaciones. Es un material de gran importancia a nivel tecnológico, por sus variada combinación de propiedades intrínsecas, siendo las más importantes: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura.

El polvo de zirconia utilizado en la experimentación ha sido fabricado por Praxair comúnmente conocido con el nombre comercial ZRO-195-2, mediante la técnica de aglomerado. El tamaño medio de partícula es menor a $90 \mu m$. Su composición química y sus propiedades se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 3.4. Composición química del ZrO_2 de Praxair

ZrO_2 (%)	Y_2O_3 (%)
93	7

Tabla 3.5. Propiedades del ZrO_2 , fuente: (Ferro-Ceramic Grinding Inc).

Densidad (g/cm^3)	6,04
Resistencia a compresión (MPa)	2500
Resistencia a flexión (MPa)	248
Dureza (Kg/mm^2)	1600
Tenacidad a la fractura K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	13
Coefficiente de expansión térmica ($10^{-6}/^{\circ}C$)	8,5

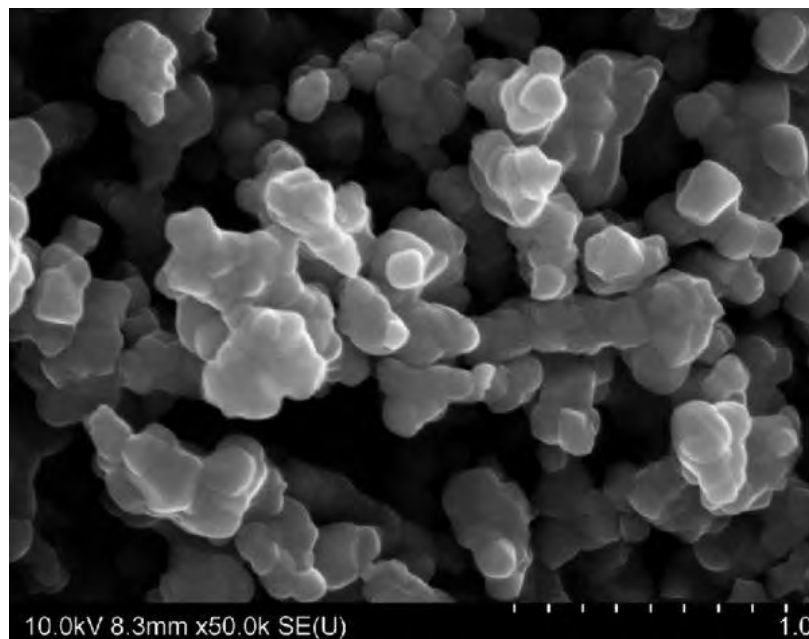


Figura 3.10. Micrografía SEM de YSZ

Uno de los inconvenientes de este material es que por encima de $1200^{\circ}C$ experimenta cambios de fase que dan lugar a la aparición de grietas en los recubrimientos. Como ya se ha comentado, la zirconia pura presenta tres formas alotrópicas polimórficas dependiendo de la temperatura.

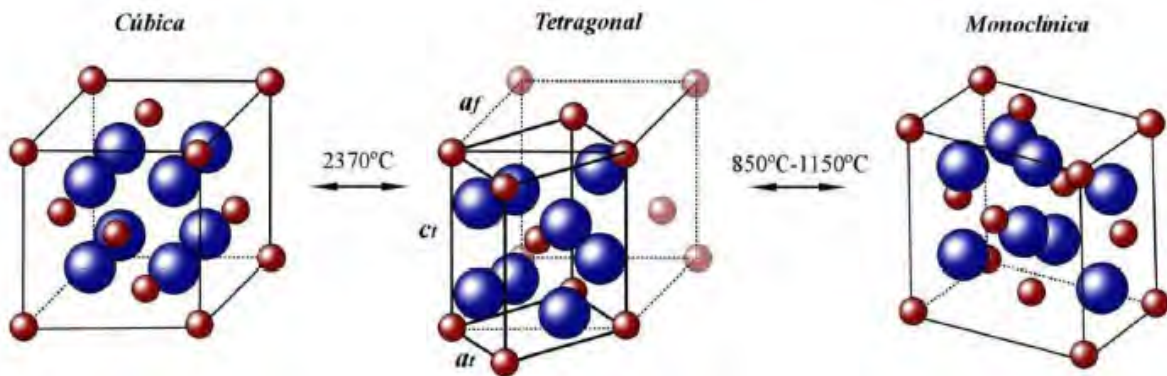


Figura 3.11. Estructuras cristalinas de zirconia pura, fuente: (Tabares, 2012).

La fase cúbica tiene una estructura tipo fluorita centrada en las caras (FCC), la cual es estable en el rango de temperaturas de 2370°C hasta la fusión a 2680°C. La forma tetragonal tiene una celda primitiva entrada en el cuerpo (BCC) y es estable entre 1150°C y 2370°C. Por último, la fase monoclinica que es estable a temperaturas inferiores a 850° C (Tabares, 2012).

A mitad de los años 70, se descubrió que la fase tetragonal (fase estable a alta temperatura) podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes, como es el caso del Y_2O_3 . Motivo por el cual despertó gran interés en ingeniería, ya que antes, únicamente se utilizaba como aplicaciones no estructurales (refractario), debido a los problemas asociados al cambio de fase durante el enfriamiento.

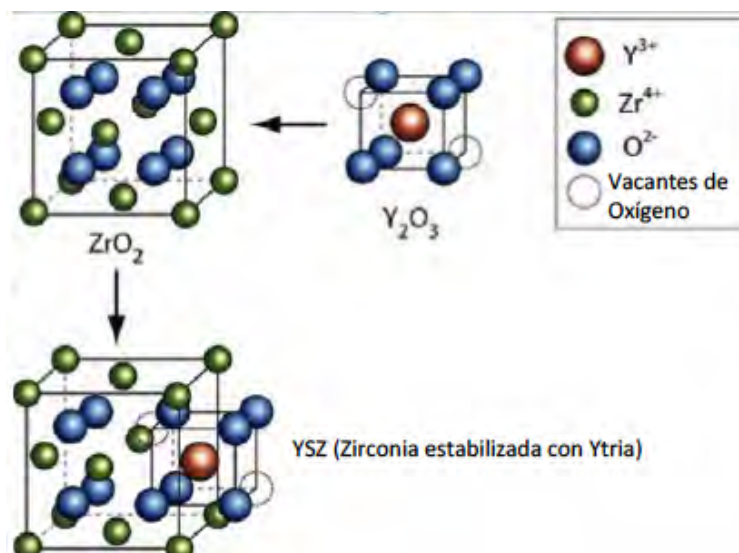


Figura 3.12. Estructura de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 , fuente: (Clyne & Withers, 1993).

3.4. Preparación de las muestras

3.4.1. Primer corte de muestras

Las piezas de acero inoxidable que se dispone posee las siguientes dimensiones:

- 100 mm de largo por
- 40 mm ancho y
- aproximadamente 3 mm de espesor.

Estas se cortan en muestras de aproximadamente 100 mm por 20 mm. Ya que con estas dimensiones se pueden sujetar las muestras en el portamuestras utilizado para la proyección térmica con oxifuel.

El mecanismo utilizado para el corte es a través de una máquina de cizalladura. Se considera que el endurecimiento por deformación física producida por la cizalladura no modifica la consecución del objetivo de la experimentación.

3.4.2. Ejecución de orificios por electroerosión

La electroerosión es un proceso de arranque de material por una serie de sucesivas descargas eléctricas muy cortas (2 a 2.000 μ s), separadas entre sí un cierto tiempo, que saltan entre dos polos (pieza y electrodo (herramienta)), por lo que ambos deben ser materiales conductores. Las descargas se crean mediante generadores de impulsos eléctricos rectangulares.

Las propiedades fundamentales de este método de mecanizado es:

- Gran aptitud para el mecanizado de aceros, aleaciones duras o refractarias, aceros templados (materiales estos poco aptos para ser mecanizados por procedimientos convencionales de arranque de viruta), ya que el proceso no depende de las características mecánicas del material sino de sus características térmicas.
- Gran aptitud para el mecanizado de formas complejas, ya sean pasantes o ciegos, adaptándose la pieza a la forma del electrodo.

Existen diferentes tipos de electroerosión: por hilo y por penetración.

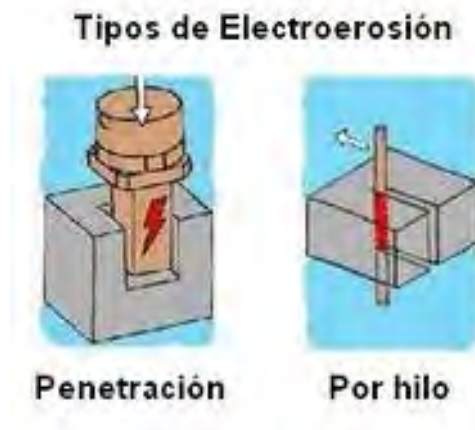


Figura 3.13. Esquema de los dos tipos de electroerosión, fuente: (BIRTLH, s. f.)

La erosión de los electrodos se produce mediante el salto de chispas entre ambos a determinada tensión eléctrica, una vez sumergidos en líquido dieléctrico. La chispa es una fuente de calor puntual (20.000 °C) que provoca la fusión y ebullición del material de ambos electrodos. Estos están separados a una pequeña distancia llamada GAP (10 a 200 μm) según se muestra en la siguiente figura. Por la rapidez del fenómeno no se propaga el calor por el material, por lo que la fusión y evaporación del material deja un cráter en la superficie de la pieza. El volumen del cráter es función del tiempo de duración del impulso eléctrico, la naturaleza del líquido dieléctrico, las propiedades físicas de la pareja de electrodo-pieza, la polaridad, etc.

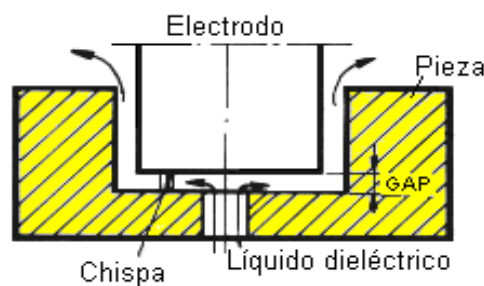


Figura 3.14. Esquema del proceso de electroerosión, fuente: (ETITC, s. f.)

La diferencia de tensión entre electrodo y pieza crea un campo eléctrico entre los mismos (mayor que la rigidez dieléctrica del líquido en el que están inmersos) que acelera los iones y los electrones generando un canal de descarga que se vuelve conductor. Dentro de este canal conductor puntual salta la chispa, provocando colisiones entre iones y electrones y formándose así un canal de plasma (figura 3.14). Las colisiones crean altas temperaturas en ambos polos y alrededor del canal de plasma se forma una bola de gas por la vaporización del líquido dieléctrico en la

zona. Debido al calor, se genera una presión muy alta dentro de la bola de gas, por lo que aumenta de volumen. Mientras, las elevadas temperaturas funde y vaporiza parte del material de ambas superficies.

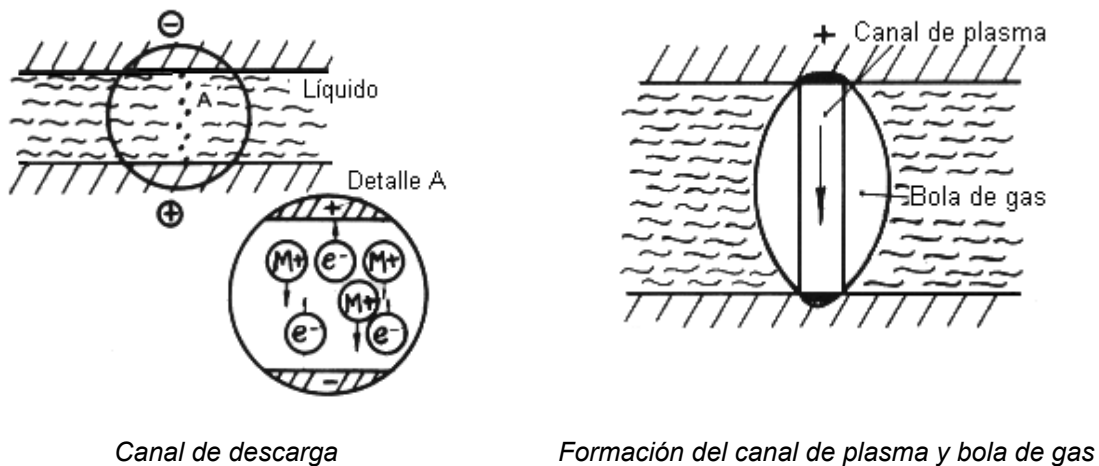


Figura 3.15. Esquema de funcionamiento de la electroerosión, fuente: (ETITC, s. f.)

Son muchas las ventajas del mecanizado por electroerosión, siendo las más importantes:

- Es un proceso sin contacto que no genera vibración ni fuerzas de corte, lo que permite la producción de piezas muy pequeñas, frágiles y de formas complejas.
- Se pueden obtener tolerancias más estrictas, detalles intrincados y acabados de calidad superior en una amplia gama de materiales que son difíciles o imposibles de fabricar con los procesos tradicionales.
- Se producen bordes sin rebabas.
- Se pueden trabajar metales muy duros porque el proceso vaporiza el metal en lugar de cortarlo.
- Pueden mecanizarse materiales explosivos o inflamables, porque el proceso tiene lugar dentro de un fluido.
- Las máquinas electro-erosionadoras dotadas de una función de conocimiento de proceso permiten producir piezas complejas con una mínima intervención del operador.

Como todo proceso de fabricación, la electroerosión también presenta algunas desventajas o limitaciones, como por ejemplo:

- No puede aplicarse en materiales no conductores.
- Posee bajas tasas de remoción del metal en comparación con métodos tradicionales del mecanizado por arranque de viruta.
- Se requiere un tiempo de elaboración para producir formas específicas de electrodos de grafito. Además, el grafito es un material frágil, por lo que la manipulación de los electrodos debe ser muy cuidadosa.
- Después del proceso suele quedar una capa superficial de metal fundido, frágil y de extrema dureza, que debe eliminarse en las piezas que requieran resistencia a la fatiga.
- El acabado superficial rugoso no es perfecto, ya que es más rugoso sobre las caras planas que sobre las paredes verticales.

El equipo utilizado para realizar los agujeros que permiten poder realizar los ensayos termogravimétricos en el TGA de las diferentes muestras y a diferentes temperaturas es de la marca ONA modelo Compact 2.

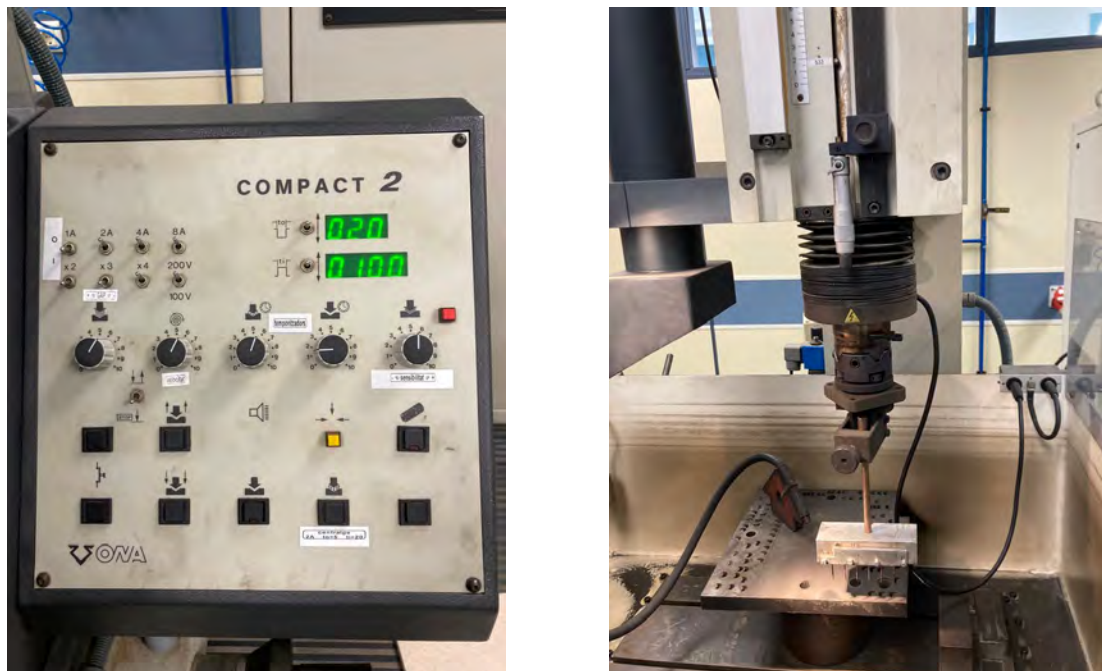


Figura 3.16. Imagen del equipo de electroerosión Compact 2

En este caso el método de mecanizado ha sido por penetración. Y para ello se dispusieron diferentes alambres de cobre en las posiciones deseadas para obtener la muestra de 10 por 2 cm con los orificios.

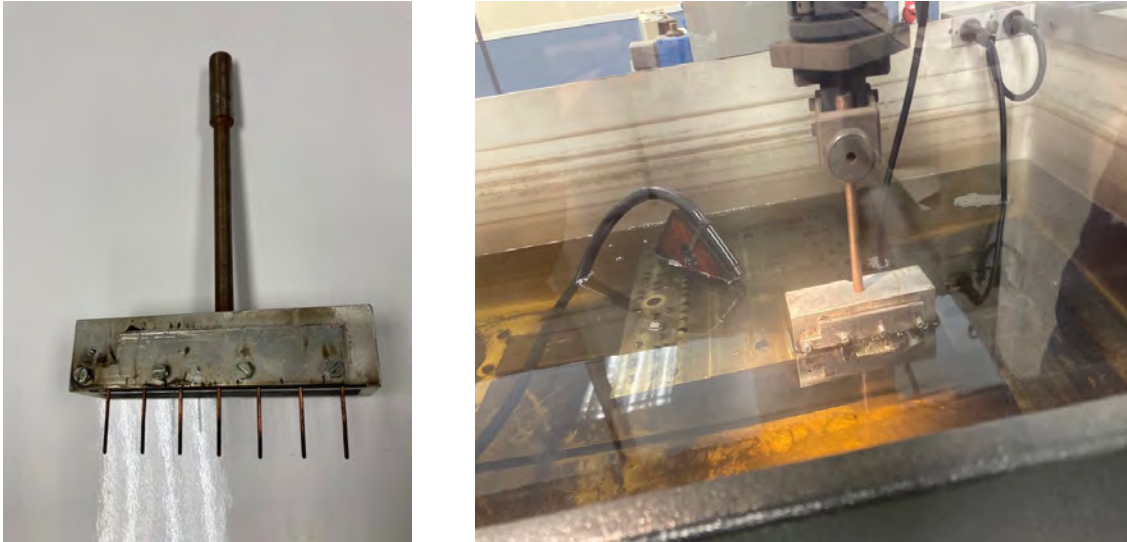


Figura 3.17. Equipo de electroerosión y cabezal empleado

3.4.3. Granallado

El granallado o chorreado consiste en una técnica cuya finalidad es conseguir una rugosidad superficial óptima para una mejor adherencia del recubrimiento sobre el sustrato. Dicho procedimiento consiste en hacer impactar partículas finas de alta dureza sobre la muestra, provocando su deformación plástica y el arranque de material superficial.

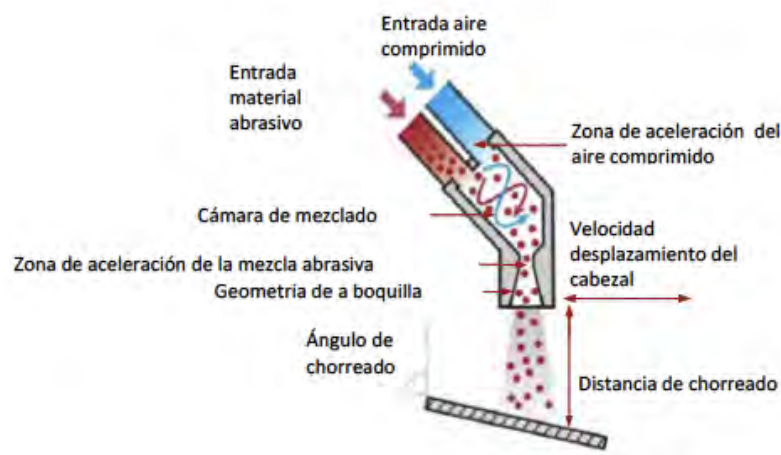


Figura 3.18. Esquema del proceso de funcionamiento de la boquilla de la chorreadora, fuente: (Vapormatt).

Para la experimentación se trabajan las 6 caras de la probeta. El tamaño de grano del abrasivo depende del espesor de la pieza a tratar, utilizando partículas finas para piezas de bajo espesor, como es el caso. Con este impacto se consigue una pequeña rugosidad para asegurar un buen enganche entre el sustrato y recubrimiento. Además de trabajar la rugosidad superficial de la muestra, también se elimina la posible capa de óxido existente, ya que se está trabajando un acero al carbono.

El equipo utilizado fue una chorreadora MEGA 4 fabricada por Abrasivos y maquinaria, S.A. mostrada a continuación. Este modelo está equipado con la pistola AYMSA venturi con caudal de aire de 600 l/min con boquilla de carburo de boro. Un foco de bajo consumo y un saco filtrante alojado en la parte posterior de limpieza manual, aseguran una perfecta visibilidad y recuperación del abrasivo en grano.



Figura 3.19 .Equipo para granallado MEGA 4

Los parámetros de trabajo y del abrasivo utilizado se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.6. Parámetros utilizados en el proceso de granallado, fuente: (AYMSA)

Abrasivo	Corindon angular
Tamaño partículas (micras)	500-700
Presión aire (kg/cm ²)	6
Distancia boquilla-pieza (cm)	5
Tiempo de granallado (seg.)	60

3.4.4. Limpieza y desengrase

Después del granallado, las muestras deben estar libres de grasas y/o suciedad que pueda haberse acumulado en las cavidades generadas en la superficie después del granallado.

Para la limpieza se utiliza un equipo de ultrasonidos. A través de unos transductores que posee el equipo de ultrasonidos, se producen unas ondas de ultrasonido que llegan al agua de la cubeta del equipo. Estas ondas se transmiten por todo el tanque de limpieza, produciendo una serie de implosiones dentro del agua, fenómeno conocido como cavitación. Con la cavitación producida es posible conseguir una limpieza uniforme, incluso en orificios y conductos internos en contacto con el agua, de difícil limpieza por métodos tradicionales.

El sonido ultrasónico se transmite a frecuencias fuera del rango de la audición humana.

El funcionamiento de un limpiador ultrasónico se representa en la siguiente figura, donde:

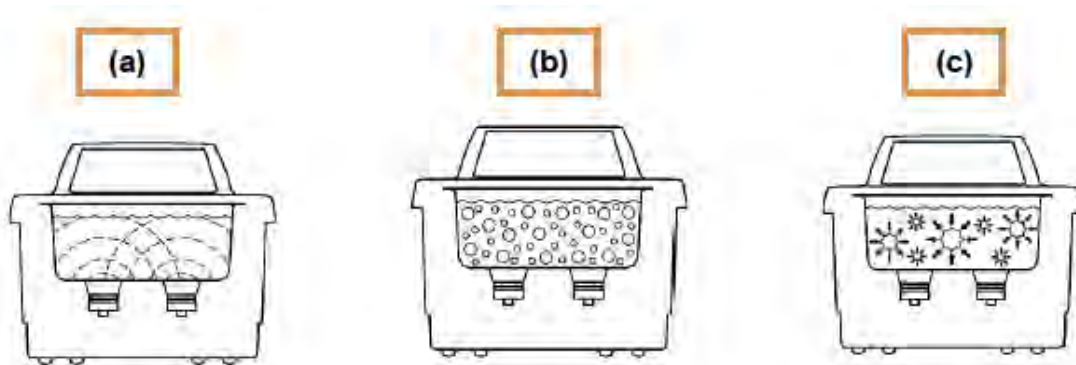


Figura 3.20. Funcionamiento de la limpiadora por ultrasonidos Branson 2210, fuente: (Bayer Corporation, 2000).

(a) A medida que las ondas de sonido se irradian desde el transductor a través de la solución en el tanque, provocan de forma alternativa, altas y bajas presiones en la solución.

(b) Durante la etapa de baja presión, millones de burbujas microscópicas se forman y crecen. Este proceso es llamado cavitación, es decir, "formación de cavidades".

(c) Durante la etapa de alta presión, el colapso de burbujas, o "implosión" libera enormes cantidades de energía. Estas implosiones actúan como un gran grupo de

pequeños cepillos de fregado que trabajan en todas las direcciones, atacando cada superficie y penetrando en todos los huecos y aberturas.

Algunos de sus beneficios frente a los métodos tradicionales de limpieza son la calidad de limpieza microscópica y el ahorro de tiempo en el proceso.

Las muestras se introducen en la cubeta con la ayuda de un vaso de vidrio que contiene acetona, para ayudar a un correcto desengrase, durante 10 min.

El equipo de limpieza por ultrasonidos es el modelo Branson 2210.



Figura 3.21. Limpiadora de ultrasonidos Branson 2210

3.4.5. Mezclado del polvo

Para un correcto mezclado de los polvos con diferentes densidades y tamaños a utilizar como recubrimiento, se utiliza una mezcladora rotatoria de la marca WAB, modelo Turbula. Debido al movimiento tridimensional que combina un movimiento con una trayectoria en forma de ocho con otra de rotación coloca las sustancias en un movimiento rítmico y pulsante. Con este equipo se consigue una buena mezcla de componentes de diferente densidad, tamaño y forma, frente a otros equipos.

Para esta experimentación, la mezcla de componentes en polvo, se introducen en un recipiente cerrado de plástico, que durante dos horas giran a una velocidad de rotación de 300 r.p.m., con ello se consigue una mezcla homogénea para su posterior uso.



Figura 3.22. Mezcladora rotatoria modelo Turbula

3.5. Proyección térmica

3.5.1. Pistola de proyección térmica de oxifuel (OF)

Anteriormente se ha dicho que la técnica a utilizar para la proyección de la capa de enganche (Bond Coat) es el de proyección térmica por oxifuel.

El proceso de proyección térmica de oxifuel se realiza en los laboratorios de materiales de la Universidad Jaume I de Castellón. Para su realización se hace uso la pistola comercial modelo Castodyn DS 8000, depósitos de oxígeno y acetileno, aire comprimido, sistema de control de velocidad de avance del soporte de la pistola de proyección, el portamuestras y un sistema de recogida del material que no formará parte del recubrimiento (cortina de agua y sistema de aspiración).

En concreto la pistola comercial modelo Castodyn DS 8000 es fabricada por Castolin Eutectic, S.A.



Figura 3.23. Instalaciones para la proyección térmica de oxifuel de la Universidad Jaume I de Castellón.

Existen varias razones para la utilización de esta técnica para la proyección de la capa de enganche:

1. El uso de materiales de proyección con propiedades muy distintas. Que descarta la utilización de la proyección por plasma por las altas temperaturas desarrolladas, que aunque permite la fusión de partículas cerámicas utilizadas como material de refuerzo, provocaría un “quemado” de la aleación.
2. Facilidad de utilización.
3. Economía del proceso.

Como se ha dicho, mediante esta técnica de proyección térmica se produce una combustión continua, con llama oxiacetilénica, de gas a grandes presiones en el interior de una cámara de combustión. En el centro de dicha cámara llega al material de recubrimiento en forma de polvo. La alta presión de gas combustible y oxígeno, que se produce en el interior de la cámara de combustión y de la tobera de expansión situada detrás, produce la necesaria gran velocidad de salida en el chorro de gas.

Este es el mecanismo por el que las partículas alcanzan elevadas velocidades y producen un recubrimiento de gran densidad y con buena adherencia.

En la siguiente imagen se muestra con más detalle los componentes de la pistola para conseguir lo descrito.

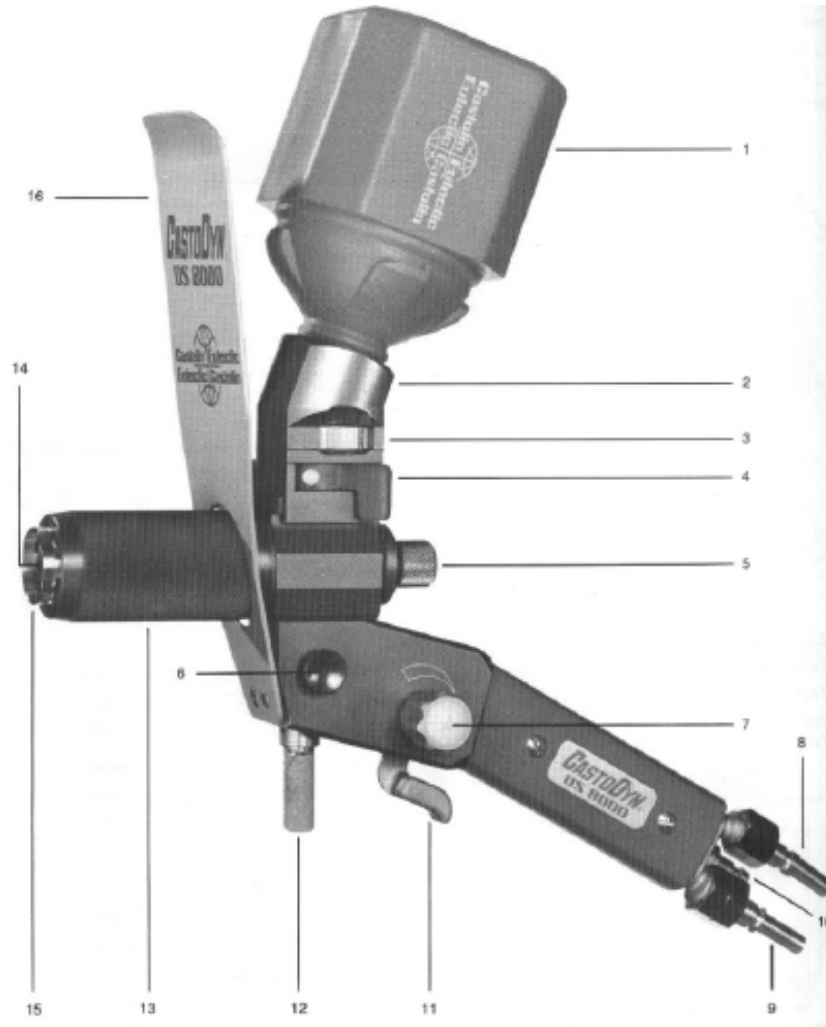


Figura 3.24. Elementos principales de la pistola de proyección térmica oxifuel modelo Castodyn DS 8000, fuente: (Castolin Eutectic, S.A)

Donde:

1. Tolva de alimentación de polvos.
2. Acoplamiento para la alimentación del polvo.
3. Diafragma de control de flujo de polvo (6 posiciones).

4. Obturador. Permite el montaje/desmontaje de la tolva contenedora del polvo.
5. Inyector de polvo. Determina la velocidad de flujo del gas de transporte del polvo.
6. Válvula de aire comprimido.
7. Válvula de acetileno. Permite ajustar el flujo de acetileno para obtener el tipo de llama deseada (oxidante, carburante o neutra).
8. Conector de oxígeno.
9. Conector de acetileno.
10. Conector de aire comprimido.
11. Válvula de desconexión rápida de oxígeno y acetileno.
12. Perno de sujeción.
13. Cubierta de la boquilla.
14. Boquilla de la llama. Sirve para introducir el polvo en la llama.
15. Boquilla de inyección de aire comprimido.
16. Escudo térmico.

Como el combustible utilizado es el oxifuel se consigue una llama oxiacetilénica. El material en polvo, con o sin ayuda de aire a presión se pone en contacto con la fuente de calor y es proyectado sobre la muestra conducido por un flujo de aire a presión formando el recubrimiento.

Existen diferentes parámetros a controlar como el aporte térmico (regulación del flujo de acetileno) haciendo la llama más oxidante o carburante, cantidad de polvo que llega a la llama y las diferentes presiones de los gases,...

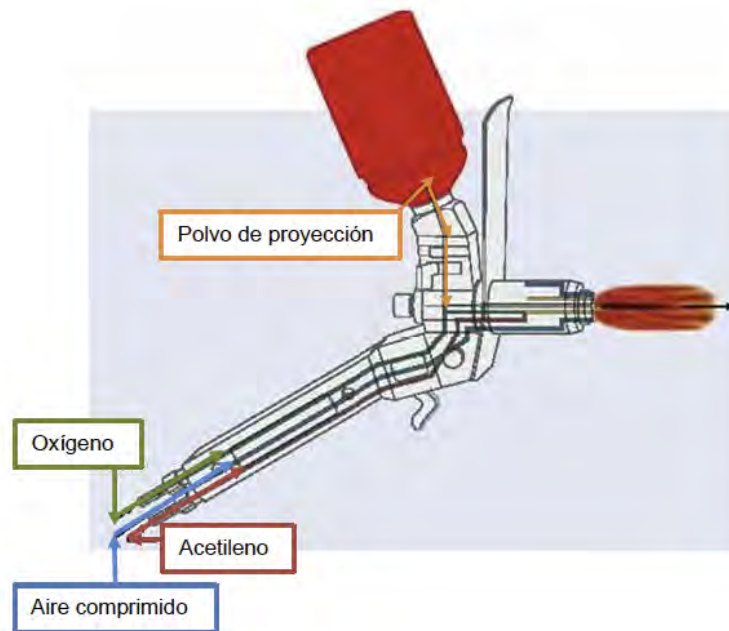


Figura 3.25. Distribución del interior de la pistola de proyección térmica oxifuel modelo Castodyn DS 8000, fuente: (Castolin Eutectic, S.A.)

Para controlar el aporte calorífico, la pistola dispone de una válvula giratoria que regula el paso del flujo de acetileno, y que se puede leer en un manómetro acoplable (fig. a). También dispone de un dispositivo de cierre rápido, que no es más que una palanca (fig. b).

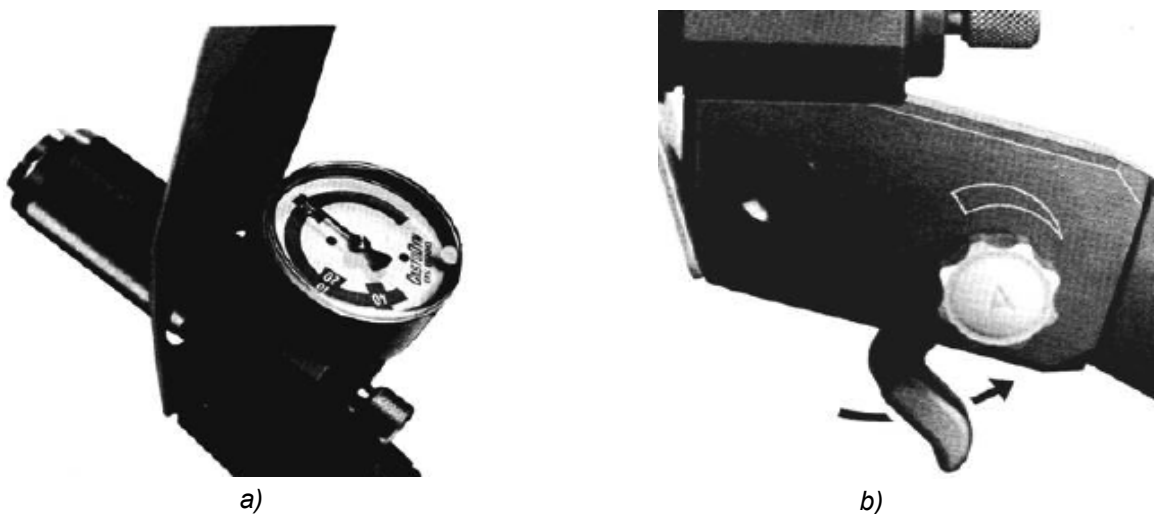


Figura 3.26. (a) Control de caudal de gases y (b) palanca de cierre rápido uente: (Castolin Eutectic, S.A.)

La calidad del recubrimiento se puede determinar como:

1. Adherencia del recubrimiento al sustrato.
2. Homogeneidad.
3. Porosidad (abierta o cerrada).
4. Rugosidad.
5. Coloración.

Para conseguir el recubrimiento deseado es necesario controlar los distintos parámetros de proyección como:

1. Presión de acetileno.
2. Presión de oxígeno.
3. Presión de aire.
4. Tipo de llama.
5. Distancia de proyección.
6. Flujo de polvo.
7. Número de pasadas.
8. Tiempos de residencia.

En la siguiente tabla se resumen los valores de los parámetros fijos utilizados.

Tabla 3.7. Parámetros de proyección térmica oxifuel fijos

Número de pasadas de proyección (caras frontales)	4
Flujo del polvo (g/min)	3
Presión de acetileno (bar)	0,7
Presión de oxígeno (bar)	3
Tipo de llama	neutra

3.5.1.1 Portamuestras

Para poder proyectar la capa de enganche en las piezas de 2 por 10 cm se utilizó el siguiente portamuestras.



Figura 3.27. Portamuestras para proyección

Con este diseño se pueden proyectar las dos caras, girando dicho portamuestras. Las caras laterales se decide no recubrirlas, ya que estas piezas se deberán cortar después de la proyección por plasma para poder caracterizar el recubrimiento multicapa.

3.5.2. Proyección térmica de alta temperatura con plasma

Para la obtención del recubrimiento cerámico se opta por la utilización de la proyección térmica por plasma atmosférico (APS, Atmospheric Plasma Spray).

Este proceso de proyección es básicamente la pulverización de material fundido o semi-fundido sobre una superficie a través de un proceso térmico donde el calor se genera por un arco eléctrico a causa de una descarga de alto voltaje iniciada en un cañón de plasma, lo cual genera altas temperaturas, que actúa como fuente de calor para disociar e ionizar, y así formar el plasma que fluye alrededor del cátodo y sale al inyector del ánodo como llama libre o neutral del plasma, el cual no lleva corriente eléctrica, y proceso cinético para generar un recubrimiento.

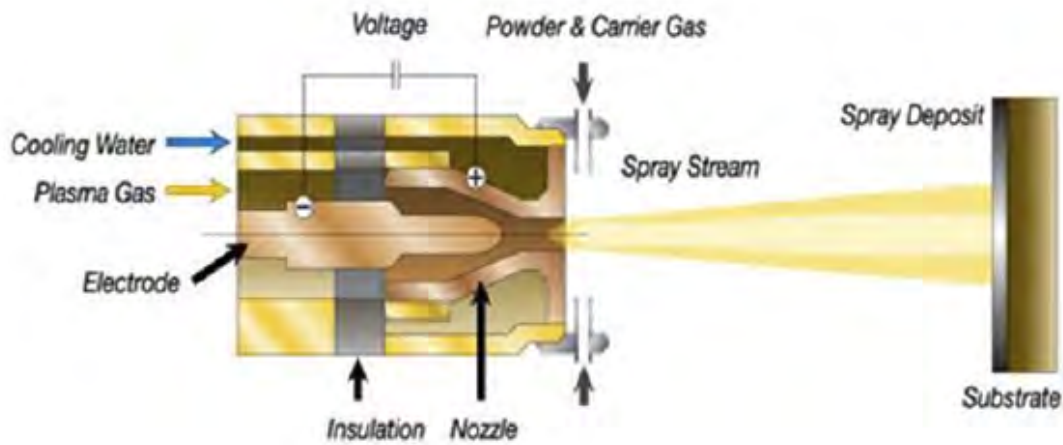


Figura 3.28. Proyección térmica por Plasma Atmosférico (APS).

El arco se forma por el calentamiento de la resistencia entre dos electrodos no consumibles, los cuales consisten en un cátodo de tungsteno y un ánodo de cobre, ambos refrigerados por agua. El cañón es alimentado por con un flujo continuo de gas (Ar, H₂, He, N₂). Un medio relativamente inerte, ionizado por el arco eléctrico, es comprimido y acelerado por el cañón, de tal forma que sufre una expansión volumétrica saliendo como un flujo gaseoso o chorro de plasma, a través de una tobera a altas velocidades y temperaturas de 9700°C.

El material para formar capa, que se puede encontrar en forma de polvo o de alambre, es introducido en el chorro de plasma, donde es fundido y acelerado hacia el sustrato, según un proceso de rápida solidificación las partículas que impactan a altas velocidades absolutas (200-500 m/s), van formando un recubrimiento con excelentes características de adherencia, cohesión, densidad interna y espesores a partir de 0,3-6 mm, dependiendo de los materiales de la capa o recubrimiento, y del sustrato (Bunshah y Weissmantel, 2000; Pawlowski, 2008). Este proceso de pulverización de plasma es realizado correctamente se denomina “proceso en frío” ya que la temperatura del sustrato se puede mantener baja durante el proceso, evitando así posibles daños o cambios metalúrgicos y distorsión del material que conforma el sustrato.

El plasma utilizado, con una temperatura de más de 8000°C a presión atmosférica, permite la proyección de óxidos cerámicos tales como Al₂O₃, ZrO₂ (estabilizado con MgO, CeO, Y₂O₃, etc), TiO₂ y Cr₂O₃. Pero para evitar una deposición baja, la temperatura de fusión debe ser de al menos 300 K, inferior a la temperatura de evaporación o de descomposición del material.

La pulverización con plasma tiene la ventaja que puede pulverizar materiales con un punto de fusión muy alto (metales refractarios, materiales cerámicos,..) que con otros procesos como los de combustión no serían capaces de reblandecer. Por este y otros motivos los recubrimientos obtenidos por este proceso son, generalmente, más densos, fuertes y limpios que otros procesos de pulverización térmica, a excepción de la pulverización en frío, HVOF y HVOF.

Las desventajas del proceso de pulverización de plasma son el costo relativamente alto y la complejidad del proceso.

Hay que tener en cuenta una serie de parámetros de control para una correcta deposición sobre el sustrato del material.

Se utiliza un gas primario (argón o nitrógeno) con un contenido variable de un gas secundario (helio o hidrógeno), y el caudal de dichos gases influye en la velocidad de las partículas para ser proyectadas. Por otra parte, el tipo de gas secundario empleado y su concentración respecto al caudal total de gas también influye en la temperatura de llama y el calor transmitido a las partículas.

La distancia de la pistola al sustrato, marca el tiempo que las partículas están en contacto con la llama y con las condiciones ambientales. Una vez que las partículas abandonan la llama, comienzan a enfriarse y desacelerarse.

Al aumentar la intensidad de corriente, aumenta la ionización del gas, por lo que aumenta la temperatura de la llama. Este parámetro es difícil de controlar porque depende del desgaste de los electrodos.

Variando el ángulo del inyector se puede modificar la trayectoria de las partículas, de tal forma que circulen por el centro, la periferia o rebasen la llama. Con un inyector corto, el polvo entra más disperso en la llama. Con un inyector ancho, se obtiene un caudal de alimentación del polvo mayor.

El caudal de gas portador influye en la forma de cómo entra el polvo en la llama por lo que está relacionado con la temperatura, trayectoria y velocidad del polvo.

El grado de fusión de las partículas depende del tamaño de estas, además y la naturaleza del material (conductividad térmica y puntos de fusión y vaporización). Por tanto, las partículas finas precisan un menor aporte de calor para su fundido y su velocidad durante la proyección es mayor.

Los parámetros de proyección óptimos para el recubrimiento sea bueno depende de la naturaleza del material.

El equipo utilizado ha sido el modelo A-3000S de la marca Plasma Technik con la antorcha F4. La temperatura del plasma en la región del calentamiento del polvo es

del rango de 6000 a 15000°C, significativamente superior al punto de fusión de cualquier material. Para la generación del plasma.

Tabla 3.8. Parámetros fijos de proyección por plasma

Arc current,	530 A
Arc voltage	72 V
Gas primario plasma	Argón (Ar), slpm 41
Gas auxiliar plasma	Hidrógeno (H ₂), slpm 14
Carrier gas	Argón (Ar), slpm 3,5
Feeding distance	6 mm
Powder injector diameter	1,8 mm
Nozzle diameter	6 mm
Spray distance	120 mm
Spray velocity	1000 mm/min

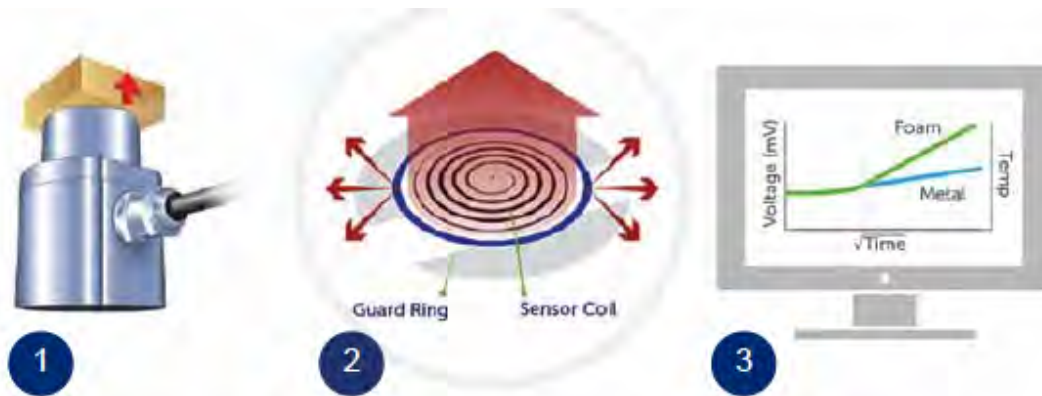
3.6. Conductividad térmica

Para medir la conductividad térmica se dispone del equipo C-Therm TCi Thermal Conductivity Analyzer TH130041 de la empresa C-Therm Technologies.

Con este equipo se puede medir la conductividad térmica (también su efusividad) de forma no invasiva, es decir, las muestras permanecen inalteradas y reutilizables.

El TCi está provisto de un sensor versátil para probar todo tipo de materiales sólidos, polvos, pastas y líquidos.

El sensor de reflectancia de calor interfacial unilateral aplica una fuente de calor constante momentánea a la muestra. La conductividad térmica y la efusividad se miden directamente, proporcionando una descripción detallada de las características térmicas de la muestra.



The TCi is factory-calibrated for directly measuring both thermal conductivity (k) & thermal effusivity:

k
Thermal
Conductivity

&

$$\text{Effusivity} = \sqrt{k\rho c_p}$$

Where:

k = thermal conductivity ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)

ρ = density (kg/m^3)

c_p = heat capacity ($\text{J/kg} \cdot \text{K}$)

Figura 3.29. Esquema de funcionamiento del equipo de conductividad térmica, fuente: (C-Therm Technologies)

La explicación del proceso es la siguiente:

1. Se aplica una corriente conocida a la espiral del sensor elemento calefactor, que proporciona una pequeña cantidad de calor.
2. El anillo de protección del sensor se dispara simultáneamente y soporta un intercambio de calor unidimensional entre la bobina del sensor principal y la muestra. La corriente aplicada a la bobina da como resultado un aumento de temperatura en la interfaz entre el sensor y la muestra, lo que induce un cambio en la caída de voltaje del elemento sensor.
3. El aumento de temperatura se controla con el voltaje del sensor y se utiliza para determinar el propiedades termofísicas de la muestra. La conductividad térmica es inversamente proporcional a la tasa de aumento en el voltaje del sensor (o temperatura incrementada). El aumento de voltaje será más pronunciado para materiales de conductividad térmica menores (por ejemplo, espuma) y más plano para materiales de mayor conductividad térmica (por ejemplo, metal) (C-Therm Technologies).

Los resultados se informan en tiempo real haciendo mediciones de conductividad rápida y sencilla.



Figura 3.30. Sensor del C-Therm TCi sin o con la muestra

3.7. Análisis de dureza

La dureza es una condición de la superficie del material, no representa ninguna propiedad de la materia y está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material. Si bien, es un término que da una idea de solidez o firmeza, no existe una definición única acerca de la dureza y se la suele definir arbitrariamente en relación con el método particular que se utiliza para la determinación de su valor.

De esta manera algunas definiciones son:

- Resistencia a la indentación permanente bajo cargas estáticas o dinámicas (dureza por penetración).
- Absorción de energía bajo cargas de impacto o dinámicas (dureza por rebote).
- Resistencia a la abrasión (dureza por desgaste).
- Resistencia al rayado (dureza por rayado).

En general se entiende por dureza, la propiedad que tienen los materiales de resistir la penetración de un indentador bajo carga, luego se define dureza como la resistencia de un material a la deformación plástica localizada.

Los ensayos más utilizados son los de resistencia a la indentación. El ensayo varía en función de la geometría del indentador, siendo estos:

- Ensayo Brinell: En el ensayo de dureza Brinell el penetrador es una bola de acero extraduro de diámetro D , que se apoya sobre la probeta a estudiar; ejerciendo sobre la misma una fuerza P durante un tiempo t dado, aparece una huella de diámetro d sobre el metal. La dureza Brinell viene definida por:

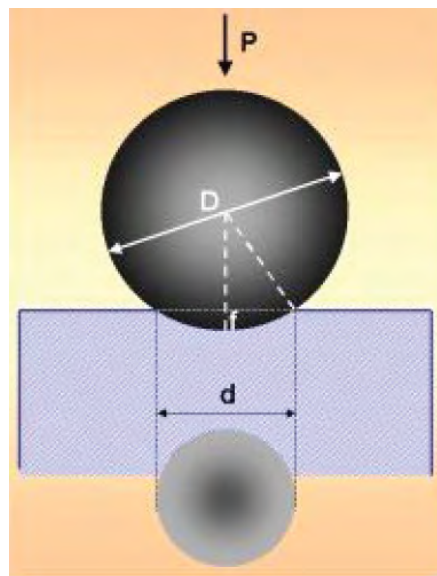


Figura 3.31. Esquema de dureza de ensayo Brinell

$$HB = P/S$$

Siendo:

S la superficie de la huella, casquete esférico en mm^2

P se expresa en kg fuerza.

También puede expresarse de la siguiente manera:

$$HB = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

La selección de las cargas (P) y diámetros (D), va en función del espesor de la pieza a ensayar, pues los resultados de dureza quedan falseados cuando pequeños espesores son ensayados con grandes cargas. La norma indica la forma de selección de las cargas, materiales y diámetro de bolas, estableciendo para cada material una relación entre la carga y el cuadrado del diámetro, la cual constituye la constante del ensayo, C_e :

$$C_e = P/D^2$$

Se consigue obtener unidades Brinell de dureza equiparables para una misma aleación, si se mantiene constante, para distintas cargas de ensayo, el parámetro C_e .

En consecuencia, el tipo de ensayo Brinell queda definido por: el diámetro de la bola, la carga, y el tiempo de permanencia de la carga. Cada tipo de ensayo Brinell, se expresa en la forma, $[n \text{ HBD}/P/t]$.

- **Ensayo Vickers:** El ensayo de dureza Vickers es, como el Brinell, un ensayo cuyo objetivo es la determinación de la superficie lateral (S) de la huella. El penetrador es una pirámide de diamante de base cuadrada, cuyo ángulo en el vértice es de 136° .

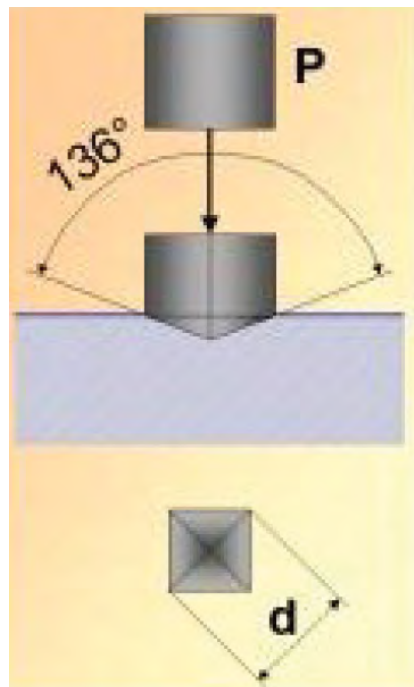


Figura 3.32. *Penetrador Vickers*

$$HV = 2P \text{ sen}68^\circ/d^2 = 1.8544 P/d^2$$

La selección de la carga se realiza en función inversa a su dureza. La norma establece los distintos aspectos de este ensayo. Como en el ensayo Brinell, la aplicación de la carga se realiza con una velocidad mínima (v_m) y se requiere un tiempo mínimo de permanencia (t) entre 15 y 20 segundos generalmente. La denominación de la dureza obtenida se realiza citando las siglas HV seguido de la carga utilizada y del tiempo de permanencia, separado por barras, por ejemplo, [nHV/P/t].

- Ensayo Rockwel: En los ensayos de dureza Rockwell, las unidades de dureza se establecen por la medida de la profundidad (e) de la huella de acuerdo con el modelo:

$$HR = A - e \text{ (mm)}/0.002$$

El ensayo es aplicable a todo tipo de materiales metálicos:

- Blandos. Se utiliza como penetrador una bola de acero templado, similar al del ensayo Brinell, con diámetros de bola y cargas normalizados para cada tipo de ensayos.
- Duros. Se utiliza como penetrador un cono de diamante de 120° de ángulo de vértice redondeado en la punta. Se usan cargas normalizadas de 60, 100 y 150 kilogramos.
- Pequeños espesores en materiales blandos o duros. Es el caso de flejes, chapas delgadas o también sobre capas endurecidas, cementadas o nitruradas. En este supuesto se usa la modalidad de pequeñas cargas especificadas en la norma, 3 kilogramos de precarga y 15, 30 o 45 kilogramos de carga. Se conoce este tipo de ensayos como Rockwell superficial.

La denominación de la dureza Rockwell ensayada es por escalas, de A a L, que identifica la precarga, carga y tipo de penetrador, según se especifica en la siguiente tabla.

Tabla 3.9. Parámetros para ensayo de dureza Rockwell

ESCALA	CARGA (kg)	PENETRADOR	MATERIALES TIPICOS PRBADOS
A	60	Cono de diamante	Materiales duros en extremo, carburos de wolframio, etc.
B	100	Bola de 1/16"	Materiales de dureza media, aceros al carbono bajos y medios, latón, bronce, etc
C	150	Cono de diamante	Aceros endurecidos, aleaciones endurecidas y revenidas.
D	100	Cono de diamante	Acero superficialmente cementado.
E	100	Bola de 1/8"	Hierro fundido, aleaciones de aluminio y magnesio.
F	60	Bola de 1/16"	Bronce y cobre recocidos.
G	150	Bola de 1/16"	Cobre al berilio, bronce fosforoso, etc.
H	60	Bola de 1/8"	Placa de aluminio.
K	150	Bola de 1/8"	Hierro fundido, aleaciones de aluminio.
L	60	Bola de 1/4"	Plásticos y metales suaves, como el plomo.

Con objeto de obtener ensayos reproducibles, la máquina obtiene el valor "e", por incrementos de las cargas aplicadas de acuerdo con la secuencia siguiente.

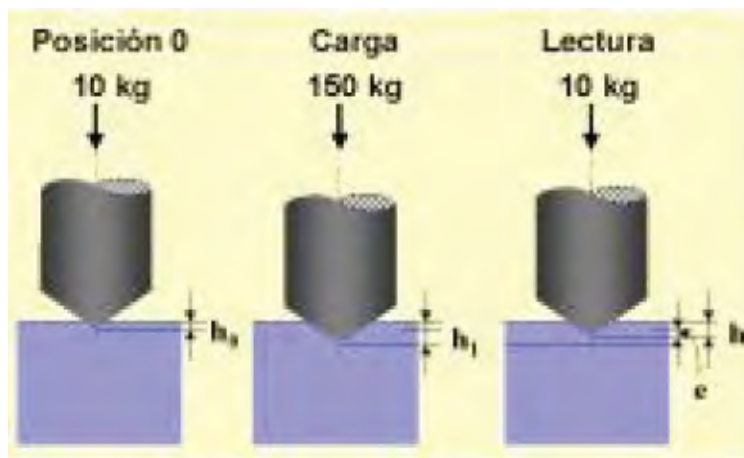


Figura 3.33. Secuencia de cargas y profundidades en el ensayo Rockwell

- 1.- Aplicación de una carga previa, $F_0 = 3 \text{ kg}$. Esta sirve para tomar una referencia h_0 , independiente del estado superficial.
- 2.- Aplicación de la sobrecarga de ensayo, F_1 , con lo que se alcanza h_1 .
- 3.- Eliminación de la sobrecarga F_1 , con lo que se recupera la deformación elástica y se conserva el remanente. La profundidad alcanzada es h .

4.- La profundidad de la huella está definida por $e=h-h_0$.



POSICIONES PENETRADOR

Posición A = Precarga 3 Kg.			Posición B = Precarga 10 Kg.		
Método	Penetrador	Carga Kg.	Método	Penetrador	Carga Kg.
HR 15N		15	→ HRA	Cono 120°	
HR 30N	Cono 120°	30	● HRF	Bola 1/16"	60
HR 45N		45	→ HRH	Bola 1/8"	
HR 15T		15	→ HB5/62,5	Bola 5	62,5
HR 30T	Bola 1/16"	30	→ HB2,5/62,5	Bola 2,5	62,5
HR 45T		45	→ HRD	Cono 120°	
			→ HRB	Bola 1/16"	100
			→ HRC	Cono 120°	
			→ HRG	Bola 1/16"	150
			→ HRK	Bola 1/8"	
			→ HB 2,5/187,5	Bola 2,5	187,5
			→ HB2,5/31,25	Bola 2,5	31,25
			→ HBS/31,25	Bola 5	31,25

NOTA: Para efectuar el giro del penetrador izquierda, quitar pesa superior de 10 Kg.

HOYTOM

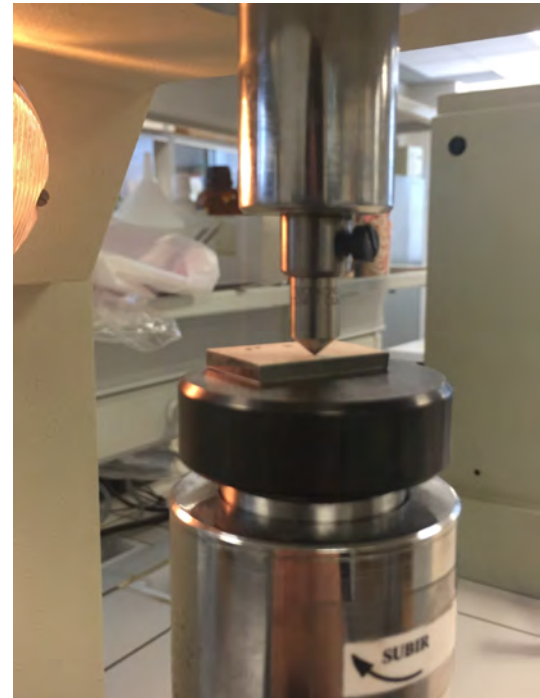




Figura 3.34. Imágenes del durómetro Hoytom

Se utiliza en método de Rockwell superficial con punta de diamante en forma de cono y rango RH15N (15 kg de peso). El método Rockwell con rango RH15N es el que generalmente se utiliza para la determinación de la dureza de capas finas o chapas de 0,15 mm de espesor.

3.8. Cortadora

Con la cortadora metalográfica de alta precisión de la marca Struers modelo Accutom-10 se cortaron diferentes piezas de las diferentes muestras con diferente proporción de material de refuerzo y capa cerámica.

Se cortaron piezas para poder realizar los ensayos de termogravimetría de geometría 8,5 cm de ancho (con el orificio centrado) por 2 cm de largo. Los parámetros utilizados en la cortadora fueron: velocidad de avance 0,030 m/s con una velocidad del disco de corte de 3000 rpm.

También se cortaron 2 piezas de aproximadamente 20 por 1,5 mm de las 14 muestras para introducirlas en la mufla durante 100 horas a temperaturas de 1000°C y 1200°C, y analizar las fases creadas.

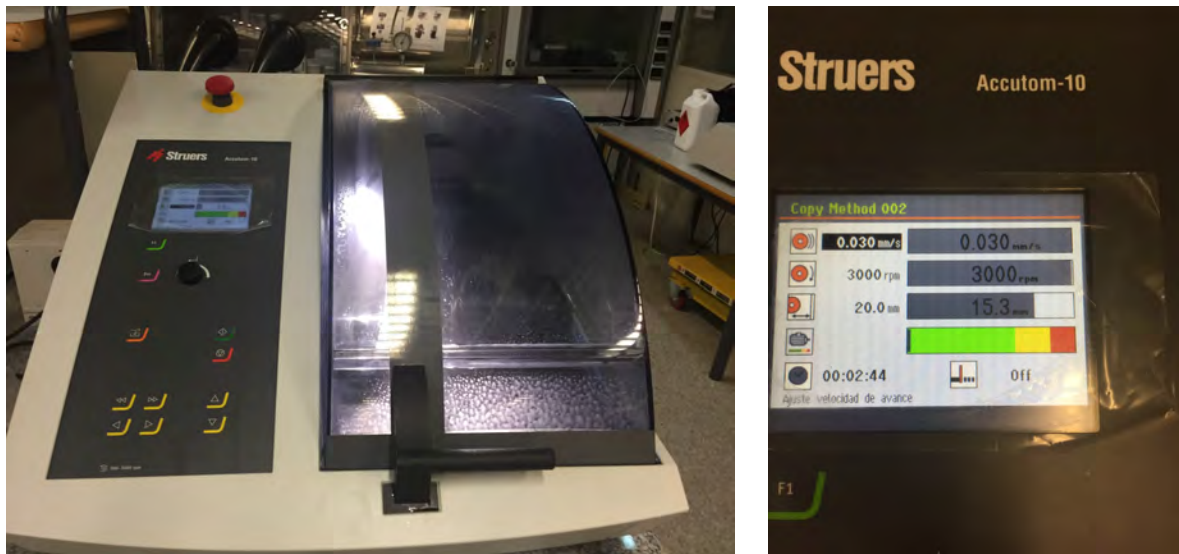


Figura 3.35. Imágenes de la cortadora de precisión Accutom-10 de la casa Struers

3.9. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis) detecta variaciones de peso de la muestra durante el calentamiento o enfriamiento de la misma. El ensayo más importante para poder determinar la cinética de la oxidación es la termogravimetría. Con esta técnica se puede determinar los cambios de masa que tiene lugar a la ganancia o pérdida de peso debido al proceso de oxidación, bien en función de la temperatura o en función del tiempo de ensayo a temperatura constante (Khanna, 2002).

El primer tipo de ensayo corresponde a la llamada termogravimetría dinámica, la cual permite obtener información sobre la energía de activación de reacción necesaria. Para la investigación interesa los ensayos de oxidación isotérmica, ya que son los que ofrecen mayor información sobre el proceso. De igual forma, si se realizan este tipo de ensayos a diferentes temperaturas también se obtiene información correspondiente a las energías de activación de distintos procesos.

El equipo utilizado es una termobalanza de la marca Seraram, modelo TGA 92, el cual lleva asociado un controlador automático de sistema con monitor para visualizar los resultados, un recirculador de refrigeración y las instalaciones de argón y gas sintético.



Figura 3.36. Termobalanza TGA 92

El equipo consta de una balanza de alta sensibilidad (10^{-5} gr), en la que en un extremo cuelga la probeta para ensayar. Dicha probeta es introducida en la cámara de un horno que establece la temperatura y el medio de ensayo. Mediante unos solenoides se registran las variaciones de masa producida en la probeta a través de la balanza, que posteriormente un transductor permite su visualización en el ordenador.

Se muestra un esquema general del equipo.

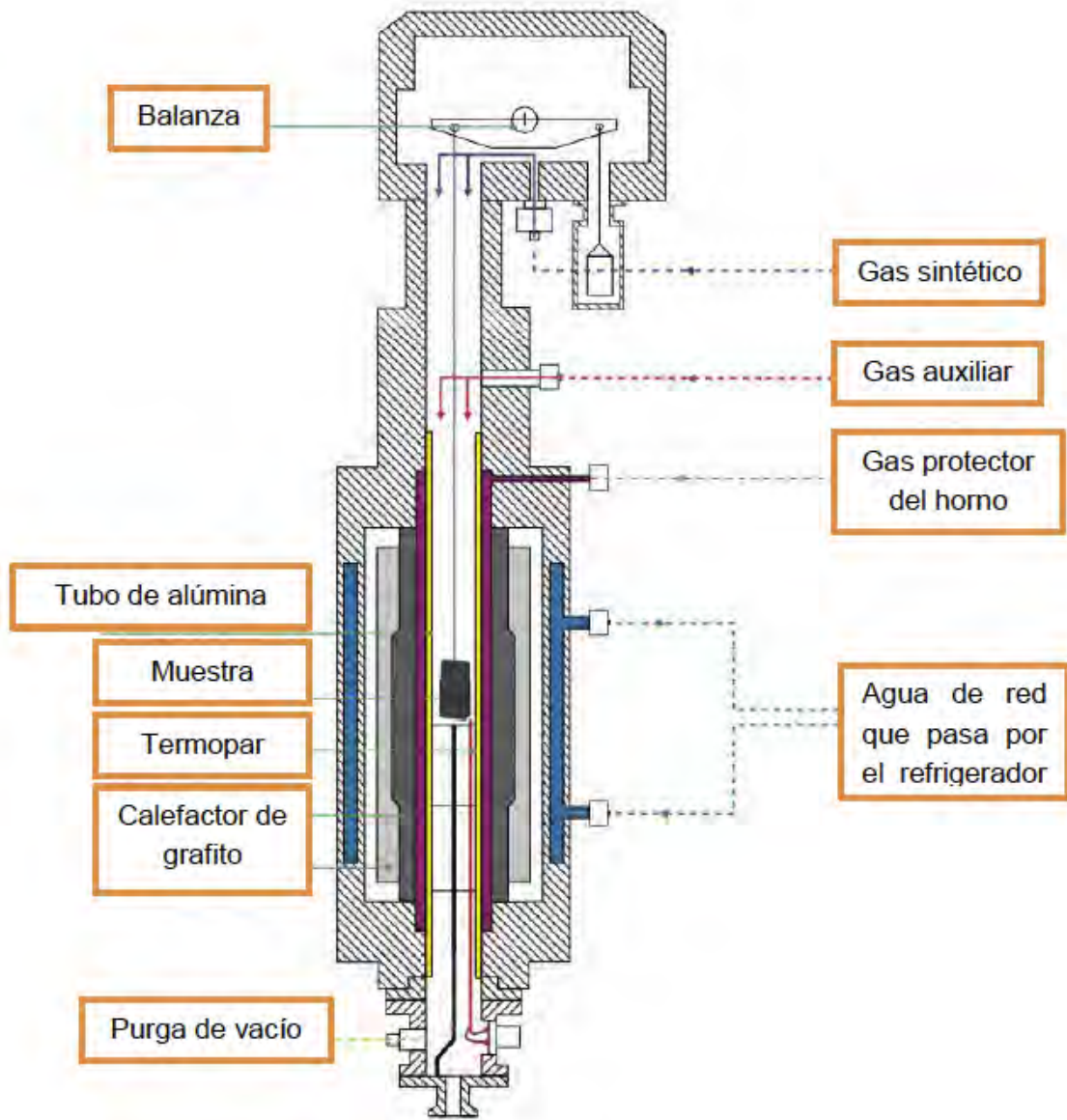


Figura 3.37. Esquema general de la termobalanza TGA 92

En la siguiente figura se observa con mayor detalle el funcionamiento de una termobalanza en su conjunto.

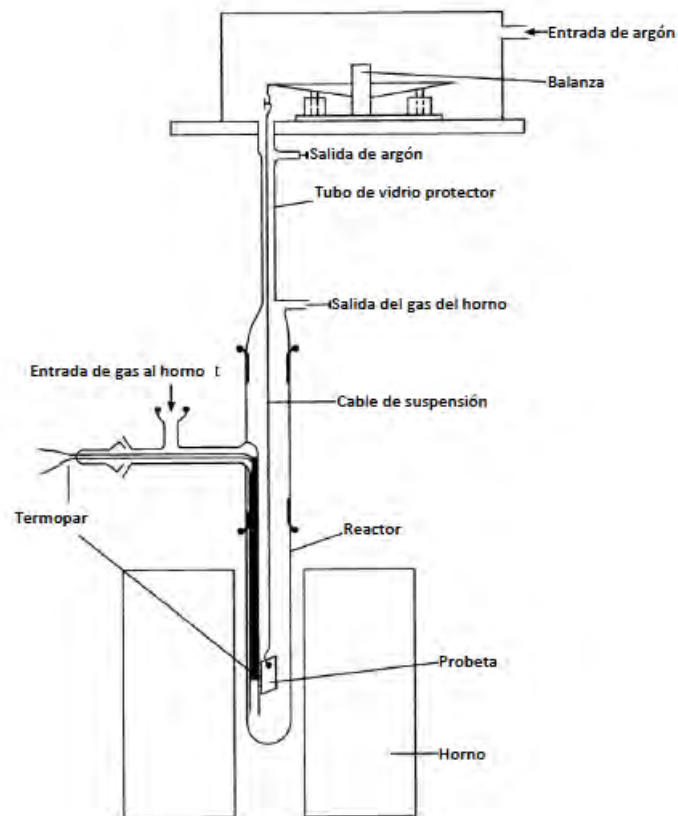


Figura 3.38. Esquema de funcionamiento de la termobalanza TGA 92

Se observa la muestra colgada en uno de los extremos de la balanza, introducida en la cámara de reacción, a su vez rodeada por un calentador de grafito, que proporciona la energía térmica necesaria. Por la zona inferior de la cámara se introduce el gas que simula las condiciones de servicio, mientras que por la parte superior se introduce un gas inerte para protegerla, que generalmente es argón.

En las siguientes figuras se muestra una imagen de la colocación de la muestra para el ensayo y otra imagen de detalle de la balanza.



Figura 3.39. (a) montaje de la muestra para la realización del ensayo de oxidación a alta temperatura y (b) detalle de su balanza

Para la experimentación todas las muestras se ensayan en un ambiente de aire sintético, a presión de 1.1 bar, y argón como gas de protección a presión de 1.5 bar.

El tiempo de duración del ensayo es de 100 horas, tiempo suficiente para evaluar los cambios con los distintos recubrimientos a evaluar para ambientes de oxidación a alta temperatura.

La velocidad de calentamiento y enfriamiento de las diferentes probetas es programada para 50 K/min. Las temperaturas a ensayar son 1000°C y 1200°C.

Tabla 3.10. Condiciones de ensayo termogravimétrico

Presión de aire sintético (bar)	1.1
Presión de argón (bar)	1.5
Tiempo de ensayo (horas)	100
Temperaturas de ensayo (°C)	1000 1200
Velocidad de calentamiento/enfriamiento (K/min)	50

3.9.1. Sistema de control y representación de resultados

Una de las principales ventajas de utilizar un aparato gravimétrico es la posibilidad de disponer de registro continuo de la cinética de reacción de oxidación a altas temperaturas a través de un monitor. Además se pueden identificar muchas reacciones que pueden quedar ocultas por otros métodos, como los de la gráfica-ejemplo de la siguiente figura.

- El desprendimiento de pequeñas cantidades de la capa de óxido es detectado de inmediato como un balance de pérdida de masa.
- La separación de la capa de óxido desde la superficie del metal se registra cuando el balance muestra una lenta reducción de la tasa de oxidación, muy por debajo de las tasas que se espera de las leyes normales de reacción.
- El agrietamiento del recubrimiento se indica mediante pequeños aumentos en la tasa de ganancia de masa.

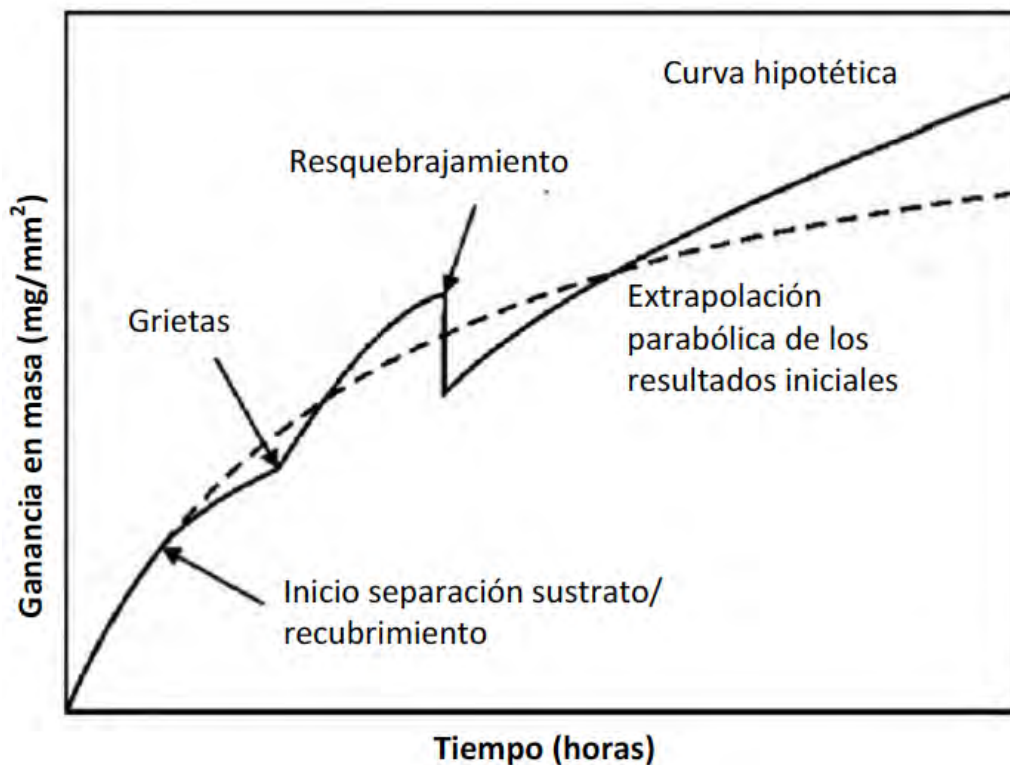


Figura 3.40. Hipotética gráfica que representa la ganancia en masa respecto al tiempo para una reacción de oxidación, donde se muestran posibles situaciones (de forma exagerada), fuente: (Khanna, 2002).

3.10. Horno de mufla

Las 28 muestras cortadas de dimensiones aproximadas 100 por 1,5 mm se introducen en el horno para poder determinar cómo aguanta la oxidación a altas temperaturas la muestra con los diferentes recubrimientos y analizar después las fases presentes.

El horno mufla utilizado es Thermolyne 47900.



Figura 3.41. Horno de mufla Thermolyne 47900

Para ello, se introducen 14 muestras con diferentes recubrimientos al horno mufla a 1000°C durante 100h. Posteriormente se repite el proceso para 1200°C y 100h.

Es fundamental que el enfriamiento hasta temperatura ambiente se realice con el horno cerrado. Cualquier apertura antes de alcanzar dicha temperatura puede hacer saltar el recubrimiento debido a un posible choque térmico.

3.11. Microestructura

3.11.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica permite una primera valoración de la estructura y la morfología, tanto de los polvos de partida como de los recubrimientos.

El principio de funcionamiento de estos microscopios es la iluminación de un objeto a través de una fuente de luz, que al atravesar unas lentes inciden sobre la muestra, devolviendo una imagen ampliada de la misma.

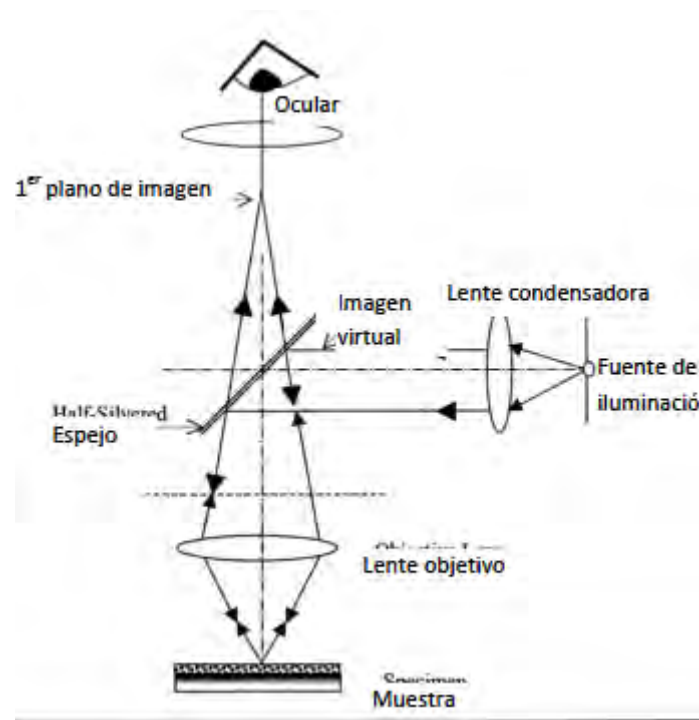


Figura 3.42. Fundamento físico de funcionamiento del microscopio óptico, fuente: (Cervera González, 2011)

La información principal que puede aportar el microscopio óptico es la microestructura, morfología de los granos, existencia de distintas fases, porosidad, impurezas, etc. Para las capas de óxidos, es posible evaluar las irregularidades superficiales, grietas y delaminación o desconchado de éstos.

El microscopio utilizado en esta investigación es de la marca Leica.

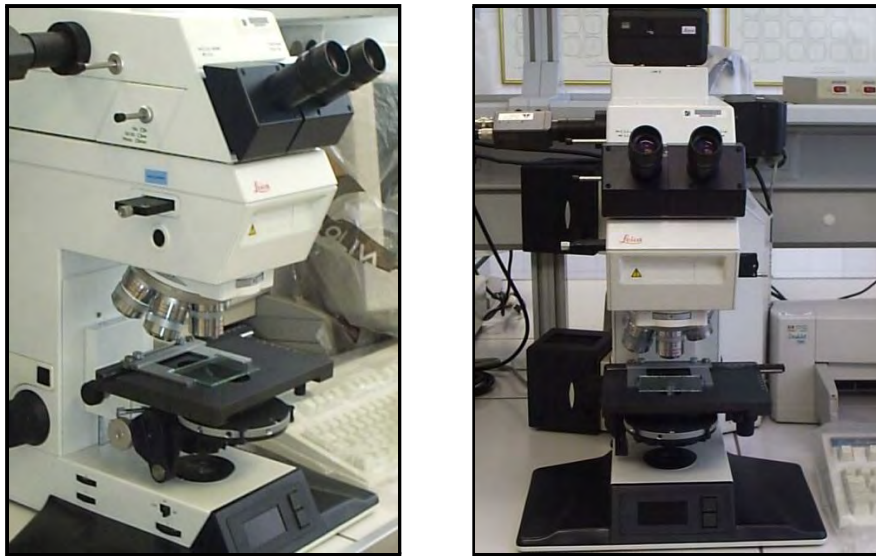


Figura 3.43. Microscopio óptico Leica

3.11.2. Microscopía electrónica de barrido y Rayos X (SEM-EDS)

3.11.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se mejora la observación de las muestras sólidas para su caracterización ya que, debido a su menor longitud de onda, permite estudiar a mayor resolución de imagen, así como mayor magnificación y profundidad de campo. Proporcionando así, información sobre las características topográficas, morfología, distribución de fases e incluso composición elemental (si existe el dispositivo adecuado, cómo se comenta en el siguiente punto).

Esto hace de la microscopía electrónica de barrido una de las técnicas de caracterización más conocidas y más usadas para la observación de superficies, que acompañada de análisis por rayos-X, además, resulta muy atractiva desde el punto de vista de agilidad y economía. Tiene la ventaja de que es una técnica no destructiva y sirve como técnica complementaria de otras como difracción de rayos-X.

Esta técnica se fundamenta en la interacción de un haz de electrones con el material que se pretende estudiar. Este haz, muy fino, intenso y estable, realiza un rastreo coordinado sobre la zona de interés del material estudiado, originando señales diversas que, convenientemente tratadas, aportan información morfológica, estructural y microanalítica.

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante un haz de electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje, aumentando su temperatura. Un ánodo cargado situado en frente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad.

El haz de electrones se colima, utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas, también se aceleran a alta energía y se orientan las trayectorias hasta hacer incidir sobre la muestra que se encuentra bajo vacío y con un recubrimiento de oro o grafito, si ésta no es conductora, para generar una vía a tierra.

El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar.

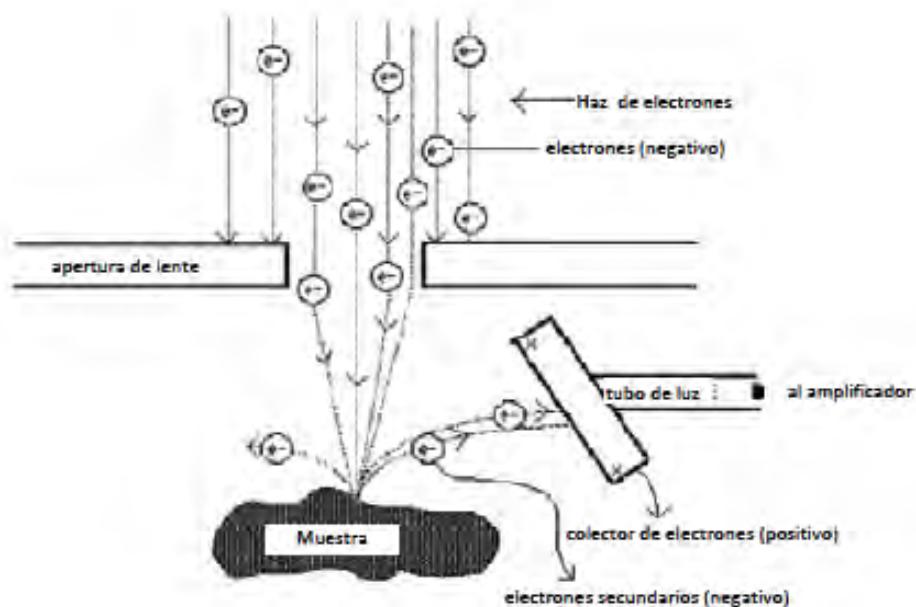


Figura 3.44. Esquema de funcionamiento del SEM, fuente: (Cervera González, 2011)

La microscopía electrónica de barrido tiene como finalidad fundamental la obtención de imágenes, de forma que se emplean diferentes señales en función de la aplicación o información a obtener. Hay que destacar las siguientes posibilidades:

- Imágenes mediante electrones secundarios: Son las imágenes resultantes de la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones de la superficie de menor energía. Aporta información morfológica y topográfica de máxima resolución. Permite visualizar

muy claramente la porosidad de los recubrimientos. Dato importante para recubrimientos generados por proyección térmica.

- Imágenes mediante electrones retrodispersados. Son el resultado de la colisión elástica del haz de electrones con los electrones de las primeras capas. La intensidad de la emisión resultante es función del peso atómico de los átomos del material. Proporciona información morfológica y de composición. De menor resolución que las imágenes de secundarios, el uso de los electrones más energéticos, retrodispersados, aporta información superficial de la muestra, aunque la mayor capacidad de penetración disminuye la resolución de las imágenes. Además, también se aporta información de la composición atómica de la muestra dado que la señal es más intensa en las zonas ricas en elementos pesados debido a la mayor probabilidad de deflexión de los electrones en estos.
- Microanálisis por Rayos X (EDS), que se describe en el siguiente apartado.

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido JEOL 7001F con un cañón de electrones de 0,1-30kv, FEG de cátodo caliente.

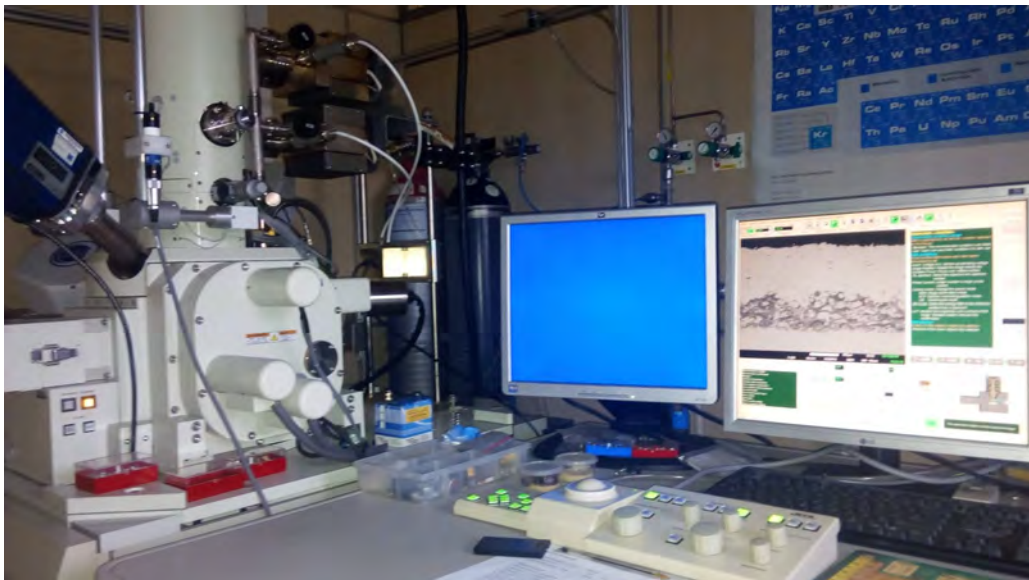


Figura 3.45. Imagen del Microscopio de barrido JEOL 7001F FEG

3.11.2.2. Microanálisis por espectroscopía de dispersión de energías de rayos X (EDS)

El microanálisis elemental por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) es un sistema acoplado al equipo de SEM.

Cuando el haz de electrones interacciona con la superficie, estos excitan los electrones de la superficie que saltan a estados energéticos superiores. Éstos al relajarse, emiten una radiación que es propia de cada elemento. La fracción de esta radiación se encuentra dentro de la banda de rayos-X, la cual es recogida por un sensor y que con ayuda de un ordenador es representada. Cada pico del espectro representa la energía de transición para un átomo determinado.

Se puede cuantificar de forma aproximada estos átomos. El EDS posibilita realizar un análisis químicos cualitativos y semicuantitativo de la estequiometría de la capa de la muestra, además de parte del sustrato ya que tiene una penetración de decenas de micras.

Otra de las posibilidades que nos ofrece esta técnica es la realización de diversos tipos de microanálisis: de forma puntual (“spot”) o en forma de barrido (“mapping”) de los elementos presentes en la muestra.

Estos proporcionan información de la distribución espacial de los constituyentes de la muestra. De esta manera se puede analizar el efecto de la composición y las condiciones de oxidación sobre la cinética y el modo de crecimiento de los distintos óxidos generados a alta temperatura. El mapping puede realizarse indistintamente sobre superficies o sobre una línea concreta para calcular el perfil de composición de las zonas seleccionadas.

3.11.2.3. Preparación de muestras para el ensayo de microscopía electrónica

Se quiere conocer la microestructura de las siguientes muestras:

- 14 muestras a 1000 °C durante 100 horas.
- 14 muestras a 1200°C durante 100 horas.

Para ello es necesaria la preparación metalográfica de todas ellas.

3.11.2.3.1. Corte

Estas muestras extraídas de la mufla se cortan en la tronzadora de disco Buehler Abrasimet 2. Así se puede obtener un pequeño trozo transversal que recoja los dos lados de la muestra con su recubrimiento.

Para que los recubrimientos no salten al corte se utiliza una lámina de caucho.



Figura 3.46. Tronzadora Buehler Abrasimet 2 de disco abrasivo

3.11.2.3.2. Embutición en metacrilato

Los pequeños trozos de las muestras se someten a un proceso de embutición en metacrilato.

Para ello se introduce la muestra a analizar dentro del molde, asegurándose que la superficie a analizar se encuentre boca abajo (sobre el molde), con o sin ayuda de un film de sujeción. Esta muestra se cubre con metacrilato y es calentada a una temperatura de 160°C y a presión de entre 500 y 1000 psi durante 15 minutos.

Pasado ese tiempo se aumenta la presión a 300 psi y se enfría el molde con agua a contracorriente.

La prensa Metaserv de Buehler utiliza calor y presión para encapsular la muestra en un molde cilíndrico de 8 mm de altura. Esta técnica minimiza la contracción, protegiendo la muestra de esta manera y la preservación de los bordes, así como defectos de la superficie durante las etapas de preparación. La prensa incluye un

ciclo controlado de enfriamiento para mejorar aún más la retención del borde mientras que disminuye el tiempo total del ciclo de montaje.



Figura 3.47. Prensa Metaserv de Buehler

3.11.2.3.3. Desbaste

Las piezas obtenidas de la embudidora deben tratarse superficialmente. La primera etapa de acabado superficial es el proceso de desbaste.

El sistema de desbaste de metales por deslizamiento es un proceso para el mecanizado superficial de piezas. Este se basa en introducir las piezas en masa en un contenedor junto a un material abrasivo para desbaste o pulido y un aditivo generalmente en base acuosa.

Para la experimentación se usan 4 desbastadoras modelo Metaserv 2000 de la marca Buehler. Este modelo utiliza como material abrasivo un papel aportando agua para mejorar el deslizamiento.

El desbaste se realiza en 4 etapas, con papel abrasivo de SiC con las siguientes granulometrías de los abrasivos: P240, P400, P800 y P1200 respectivamente. Estos valores corresponden al tamaño de los granos del abrasivo por mm^2 , de forma que el proceso de desbaste debe avanzar de mayor a menor tamaño de grano (P1200) y siguiendo por orden decreciente hasta el más fino (P240). La muestra permanece durante 5 minutos en cada pulidora, cambiando el sentido de orientación según la dirección de pulido.



Figura 3.48.Desbastadora Metaserv 2000

La velocidad de rotación de los discos abrasivos es de 1500 r.p.m. y se utilizó agua de la red para mejorar el deslizamiento y para refrigerar.

3.11.2.3.4. Pulido

La segunda etapa del acabado superficial de la muestra es el pulido. El pulido tiene como finalidad eliminar la deformación inducida durante la etapa anterior de desbaste. Al mismo tiempo se consigue reducir la rugosidad superficial hasta niveles mínimos tolerados.

Este proceso se realiza en dos etapas mediante pulidoras, también de la marca Buehler. Se hace uso de abrasivos de pasta de diamante de 6 y 1 micras respectivamente y con aceite como refrigerante. Para cada pasta de abrasivo se cambia de disco. Cada muestra permanece en la pulidora durante 5 minutos por cada tamaño de partícula, empezando por la de 6 micras, y siguiendo en orden decreciente hasta la de 1 micra. La velocidad de giro del disco es de 200 r.p.m.



Figura 3.49. Pulidora Metaser de la marca Buehler

CAPÍTULO 4: EXPERIMENTACIÓN, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de estudiar la bibliografía y publicaciones recientes referentes a esta experimentación, se decide proyectar una capa intermedia (bond coat) con la técnica de proyección con oxifuel (OF) y el recubrimiento cerámico (top coat) por proyección térmica por plasma (APS). Ya que en las publicaciones estudiadas, la proyección de la capa intermedia se realiza con proyección térmica por plasma, método de proyección térmica más caro y complicado que la realizada con el oxifuel. Se espera que el equipo utilizado para la proyección térmica con oxifuel aporte la suficiente energía y velocidad para poder proyectar la aleación metálica utilizada como capa intermedia.

Basándose en los estudios realizados en el área de metalurgia de la universidad Jaume I, se experimenta con la proyección de una capa de material aglutinante y material de refuerzo de naturaleza cerámica realizada con la técnica de proyección térmica con oxifuel, y una segunda capa de material cerámico proyectada con plasma.

Según la bibliografía se decide utilizar como materiales del recubrimiento de la capa de enganche:

- Material que genera una matriz aglutinante (NiCrAlY), la cual acoge.
- Materiales de refuerzo que aportan dureza (alúmina micro y nanométrica).

La proporción matriz/refuerzo utilizada en la primera capa del recubrimiento varía desde 5% al 20%. Aunque en la bibliografía estudiada, la mejor proporción para conseguir una mejor compactación, y por tanto disminución de la porosidad obteniendo así unas propiedades mecánicas y químicas (resistencia a la oxidación a altas temperaturas) deseadas, era 60%/40%, se decide empezar la experimentación con estos porcentajes más bajos de material de refuerzo.

Las muestras del sistema multicapa se someten a un tratamiento térmico de temperaturas de 1000 y 1200°C durante 100 horas, para observar su comportamiento a oxidación a alta temperatura. Los datos se presentan en dos partes, para cada temperatura, la parte correspondiente a los recubrimientos con tamaño de partícula convencional (micro) y los de tamaño nanométrico.

Con el portamuestras diseñado por el departamento de materiales para la proyección térmica de alta velocidad de oxifuel presente en el laboratorio se permite recubrir las 6 caras de la muestra, pero como la siguiente capa proyectada con plasma será en las superficies mayores, se decide proyectar solo las dos caras principales. Ya que la muestra se corta para realizar los diferentes ensayos de caracterización, y que de esa forma las 4 áreas no recubiertas, son comunes en

todas las muestras. Aunque con el recubrimiento de las 6 caras de la muestra se consigue aislar por completo del aire atmosférico o del medio en el que se experimente el sustrato, fue imposible conseguir esto, pero al comparar las muestras la oxidación por los cantos se considera único y común a todas ellas.

Para empezar los ensayos, se decide trabajar como matriz la aleación de NiCrAlY, y como material de refuerzo, materiales de naturaleza cerámica como la alúmina, con tamaño medio de partícula micro y nano. Según estudios estos materiales forman un recubrimiento que protege el sustrato frente a la oxidación a alta temperatura, pero como ya se ha comentado, se desconoce cómo funcionan en un proceso de oxidación-corrosión con la adición de otra capa proyectada con plasma de alúmina micro y circonia estabilizada con itrio, para generar el sistema de barrera térmica.

4.1. Proyección térmica de la capa de anclaje (oxifuel)

La primera tanda de ensayos se muestra en la siguiente tabla. Se trabajó con diferentes porcentajes de material de refuerzo en la aleación NiCrAlY utilizada como matriz, que genera la capa de enganche en el sistema de barrera térmica.

Tabla 4.1. Diferentes porcentajes de material de refuerzo utilizados en la aleación NiCrAlY

Número de ensayo	Mezcla a proyectar
1	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃
2	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃
3	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro
4	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro
5	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano
6	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano
7	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro
8	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro
9	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano
10	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano
11	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro
12	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro
13	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano
14	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano

Las condiciones para proyectar son las nombradas anteriormente. El resto de parámetros necesarios para la proyección son los siguientes:

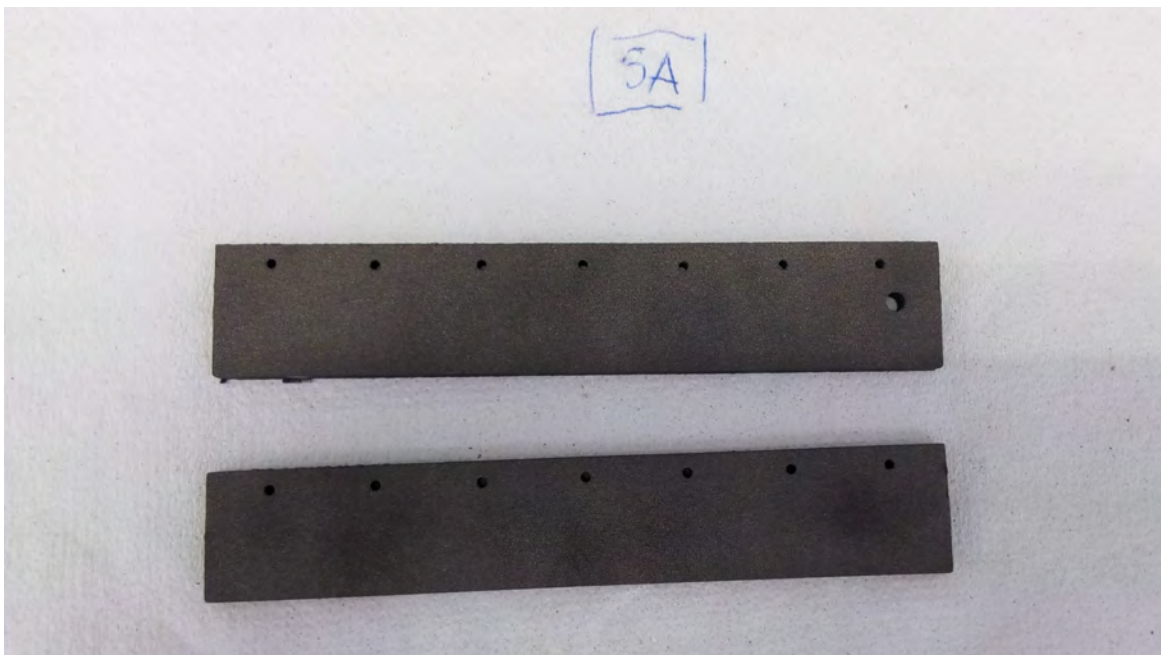
- Boquilla de 10.
- Distancia de proyección 150 mm.

- Presión de aire comprimido 3 bar.

Durante la experimentación es necesario bajar la cantidad de caudal de acetileno, ya que en ocasiones la temperatura de la muestra al proyectar se acercaba a 190°C, y se quiere trabajar entre 120-130°C.

En las siguientes imágenes se observa que se recubren dos muestras de las 14 (100 mm por 20 mm) con las mismas condiciones y proporciones de material de refuerzo. Esto se debe a que la capa de enganche o intermedia se recubre con la técnica del oxifuel, que posteriormente reciben la capa cerámica (alúmina micro y la otra con circonia estabilizada con itrio) por medio de la proyección por plasma atmosférico.

A continuación se muestran las muestras tras la proyección de la primera capa con oxifuel, con sus diferentes porcentajes de alúmina como material de refuerzo.



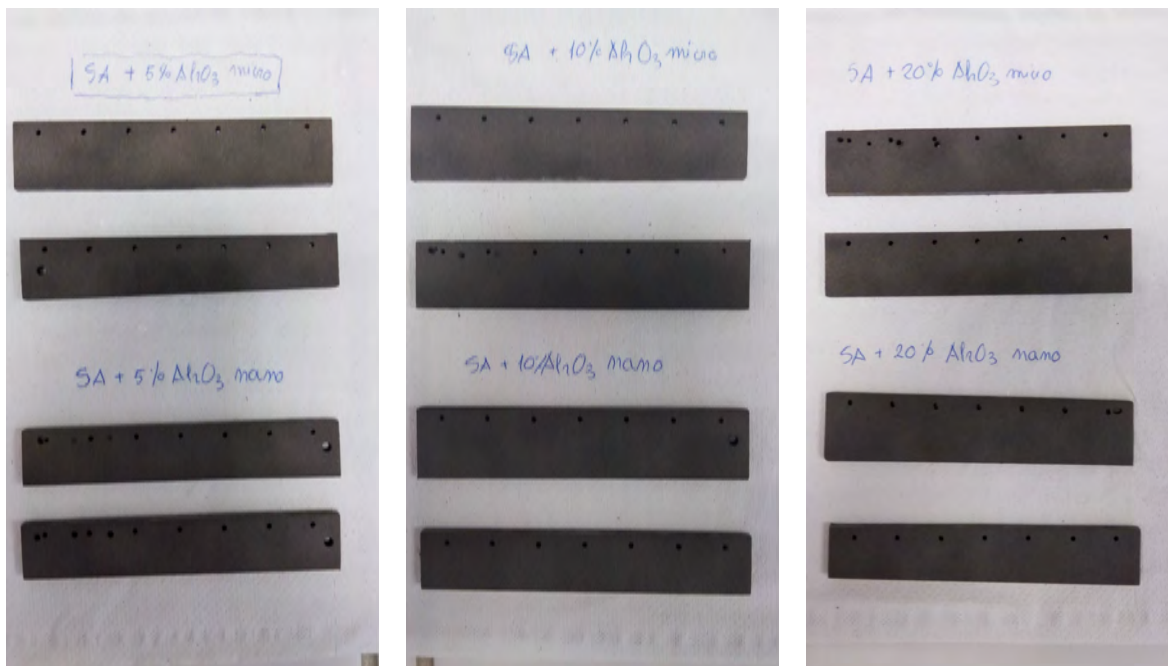


Figura 4.1. Imágenes de las muestra con el recubrimiento realizado con proyección térmica oxifuel

4.2. Proyección térmica de la capa cerámica (plasma)

Las condiciones de proyección térmica por plasma atmosférico son:

Tabla 4.2. Parámetros fijos de proyección por plasma

Arc current,	530 A
Arc voltage	72 V
Gas primario plasma	Argón (Ar), slpm 41
Gas auxiliar plasma	Hidrógeno (H2), slpm 14
Carrier gas	Argón (Ar), slpm 3,5
Feeding distance	6 mm
Powder injector diameter	1,8 mm
Nozzle diameter	6 mm
Spray distance	120 mm
Spray velocity	1000 mm/min

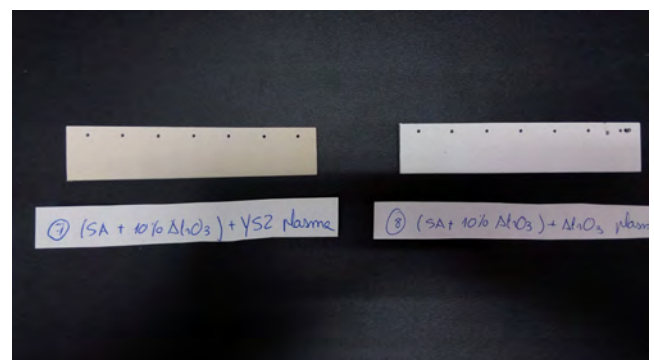
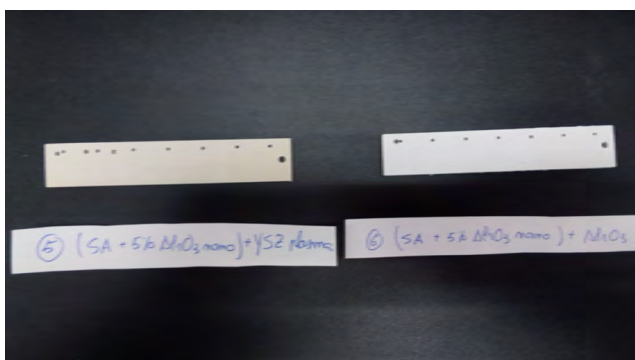
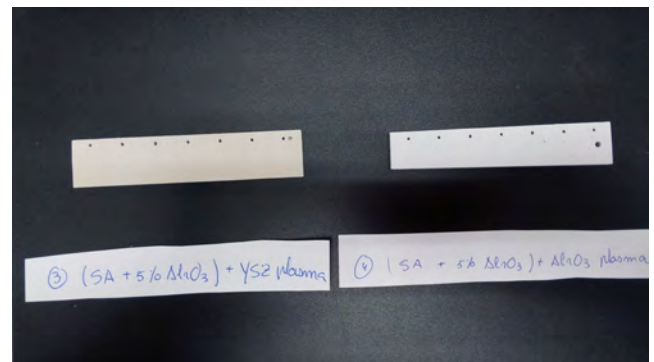
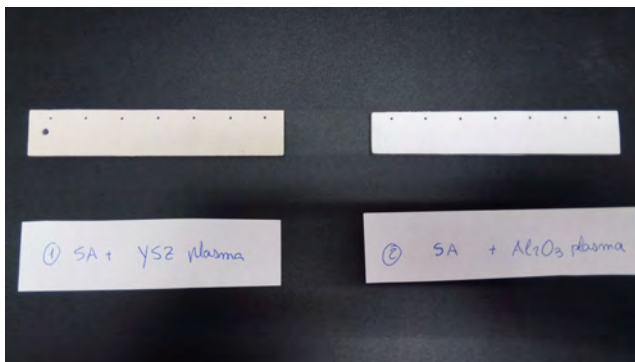
Las muestras generadas para la experimentación se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 4.3. Muestras generadas tras la proyección térmica por plasma

Número de muestra	Mezcla a proyectar con oxifuel	Material a proyectar con plasma
1	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃	YSZ
2	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
3	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro	YSZ
4	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro	Al ₂ O ₃
5	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano	YSZ
6	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano	Al ₂ O ₃

7	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro	YSZ
8	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro	Al ₂ O ₃
9	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano	YSZ
10	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano	Al ₂ O ₃
11	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro	YSZ
12	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro	Al ₂ O ₃
13	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano	YSZ
14	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano	Al ₂ O ₃

A continuación se muestran imágenes de las muestras obtenidas tras la proyección por plasma de la capa cerámica. Se observa que las muestras con la capa cerámica de alúmina es más blanca que la de circonia.



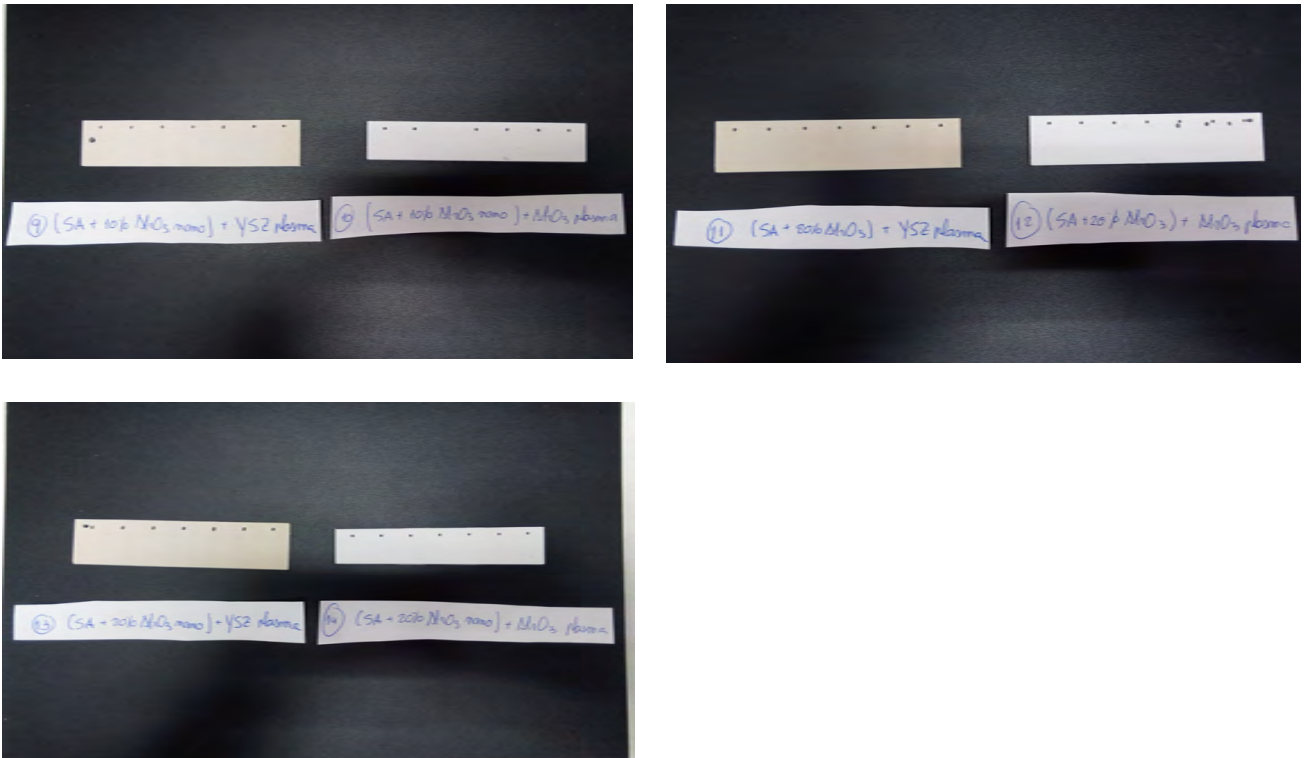


Figura 4.2. Imágenes de las muestra con el recubrimiento realizado con proyección térmica con plasma

4.3. Estudio del sistema multicapa (as sprayed)

4.3.1. Conductividad térmica

El equipo utilizado se encuentra en la Universidad Politécnica de Valencia dentro del área de materiales. Como se ha comentado el equipo es C-Therm.

Se utiliza el terminal para materiales cerámicos y agua como material de contacto. Las dos primeras medidas se desestiman para asegurar la estabilización de resultados. Se realizan 10 medidas por muestra.

Tabla 4.4. Resultados de conductividad térmica (W/m.K) de las muestras sin tratamiento térmico

Número de muestra										
1	5,191	5,219	5,254	5,181	5,191	5,186	5,138	5,195	5,141	5,163
2	5,844	5,871	5,864	5,814	5,828	5,747	5,754	5,789	5,818	5,843
3	5,644	5,721	5,743	5,725	5,719	5,681	5,749	5,707	5,660	5,724
4	6,174	6,141	6,211	6,239	6,142	6,232	6,252	6,212	6,281	6,231
5	6,057	6,000	5,999	6,078	6,056	5,997	6,034	5,985	5,993	6,017
6	8,457	8,319	8,271	8,326	8,280	8,334	8,178	8,126	8,164	8,253
7	5,834	5,912	5,915	5,867	5,841	5,828	5,827	5,820	5,820	5,852
8	7,256	7,039	7,027	6,985	6,924	6,828	6,909	6,810	6,794	6,814
9	6,403	6,387	6,400	6,389	6,366	6,421	6,368	6,370	6,372	6,328
10	8,379	8,483	8,417	8,371	8,483	8,418	8,340	8,438	8,282	8,330
11	6,325	6,350	6,329	6,281	6,330	6,318	6,330	6,256	6,261	6,301
12	8,006	7,876	7,922	7,933	7,942	7,911	7,966	7,960	7,937	7,931
13	7,722	7,649	7,683	7,587	7,600	7,619	7,632	7,639	7,633	7,638
14	8,824	8,993	8,999	8,982	8,988	9,132	8,990	8,979	9,055	8,955

Tras realizar la media aritmética de los 10 valores tomados, se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 4.5. Resultados de conductividad térmica ((W/m.K) de las muestras sin tratamiento térmico

Número de muestra	Detalle de la muestra	Conductividad térmica (W/m.K)
1	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃ +YSZ plasma	5,19
2	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ plasma	5,82
3	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	5,71
4	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	6,21
5	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	6,02
6	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	8,27
7	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	5,85
8	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	6,94
9	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	6,38
10	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	8,39
11	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	6,31
12	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	7,94
13	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	7,64
14	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	8,99

Se esperaba que a medida que se introduce alúmina como material de refuerzo, la conductividad térmica debía disminuir, ya que la conductividad térmica de este es

inferior a la conductividad térmica de los elementos metálicos que forman la aleación empleada como capa de enganche NiCrAlY.

El motivo de estos resultados radica en que la aleación NiCrAlY tiene una conductividad de entre 12 -17 (W/m.K), muy inferior a la conductividad térmica de sus componentes por separado (Ni aproximadamente 85 W/m.K , Cr 90 W/m.K y Al 225 W/m.K). Por otra parte, la conductividad térmica de la alúmina varía de 22 a 35 W/m.K, lo que justifica el aumento de la conductividad térmica del sistema a medida que aumenta la proporción de este material de refuerzo en la capa de enganche.

Con respecto a los datos obtenidos, se observa que cuando se utiliza alúmina nanométrica, la conductividad térmica del sistema aumenta, frente a la utilización de la alúmina micrométrica. Al igual que la conductividad térmica del sistema es más baja cuando la capa cerámica es de YSZ comparada con la capa cerámica de alúmina.

4.3.2. Análisis de dureza

Inicialmente se prueba medir la microdureza de la superficie de una muestra, pero se observó que esta es tan dura que aun modificando parámetros, la pirámide del indentador no se observaba en la superficie de esta. Para la medida de la dureza del recubrimiento se decide ensayar con el método Rockwell, pues abarca mayor cantidad de materiales a caracterizar. Fue necesario realizar pruebas previas con otras cargas para que el indentador no atravesase el recubrimiento y ofreciera, por tanto, una lectura de dureza errónea.

Se utiliza en método de Rockwell con punta en forma de cono y rango RH15N (15 kg de peso). El método Rockwell con rango RH15N es el que generalmente se utiliza para la determinación de la dureza de capas finas o chapas de 0,15 mm de espesor.

Se realizan 5 indentaciones en cada cara de la muestra con la siguiente geometría y orden, por la diferencia de espesores que se pueden dar al generar las capas.

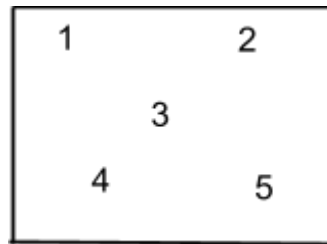


Figura 4.3. Dibujo de las zonas a realizar el análisis de dureza

Se decide tomar lectura de dureza en estos puntos, ya que se aprecia en algunas muestras que el recubrimiento no es constante en su espesor (aunque en ningún momento se debe atravesar el recubrimiento con el indentador), o que el enfriamiento diferencial sufrido por la muestra por su geometría, provoque cambios estructurales que modifique alguna propiedad física. Se cree que la no uniformidad en el espesor del recubrimiento se debe a que los parámetros de proyección podían haber sido mejorados.

Tabla 4.6. Valores experimentales de dureza Rockwell

Número de muestra	punto 1	punto 2	punto 3	punto 4	punto 5	punto 6	punto 7	punto 8	punto 9	punto 10
1	84,0	82,0	80,2	81,8	82,8	81,6	84,2	82,4	81,8	82,0
2	85,6	81,4	86,4	85,4	86,2	85,3	85,0	86,2	84,5	85,0
3	83,4	82,0	84,4	84,6	84,0	82,9	83,8	83,5	84,0	83,2
4	84,6	86,6	87,4	82,2	86,6	87,4	82,2	85,4	86,0	84,9
5	80,0	79,2	82,6	83,2	83,4	82,3	80,9	81,9	82,3	81,5
6	85,8	84,2	85,0	86,4	86,2	86,6	85,7	86,0	85,1	85,6
7	81,2	83,0	84,0	81,2	82,2	83,2	83,8	82,6	83,1	82,4
8	84,0	84,2	83,8	86,0	83,6	84,6	84,4	85,1	84,2	84,0
9	79,4	80,8	80,0	82,2	79,8	82,4	81,3	82,3	81,5	81,9
10	84,2	84,8	86,0	86,0	85,6	85,6	85,3	85,9	85,0	84,9
11	79,0	80,4	81,2	80,4	82,8	82,0	81,9	82,9	82,1	80,8

12	82,8	83,2	84,6	85,1	84,0	84,8	82,8	84,7	84,3	83,9
13	82,8	84,0	83,6	84,2	83,6	82,8	84,2	84,6	83,9	82,7
14	86,4	86,6	85,4	84,4	84,0	87,4	84,8	86,6	85,1	85,5

A la vista de los resultados se concluye que los datos de dureza no dependen del lugar geométrico en donde se realiza la indentación.

Para determinar un único valor de dureza, se decide calcular el valor medio.

Tabla 4.7. Resultados de la dureza Rockwell

Número de ensayo	Dureza Rockwell (RH15N)
1	82,28
2	85,20
3	83,58
4	85,33
5	81,73
6	85,66
7	82,67
8	84,39
9	81,16
10	85,33
11	81,35
12	84,02
13	83,64
14	85,62

Se representan gráficamente los resultados en dos curvas, una para la capa cerámica de circonia (número de muestra impar) y otra de alúmina (número de muestra par).

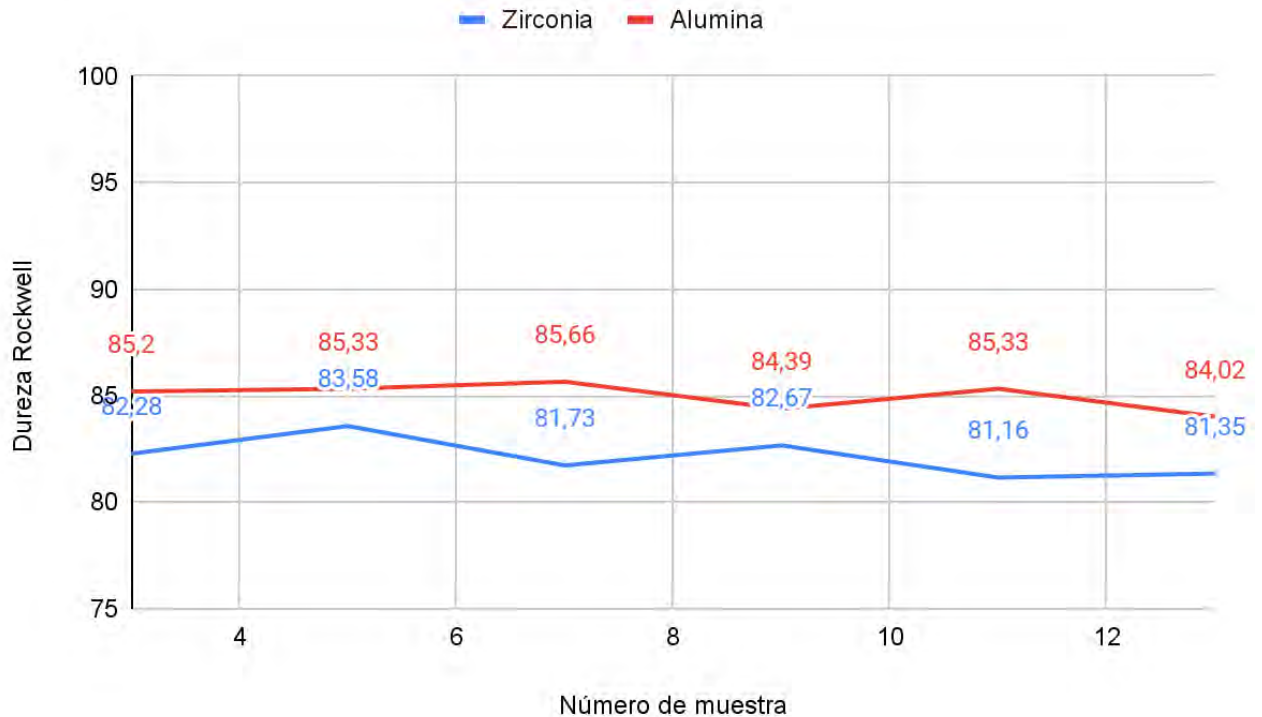


Figura 4.4. Representación gráfica de los resultados de dureza Rockwell

Se aprecia que las muestras cuya capa cerámica es alúmina, proporciona unos valores de dureza un poco superiores que las de capa cerámica de óxido de zirconio. Y que la dureza no se ve afectada por la adición de alúmina en la capa de enganche.

4.3.3. Espesores de las capas del sistema

La medida de los espesores se obtiene por las imágenes aportadas por la microscopía electrónica de barrido de las muestras sin tratamiento térmico. Se miden las capas en las dos superficies de proyección, ya que la proyección de la capa de enganche se realiza de forma manual.

Tabla 4.8. Resultados de los espesores de las capas de la TBC

Muestra	capa enganche (micras)	capa cerámica (micras)
1	184	270
2	193	288
3	208	244
4	210	229
5	185	238
6	186	300
7	230	270
8	183	275
9	160	250
10	171	274
11	187	230
12	175	268
13	142	248
14	150	247

A la vista de los resultados se puede decir que el espesor de la capa cerámica realizada por plasma es mucho más uniforme y de espesor medio de 250 micras, resultado obvio, ya que el sistema está mecanizado.

Por otra parte, la capa realizada manualmente por por la técnica de oxifuel, aunque presenta una mayor variación de resultados, es bastante uniforme.

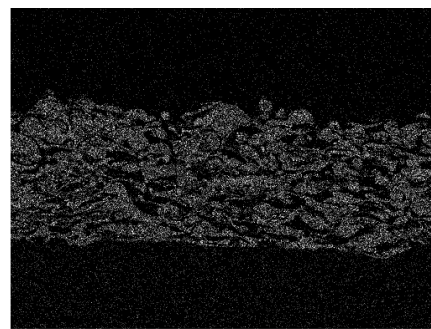
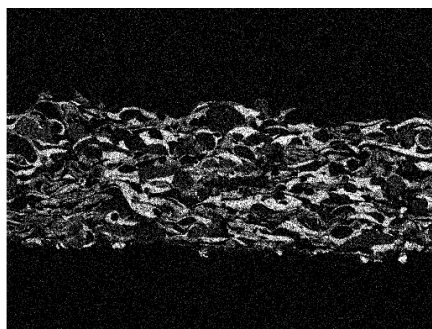
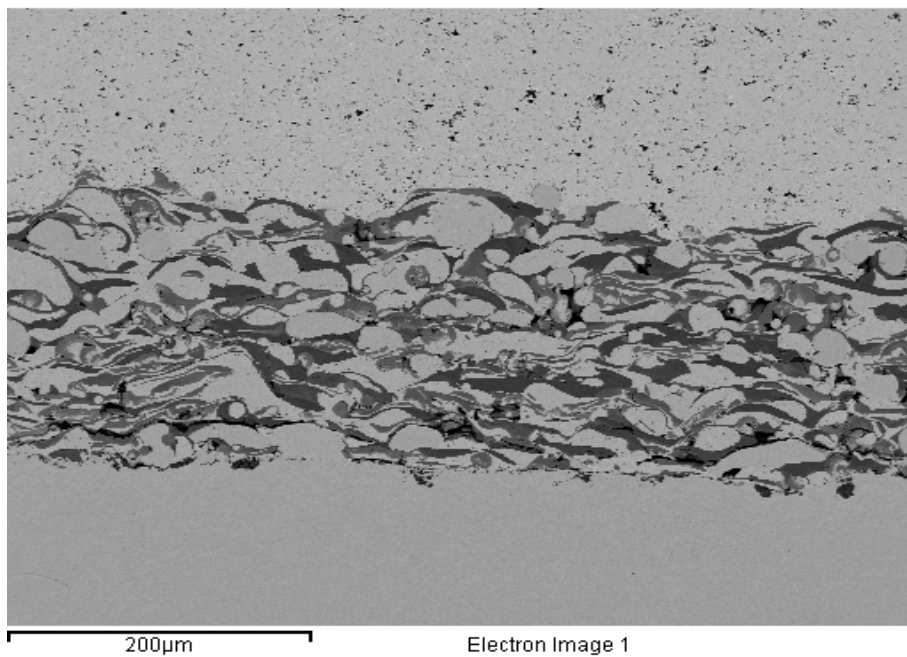
4.3.4. Microscopía electrónica de barrido y mapas de rayos X

Se analiza en el microscopio electrónico de barrido (SEM) donde se analizan puntos de interés mediante Rayos X (EDS) de las 14 muestras para analizar las fases que se originan después de la proyección térmica. Se estudia la capa de enganche

(aleación NiCrAlY sin y con refuerzo cerámico), ya que la capa cerámica proyectada es homogénea en toda su masa.

muestra 1 (NiCrAlY + YSZ)

En la siguiente figura se representan la micrografía de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos de la muestra 1 (NiCrAlY + YSZ). La capa cerámica permanece inalterable químicamente tras la proyección térmica por plasma atmosférico, ya que es un óxido, por tanto el estudio se centra en la capa de enganche NiCrAlY.



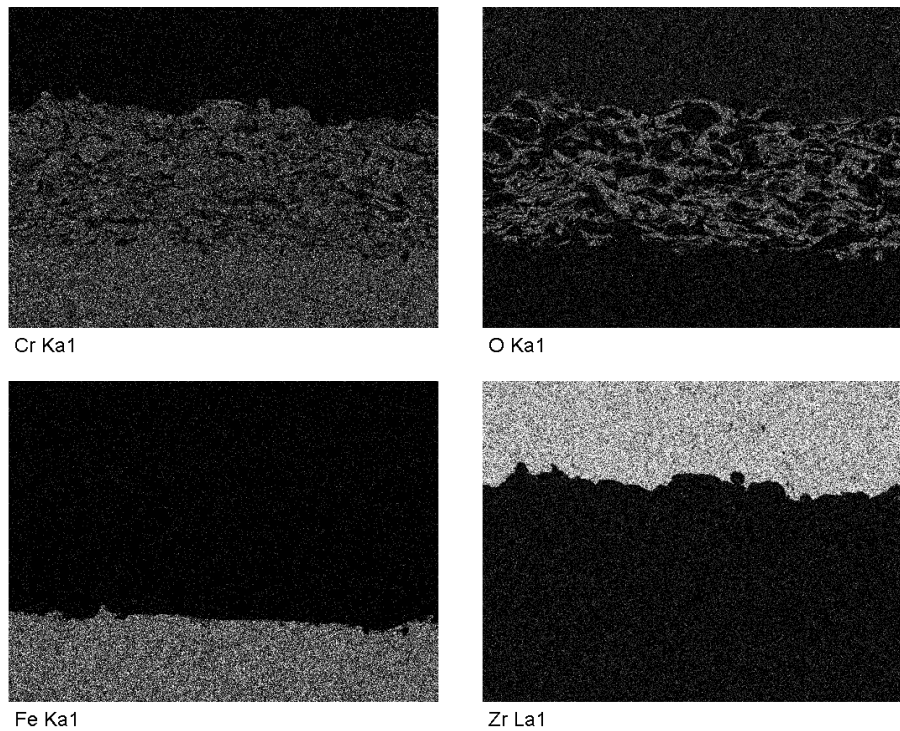
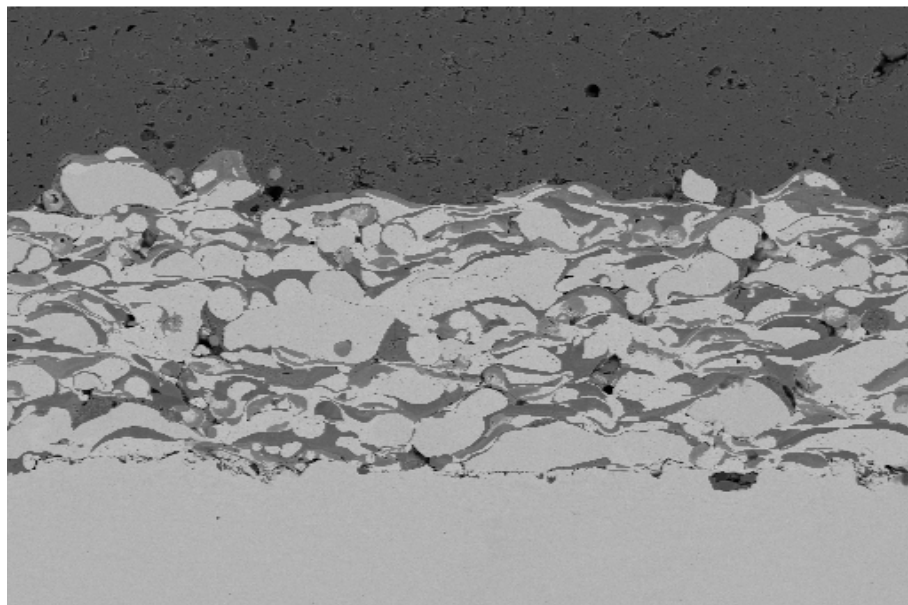


Figura 4.5. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY de la muestra 1

Se observa que se genera una red rica en aluminio y oxígeno, lo cual sugiere que se ha formado Al_2O_3 durante la proyección térmica con oxifuel, la cual rodea parcialmente las fases metálicas Ni-Cr que no se han oxidado. Esto se debe a la mayor afinidad por el oxígeno de aluminio que el níquel y el cromo.

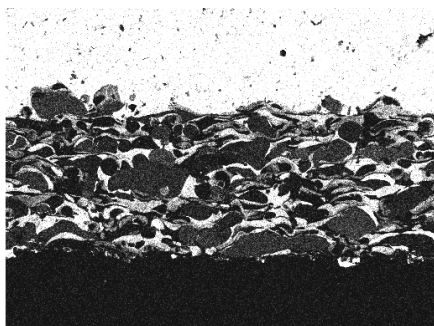
Las fases mayoritarias (gris claro) son Ni-Cr (elementos mayoritarios de la aleación). Conservan su carácter metálico, aunque se puede apreciar cierta oxidación de Ni por las elevadas temperaturas alcanzadas durante la proyección.

muestra 2 (NiCrAlY + alúmina)

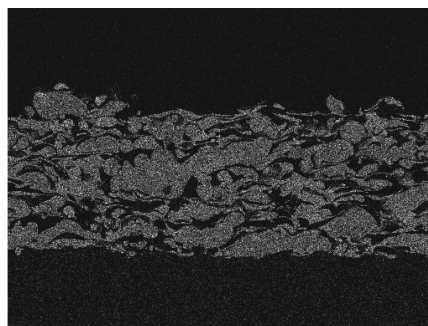


200µm

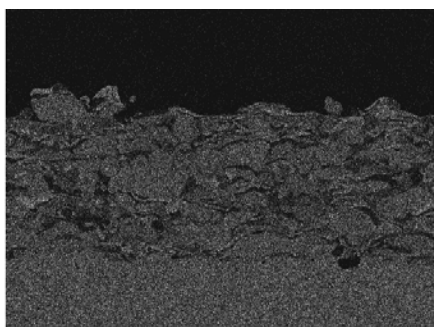
Electron Image 1



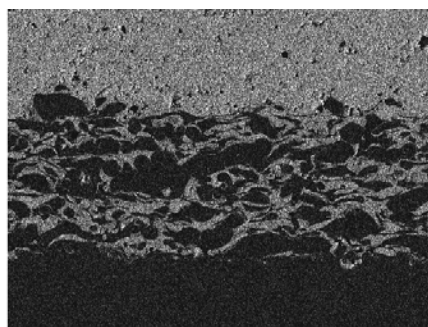
Al Ka1



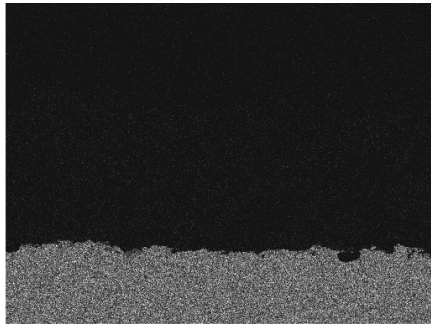
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1

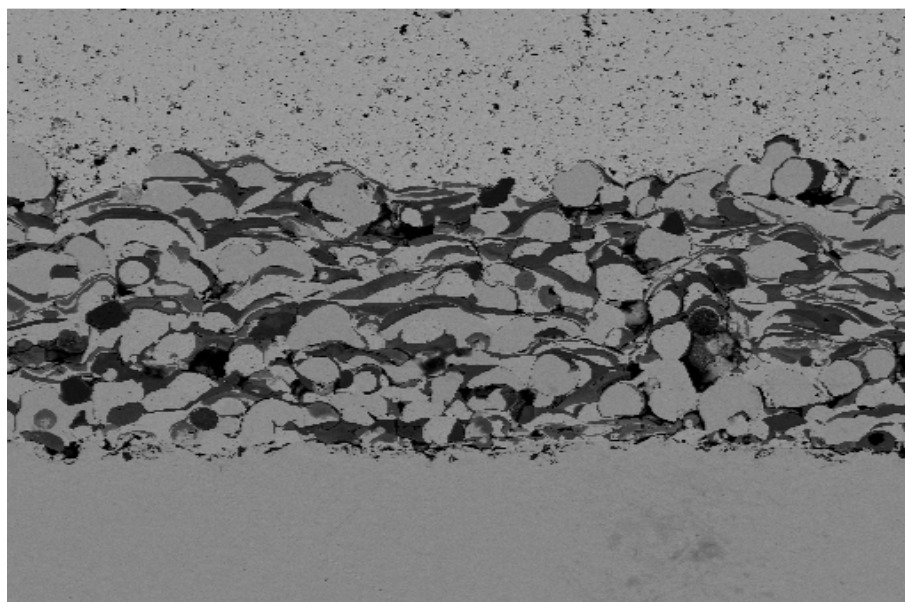


Fe Ka1

Figura 4.6. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY de la muestra 2

Como se puede observar de la micrografía y de los mapas de rayos X, la capa de enganche NiCrAlY se comporta de igual forma tras la proyección de la capa cerámica de alúmina. Por tanto se muestran microanálisis de las muestras con la capa de enganche que poseen diferente proporción y tamaño de material de refuerzo, independientemente de la capa cerámica que la recubra, además que esta capa cerámica es invariable en todas las muestras.

muestra 3 (NiCrAlY + 5% alúmina micrométrica + YSZ)



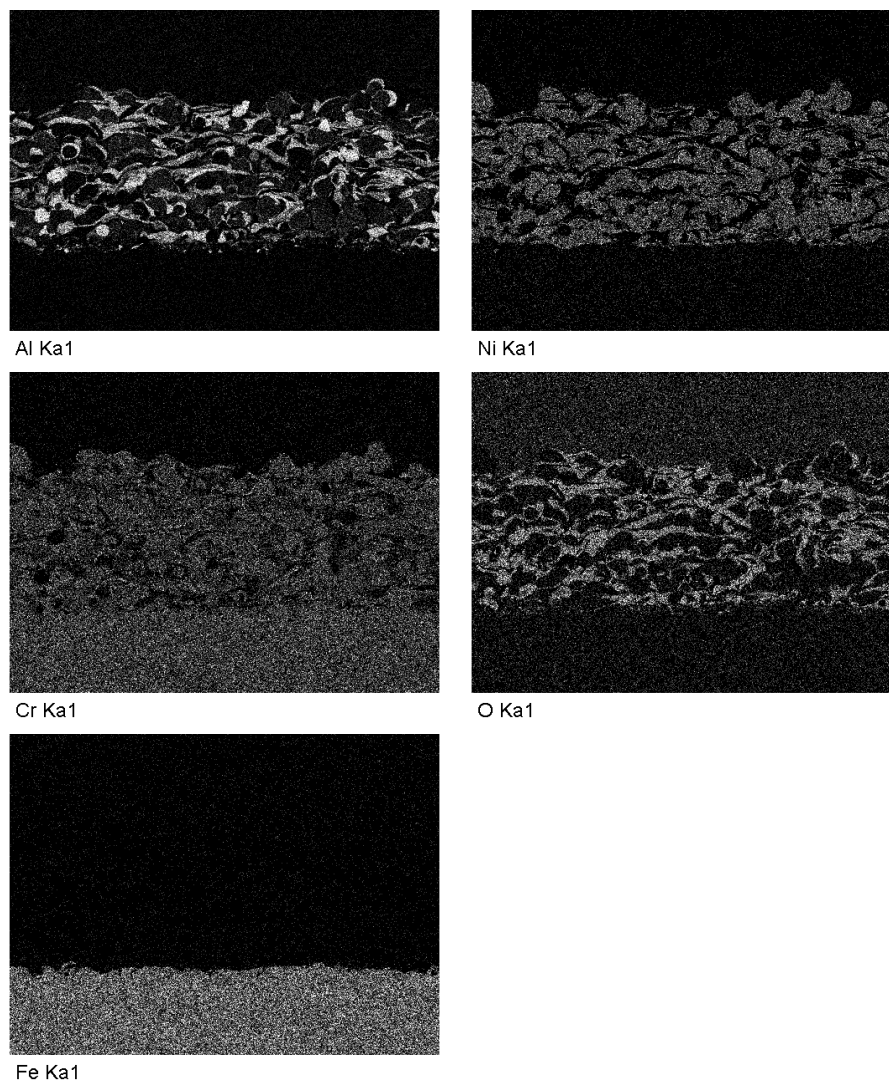
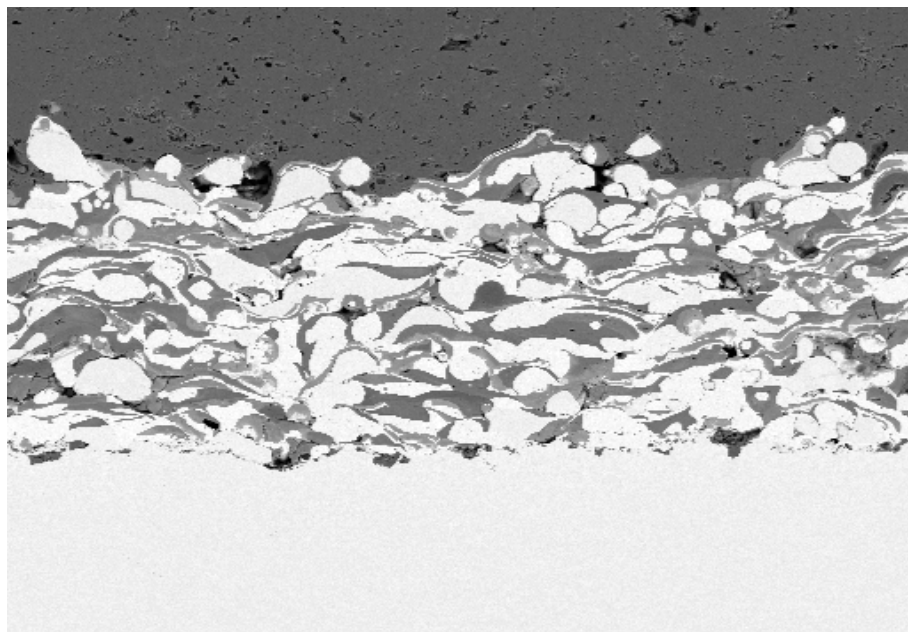


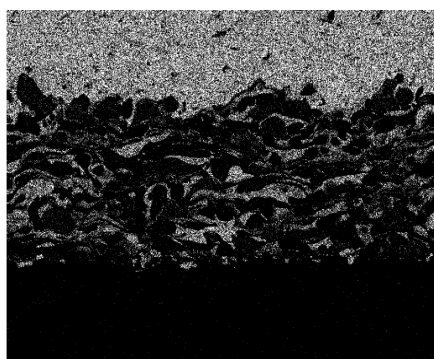
Figura 4.7. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 5% de alúmina micrométrica de la muestra 3

muestra 6 (NiCrAlY + 5% alúmina nanométrica + Al₂O₃)

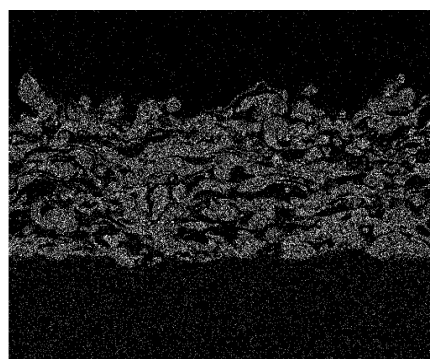


200µm

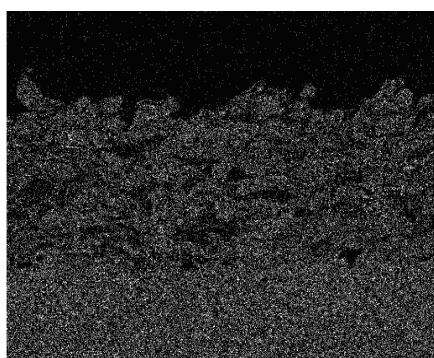
Electron Image 1



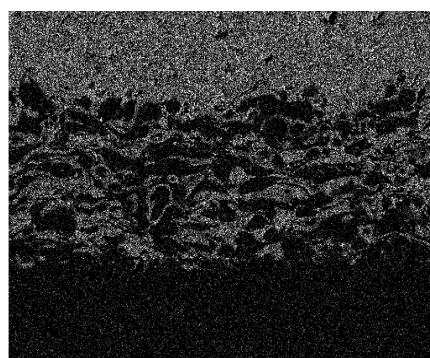
Al Ka1



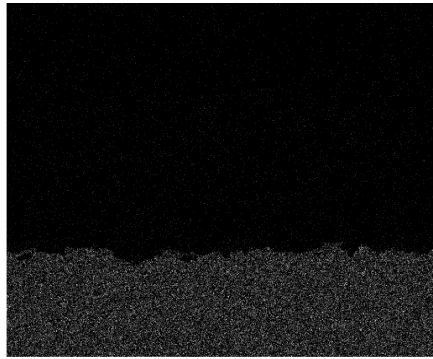
Ni Ka1



Cr Ka1



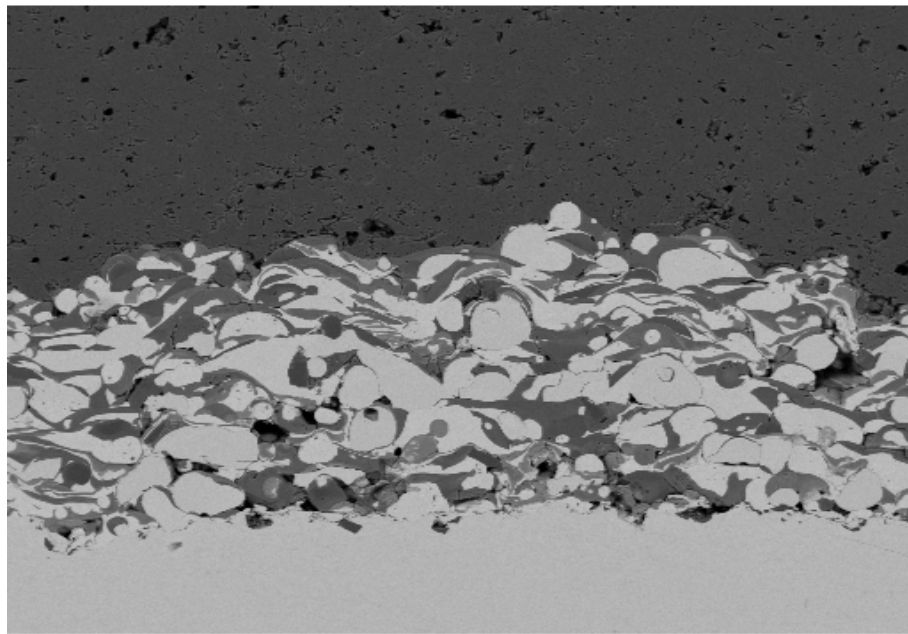
O Ka1



Fe Ka1

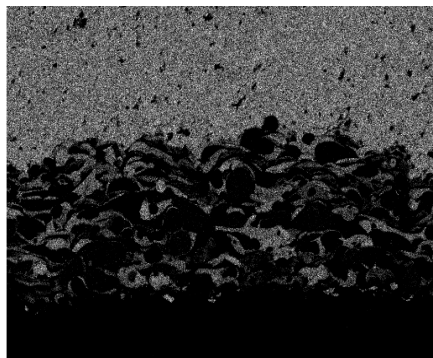
Figura 4.8. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 5% de alúmina nanométrica de la muestra 6

muestra 8 (NiCrAlY + 10% alúmina micrométrica + Al_2O_3)

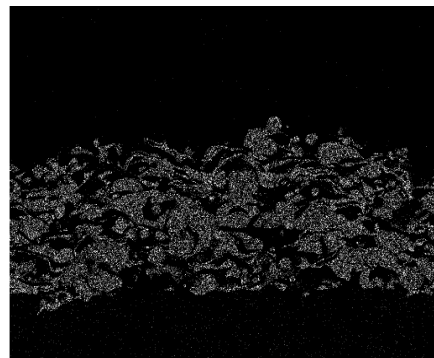


200µm

Electron Image 1



Al Ka1



Ni Ka1

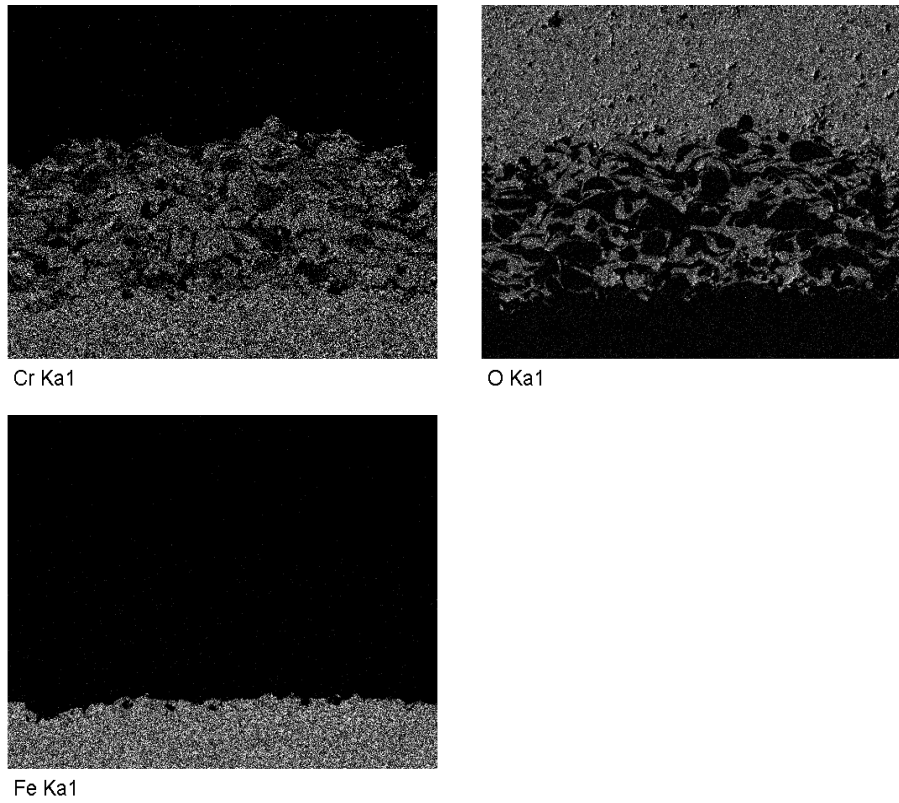
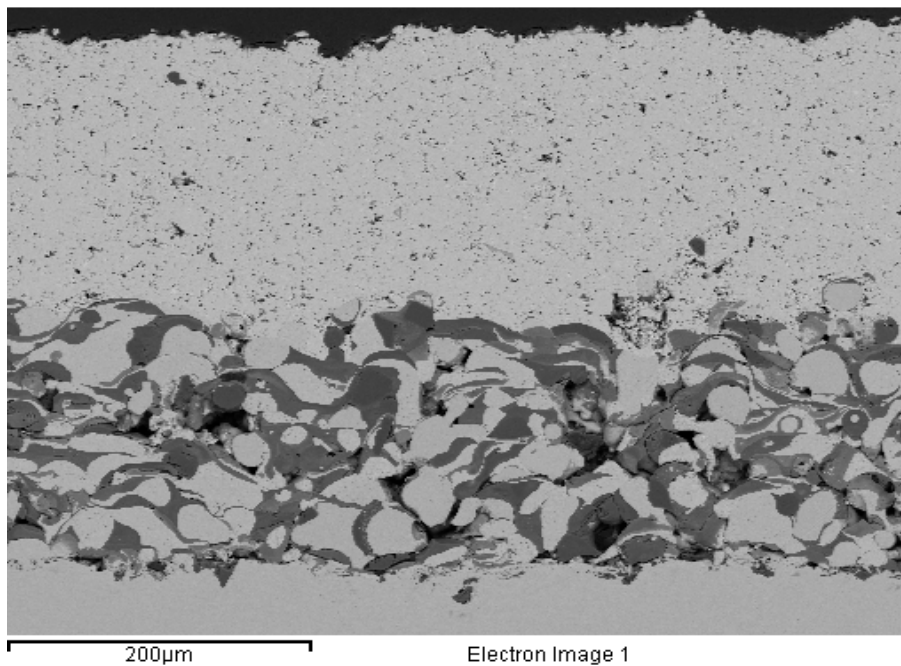


Figura 4.9. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 10% de alúmina micrométrica de la muestra 8

muestra 11 (NiCrAlY + 20% alúmina micrométrica + YSZ)



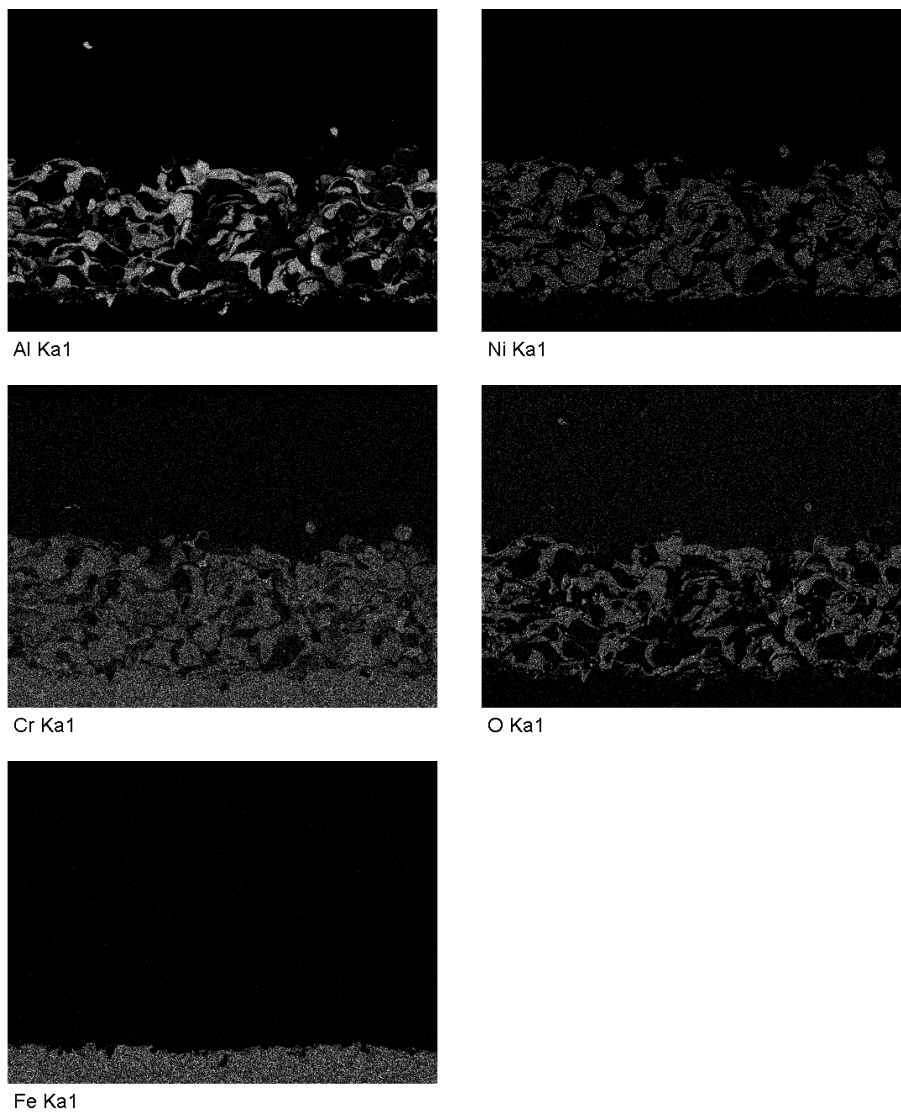
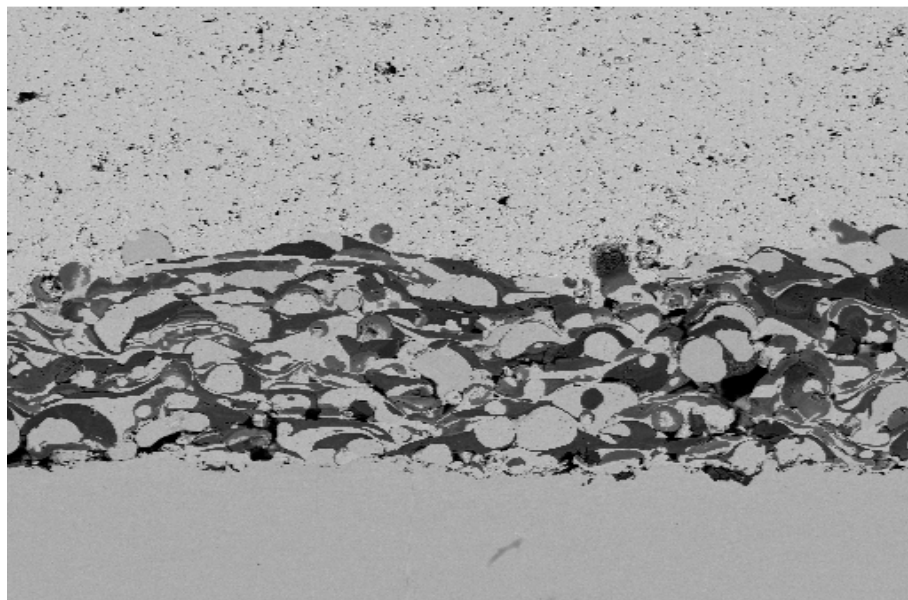


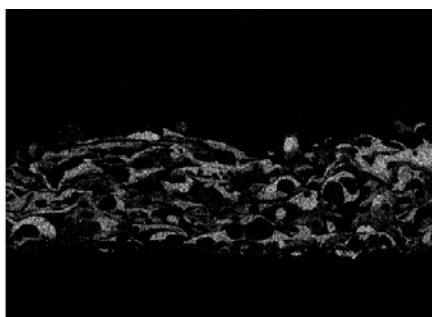
Figura 4.10. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 20% de alúmina micrométrica de la muestra 11

muestra 13 (NiCrAlY + 20% alúmina nanométrica + YSZ)

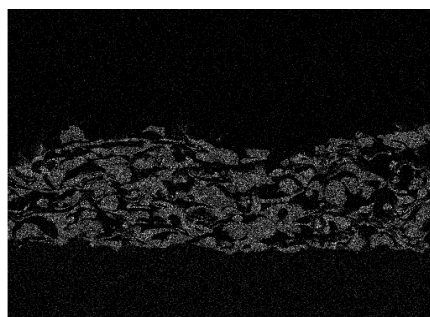


200µm

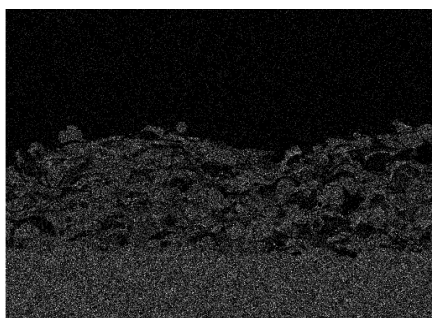
Electron Image 1



Al Ka1



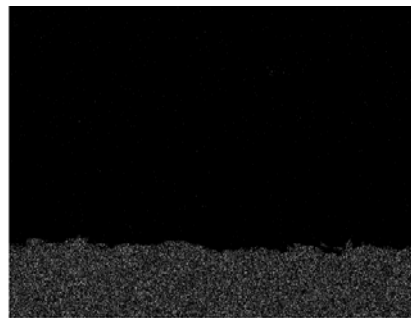
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1



Fe Ka1

Figura 4.11. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY con 20% de alúmina nanométrica de la muestra 13

Se observa en los mapas de rayos X como la cantidad de alúmina va aumentando a medida que aumenta la adición de este material de refuerzo. También se distingue en estos mapas cómo la adición de alúmina micrométrica muestra puntos o partículas localizados de esta, a diferencia de una mayor uniformidad cuando la alúmina es nanométrica.

En todos los casos el aluminio se oxida por la proyección térmica con oxifuel, a diferencia del Cr y Ni. Por supuesto no existe difusión de hierro del sustrato.

4.4. Comportamiento del sistema multicapa a alta temperatura

Cuando el componente con el sistema multicapa se ve sometido a altas temperaturas y ambiente oxidante durante el servicio, se pueden dar diversos fenómenos como cambios de fases de los recubrimientos, procesos de sinterización, generación de grietas por las tensiones térmicas entre capas y sustrato, etc. También puede tener lugar el fenómeno de delaminación y, en el caso más extremo, el fallo del recubrimiento.

Para estudiar estos fenómenos generados por la alta temperatura sobre los recubrimientos, se realizan ensayos isoterms mediante el analizador termogravimétrico TGA para cada muestra. Las diferentes muestras se someten a tratamiento térmico durante 100 horas, para poder caracterizar mediante microscopía electrónica (SEM) y Rayos X (EDS) la sección transversal de dichas muestras.

En todo momento se observa y analiza la formación de grietas y la posible delaminación del recubrimiento.

El objetivo de los ensayos a alta temperatura de la tesis es estudiar los cambios microestructurales y de las fases generadas en los recubrimientos en las temperaturas de 1000°C y 1200°C durante 100 horas con ayuda del analizador termogravimétrico, además de estudiar la conductividad térmica del sistema con y sin tratamiento térmico.

Para estudiar la oxidación a alta temperatura de los recubrimientos es necesario determinar su cinética de oxidación. Entre otras acciones, consiste en controlar la difusión de los elementos reactivos a través de la capa de óxido superficial, así como en el interior de los recubrimientos. El analizador del TGA realiza mediciones precisas de forma continua durante los períodos de tiempo establecidos, permitiendo determinar con buena exactitud la cinética de oxidación de las muestras a caracterizar.

En primer lugar se ensaya el acero Dúplex 2462 a 1000°C durante 100 horas, para continuar con las muestras 1 y 2 que no poseen alúmina como material de refuerzo en la aleación NiCrAlY de la capa de enganche. Se continúa con las muestras 11,12,13 y 14 con 20% de alúmina como material de refuerzo en su forma micrométrica y nanométrica. Todas ellas a 1000°C durante 100 horas.

Posteriormente se trabajaría con las muestras a 1200°C, teniendo como base de partida los resultados a 1000°C.

La cinética de oxidación se determina utilizando los datos obtenidos por el ensayo del TGA de las diferentes muestras. Para cada caso se determina la constante de velocidad de oxidación K_p ($\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$) (Habib et al., 2011, 2012), según la siguiente ecuación (Monceau & Pieraggi, 1998), obtenida a partir de los estudios de Tammann (Tammann, 1920) y Pilling y Bedworth (Pilling, 1923).

$$\left(\frac{\Delta W}{S}\right)^2 = k_p \cdot t$$

En esta ecuación ΔW es la ganancia en masa y S es el área superficial de la muestra recubierta, teniendo en cuenta que las 4 áreas pequeñas no están recubiertas en ninguna muestra. Se representa gráficamente la ganancia de masa por unidad de superficie ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t), durante el periodo de 100 horas a las temperaturas de 1000 y 1200°C.

4.4.1. Comportamiento del sistema multicapa a 1000°C durante 100 horas

4.4.1.1. Tratamiento térmico en mufla

Las 14 muestras se introducen en una mufla a 1000°C durante 100 horas. El enfriamiento es lento.

Los datos de masa y dimensiones son los siguientes.

Tabla 4.9. Ganancia de peso tras 1000°C durante 100 horas en mufla

Número de muestra	largo (mm)	ancho(m m)	peso inicial (g)	peso final (g)	aumento peso(g)	aumento peso%
1	18,4	14,2	7,5270	7,5608	0,034	0,4517
2	17,7	15,0	7,1964	7,2185	0,307	4,2660
3	20,9	15,0	7,4736	7,5035	0,023	0,3077

4	17,3	14,1	6,4923	6,5149	0,348	5,3602
5	17,7	12,5	5,9330	5,9585	0,026	0,4382
6	17,8	12,7	6,0264	6,0367	0,010	0,1659
7	19,7	14,2	7,5238	7,5568	0,033	0,4386
8	20,5	13,3	7,3690	7,3903	0,289	3,9218
9	21,5	13,6	7,9302	7,9688	0,039	0,4918
10	18,0	14,8	6,8332	6,8404	0,007	0,1024
11	21,0	14,9	8,3923	8,4723	0,080	0,9532
12	21,1	15,3	8,4609	8,4936	0,386	4,5621
13	22,1	14,6	6,8590	6,8900	0,031	0,4519
14	17,9	14,9	6,2429	6,2595	0,017	0,2723

Tras sacar las piezas del horno se observa que las muestras cuya capa cerámica es de alúmina tiende a despegarse de la capa de enganche al cogerlas, salvo cuando el porcentaje de alúmina es del 20% de alúmina micrométrica. Esto se debe a que la dilatación de la capa de enganche hace de puente entre la dilatación de la capa cerámica y el soporte metálico.

Las muestras con la capa cerámica de circonia no se despegan. Esto es debido a la mayor ductilidad de la circonia frente a la alúmina.

Por otra parte, se piensa que el enfriamiento fue más brusco de lo deseado, ya que las muestras caracterizadas en el TGA no sufrieron el mismo comportamiento.



Figura 4.12. Gráfica de aumento de peso de las muestras a 1000°C durante 100 horas en mufla

Aunque es necesario comparar estos datos con el estudio termogravimétrico, se observa que la mayor ganancia de peso se produce cuando la capa cerámica es alúmina, y además cuando la alúmina introducida como elemento de refuerzo en la aleación utilizada como capa enganche es micrométrica (muestras 2, 4, 8 y 12). En cambio, cuando la alúmina introducida es de tamaño nanométrico, los datos de ganancia de peso son los menores comparados con cualquier muestra recubierta, incluso con las de capa cerámica de óxido de circonio (muestra 6, 10 y 14).

Por contra, con la adición de la alúmina micrométrica como elemento de refuerzo con la capa cerámica de YSZ, proporciona menores diferencias con la adición de este material de refuerzo en su forma nanométrica.

Por observación la capa cerámica de circonia se adhiere mejor sobre la capa de enganche que la de alúmina, debido a su mayor ductilidad. Ya que existe desprendimiento y/o delaminación de la capa cerámica de alúmina al coger las muestras, a diferencia de la muestra que posee mayor porcentaje de alúmina micrométrica.

Las muestras cuyo material de refuerzo es nanométrico sufre desprendimiento de la capa cerámica por el crecimiento de grietas. Este efecto es más acusado cuando la capa cerámica es de alúmina.

4.4.1.2. Análisis termogravimétrico

4.4.1.2.1. Análisis termogravimétrico del acero

En la siguiente figura se muestra el resultado del ensayo de termogravimetría del acero Duplex utilizado como sustrato sin ningún tipo de recubrimiento.

La cinética de la oxidación a 1000°C presenta una considerable ganancia de peso respecto al tiempo de exposición.

Tabla 4.10. Datos para la determinación de la superficie de oxidación del acero Dúplex

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm ²)
Acero	8,20	21,20	3,04	526,432

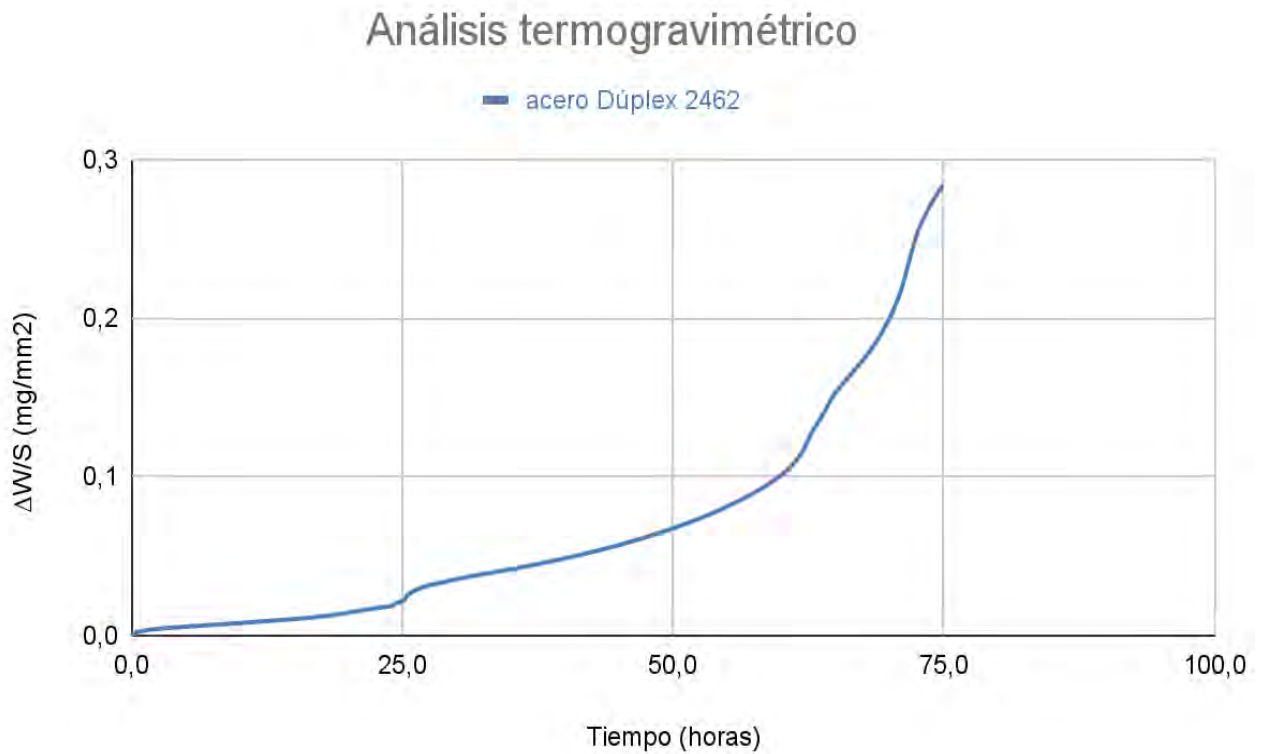


Figura 4.13. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra del acero Dúplex 2462

La muestra de acero experimentó una rápida ganancia de masa (150 mg) en el periodo de 74 horas y 58 minutos. La rápida velocidad, y el gran aumento de masa de la muestra, provocó que el equipo interrumpiera el ciclo isotérmico por seguridad de forma automática.

Este acero presenta una baja resistencia a oxidación a 1000°C debido a su rápida ganancia de masa respecto al tiempo de exposición.

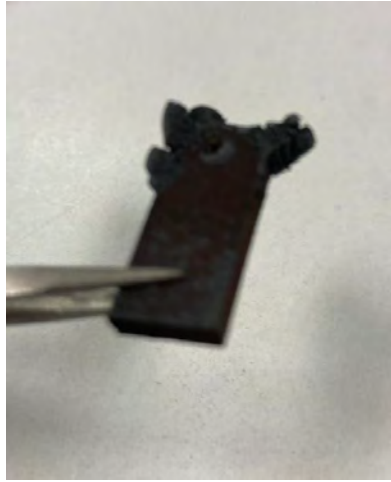


Figura 4.14. Imagen de la muestra de acero después del ensayo TGA

4.4.1.2.2. Análisis termogravimétrico de las diferentes muestras

En este apartado se presenta el análisis de los resultados de oxidación a 1000°C de temperatura durante 100 horas, de los recubrimientos de NiCrAlY y sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y con la adición de una capa cerámica de Al_2O_3 Y ZrO_2 .

Se muestra la cinética de oxidación de las muestras 1 y 2, las cuales no tienen aporte de alúmina como material de refuerzo de la capa de enganche.

Y las muestras con 20% de material de refuerzo en su forma micrométrica y nanométrica.

Se obvian los ensayos intermedios.

4.4.1.2.2.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica

La cinética de la oxidación a alta temperatura del recubrimiento comercial 63Ni-22Cr-10Al-1Y, descrito en el capítulo 3, se analiza en este apartado con una capa cerámica sobre él de YSZ.

La Figura siguiente muestra la curva resultante del ensayo del sistema en el analizador termogravimétrico (TGA) a 1000 °C durante 100 horas.

Tabla 4.11. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 1

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm ²)
muestra 1	7,93	18,55	4,15	513,987

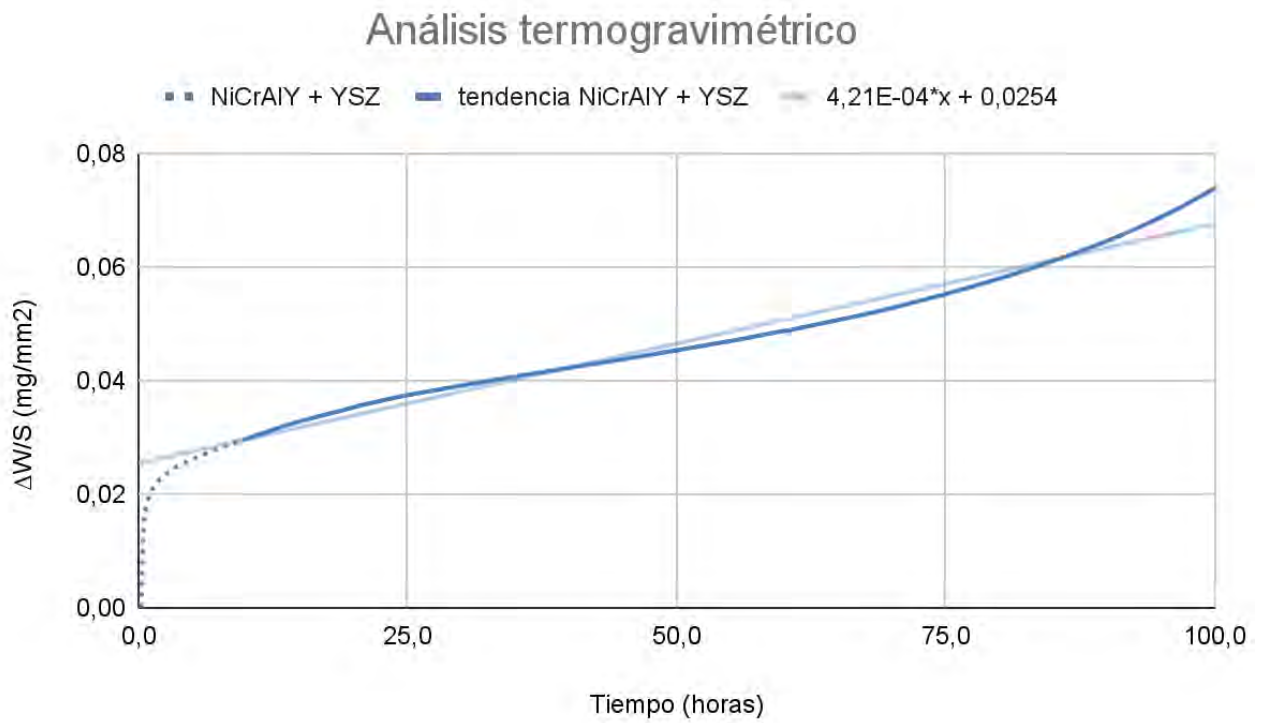


Figura 4.15. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 1 durante 100 horas

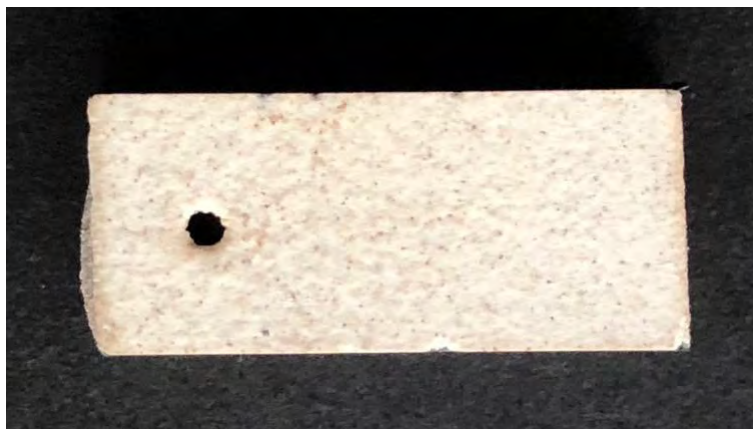


Figura 4.16. Imagen de la muestra 1 después del ensayo con TGA

La muestra conserva perfectamente adherido el recubrimiento multicapa.

En la gráfica puede distinguirse dos zonas: la zona de transición donde se forman los óxidos, comprendida aproximadamente en el periodo de 0 a 5 horas, y la zona estable, comprendida entre el periodo de 5 a 100 horas, donde se muestra la capacidad de los óxidos formados en la etapa de transición para proteger la muestra (Lai, 2007).

A 1000°C la cinética de oxidación suele ser de tipo parabólico (K_p), pero pasado 5 horas de oxidación, se entra en otra etapa, donde el comportamiento se vuelve más lineal (K_l), presentando una estabilización en la tasa de oxidación.

La constante de oxidación parabólica (K_p) se calcula en base a un ajuste parabólico en toda la curva en su conjunto. Según Xu et al (2004), la constante K_p también puede calcularse a partir de la pendiente de la recta de regresión lineal de la representación gráfica de $(\Delta W/S)^2$ en función del tiempo (t).

La mayoría de las cinéticas de oxidación a alta temperatura de los recubrimientos cumplen una ley parabólica o logarítmica. Según Cervera González (2011), la segunda etapa (zona estable), de gran importancia para definir el comportamiento de la cinética de oxidación a altas temperaturas, se consigue una mayor aproximación al comportamiento real para conocer la respuesta del material a largos periodos de tiempo.

La constante de oxidación lineal K_l , es calculada en base a un ajuste lineal, en la zona estable. Se considera que el tiempo de estabilización para todos los recubrimientos es a partir de 8 horas desde el inicio del ensayo.

Con los datos obtenidos a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal.

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se presentan en la siguiente tabla.

Se proporciona el dato de la constante parabólica para poder “comparar” con el resto de las muestras. La realidad es que la curva obtenida se ajusta a una forma polinómica de grado 3.

Tabla 4.12. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 1

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 0% + YSZ	7,34E-07	4,21E-04

4.4.1.2.2.2. Muestra 2: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y Al_2O_3 como capa cerámica

La cinética de oxidación del recubrimiento con capa de enganche NiCrAlY sin material de refuerzo y capa cerámica de alúmina a 1000°C durante 100 horas se muestra en la siguiente figura.

Tabla 4.13. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 2

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm^2)
muestra 2	8,00	17,25	4,10	483.05

Análisis termogravimétrico

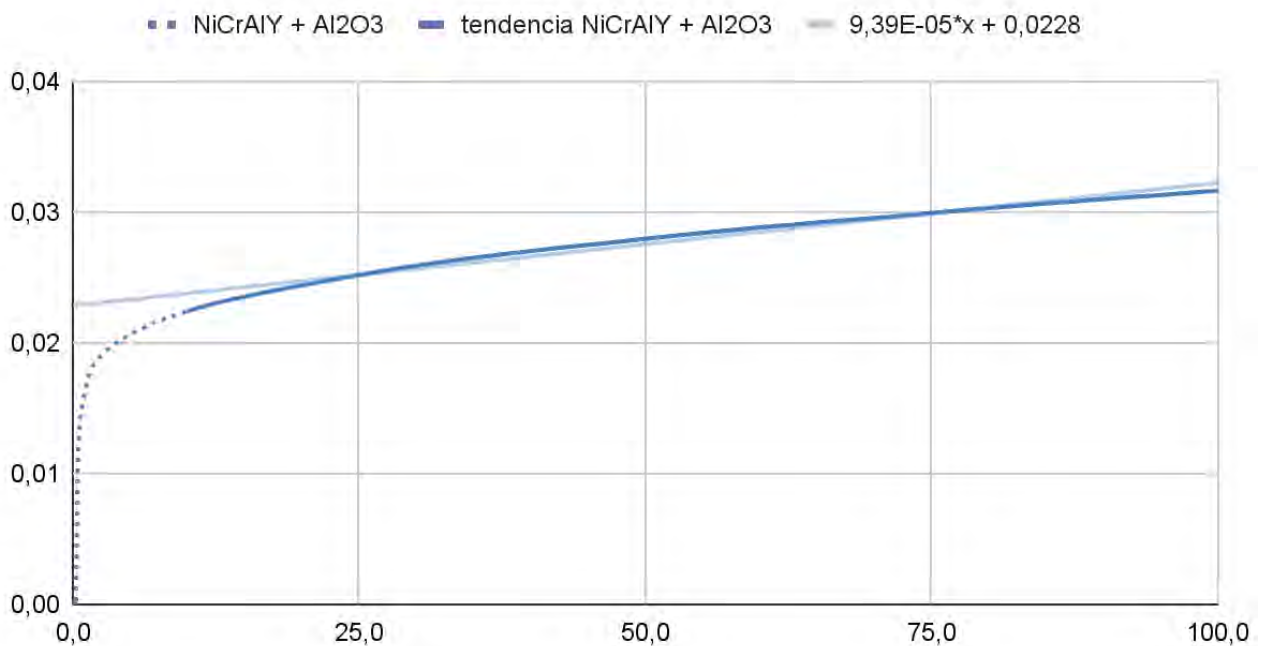


Figura 4.17. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 2 durante 100 horas

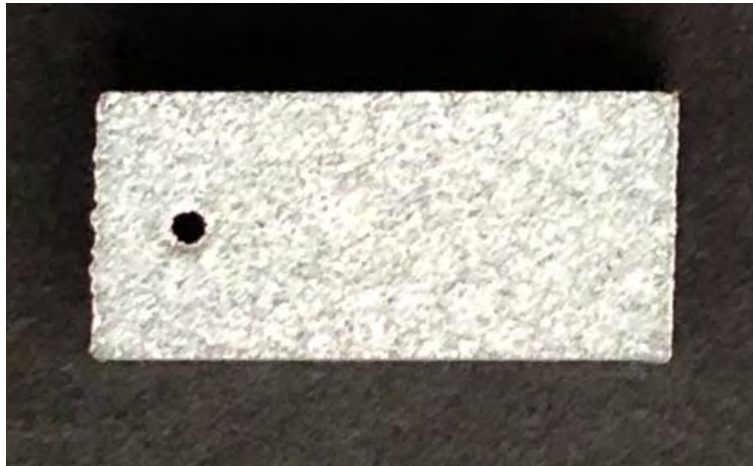


Figura 4.18. Imagen de la muestra 2 después del ensayo con TGA

Pierde el recubrimiento cerámico con una poca manipulación.

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la tabla.

Tabla 4.14. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 2

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 0% + Al_2O_3	1,25E-06	9,39E-05

4.4.1.2.2.3. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica

La cinética de oxidación del recubrimiento con capa de enganche NiCrAlY con 20% de alúmina micrométrica como material de refuerzo y capa cerámica de circonia a 1000°C durante 100 horas se muestra en la siguiente figura.

Tabla 4.15. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 11

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm^2)
muestra 11	8,10	21,0	3,90	567,18

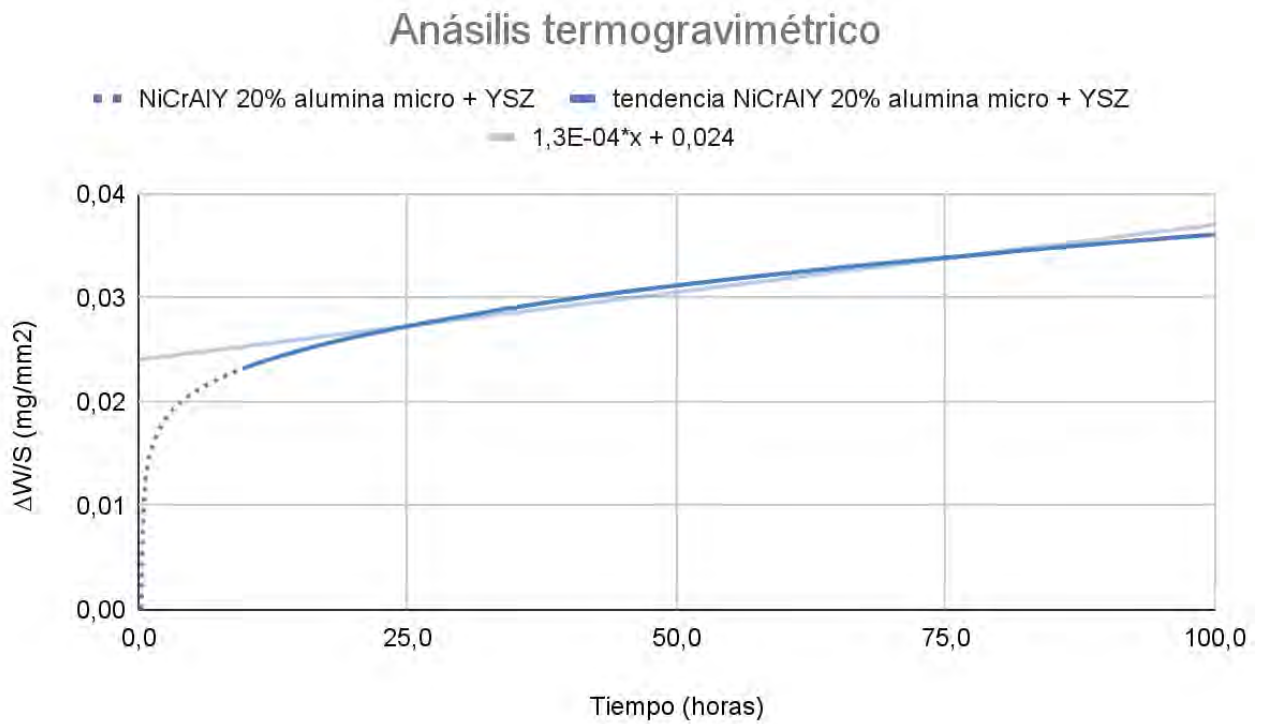


Figura 4.19. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 11 durante 100 horas

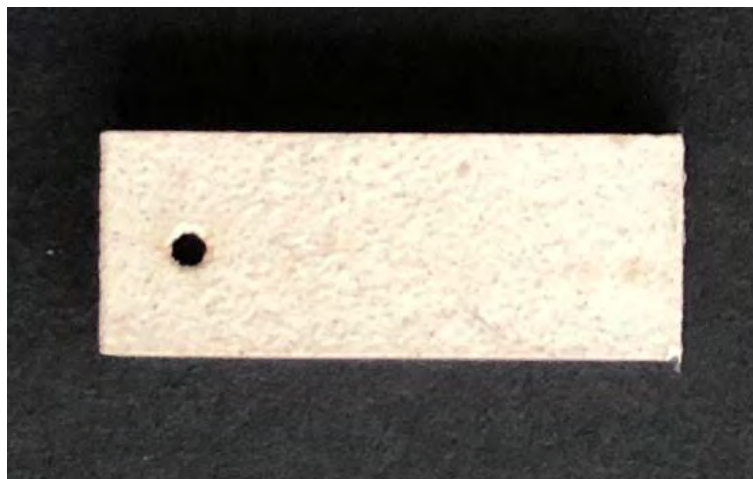


Figura 4.20. Imagen de la muestra 11 después del ensayo con TGA

El recubrimiento permanece perfectamente adherido al sustrato.

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la tabla.

Tabla 4.16. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 11

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica +YSZ	1,78E-06	1,3E-04

4.4.1.2.2.4. Muestra 12: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina micrométrica y Al₂O₃ como capa cerámica

Tabla 4.17. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 12

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm ²)
muestra 12	7,96	21,09	4,02	569,315

Análisis termogravimétrico

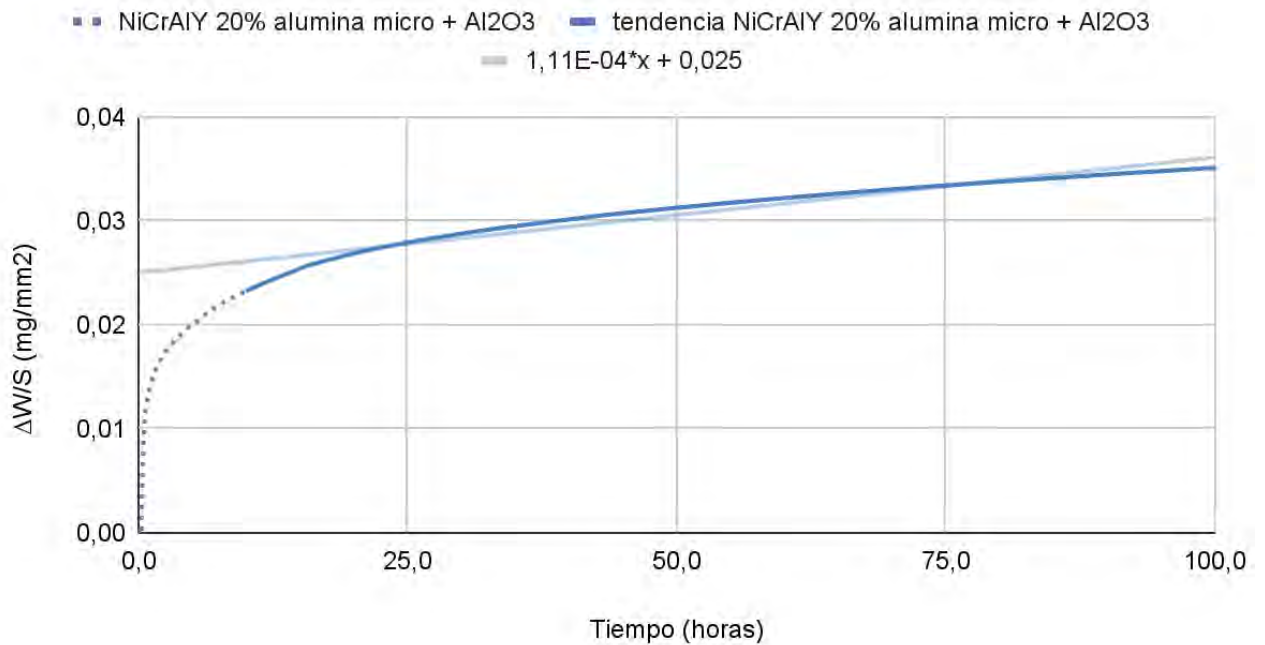


Figura 4.21. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 12 durante 100 horas

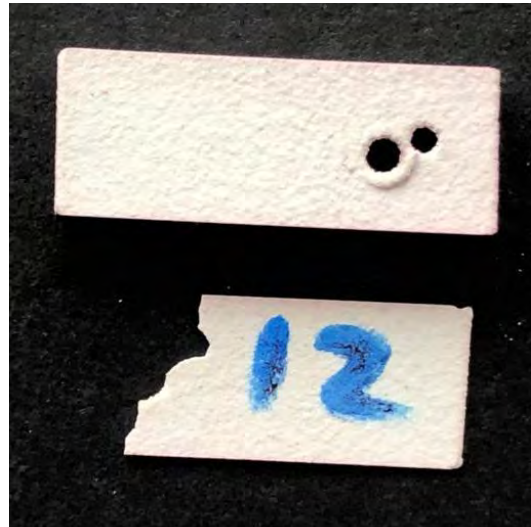


Figura 4.22. Imagen de la muestra 12 después del ensayo con TGA

Una de las caras de la muestra pierde la capa cerámica. La otra permanece perfectamente adherida.

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la tabla 4.18.

Tabla 4.18. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 12

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	2,2E-06	1,11E-04

4.4.1.2.2.5. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica

Tabla 4.19. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 13

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm ²)
muestra 13	7,88	21,55	3,64	553,878

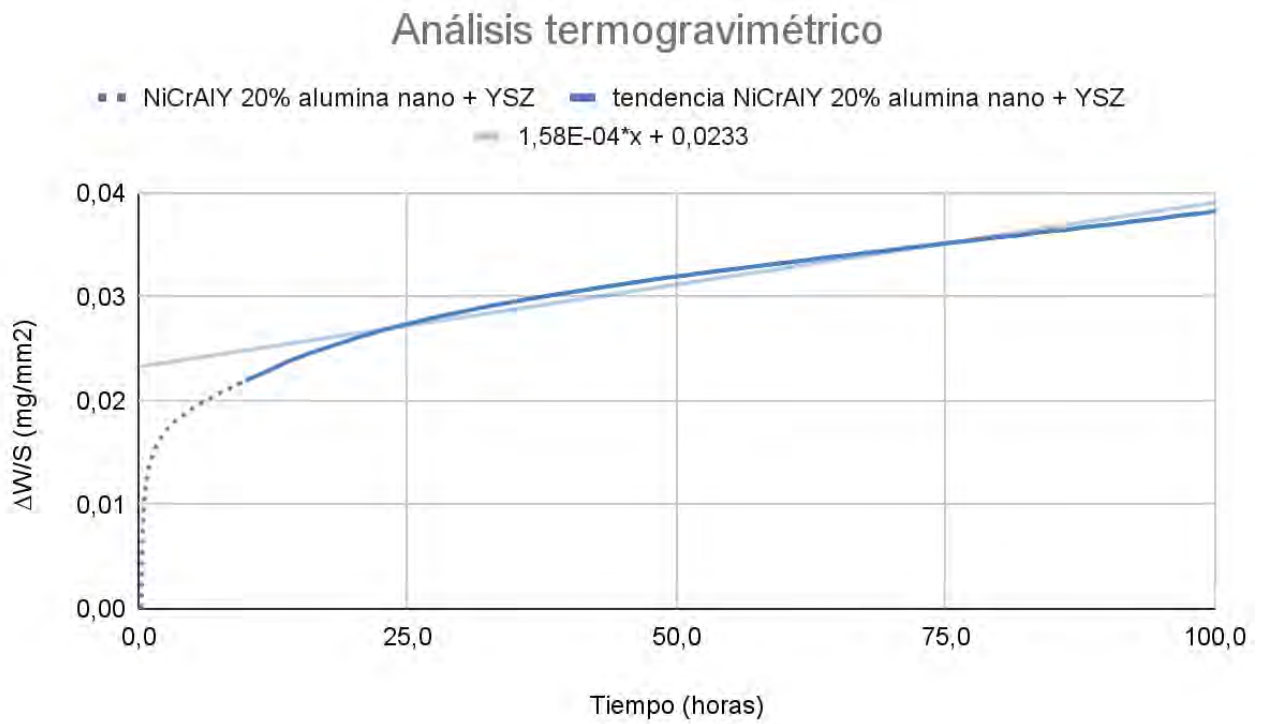


Figura 4.23. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 13 durante 100 horas



Figura 4.24. Imagen de la muestra 13 después del ensayo con TGA

El recubrimiento permanece perfectamente adherido sobre el sustrato.

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la tabla.

Tabla 4.20. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 13

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 20% Al_2O_3 nanométrica + YSZ	2,06E-06	1,58E-04

4.4.1.2.2.6. Muestra 14: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

Tabla 4.21. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 14

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm^2)
muestra 14	7,45	17,32	3,87	449,788

Análisis termogravimétrico

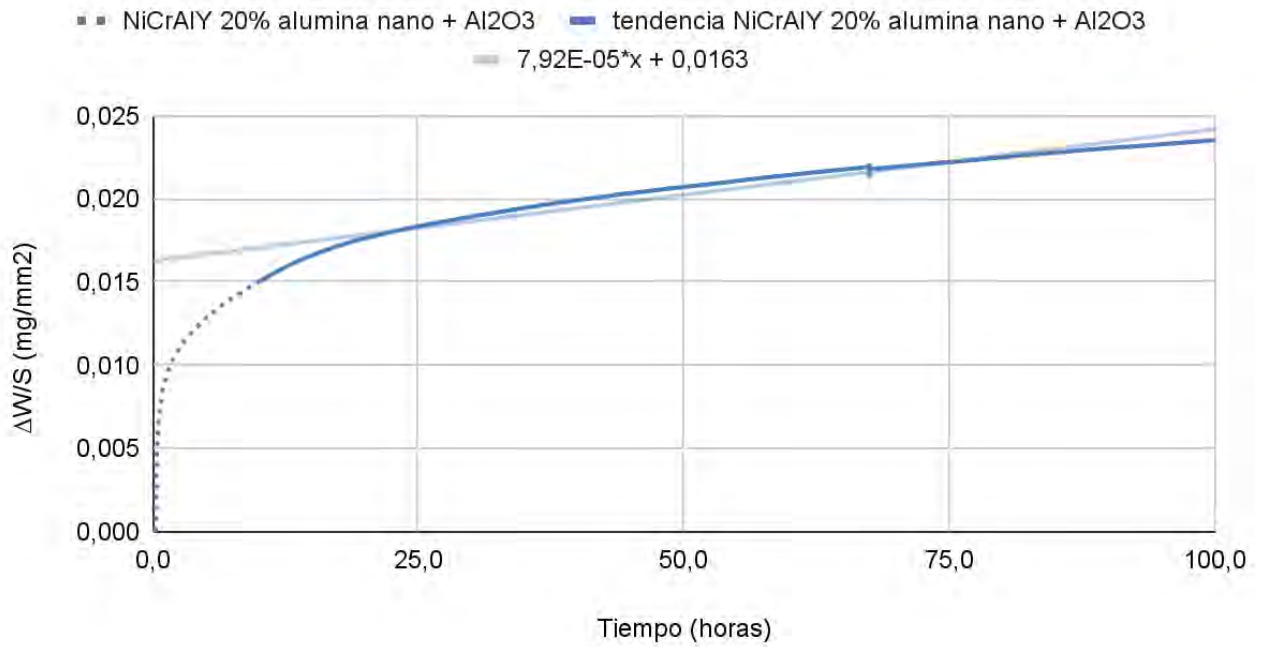


Figura 4.25. Cinética de la oxidación a 1000°C de la muestra 14 durante 100 horas

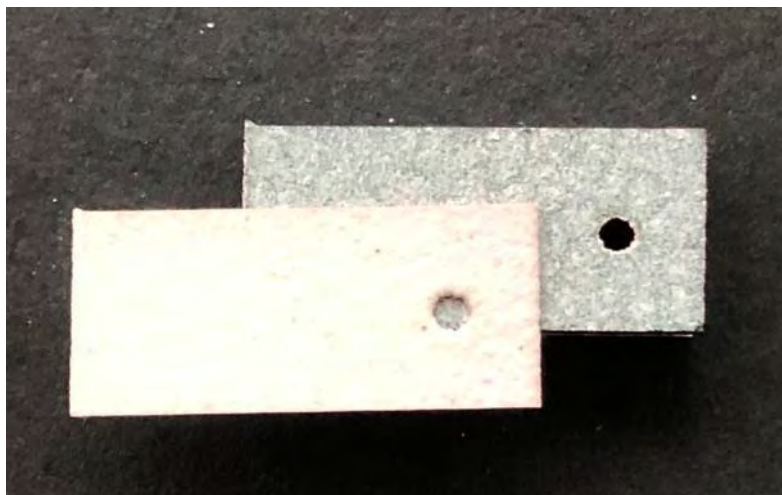


Figura 4.26. Imagen de la muestra 14 después del ensayo con TGA

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la tabla.

Tabla 4.22. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 14

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ nanométrica + Al ₂ O ₃	1,51E-06	7,29E-05

4.4.1.2.2.7. Comparativa de resultados del ensayo termogravimétrico de las muestras

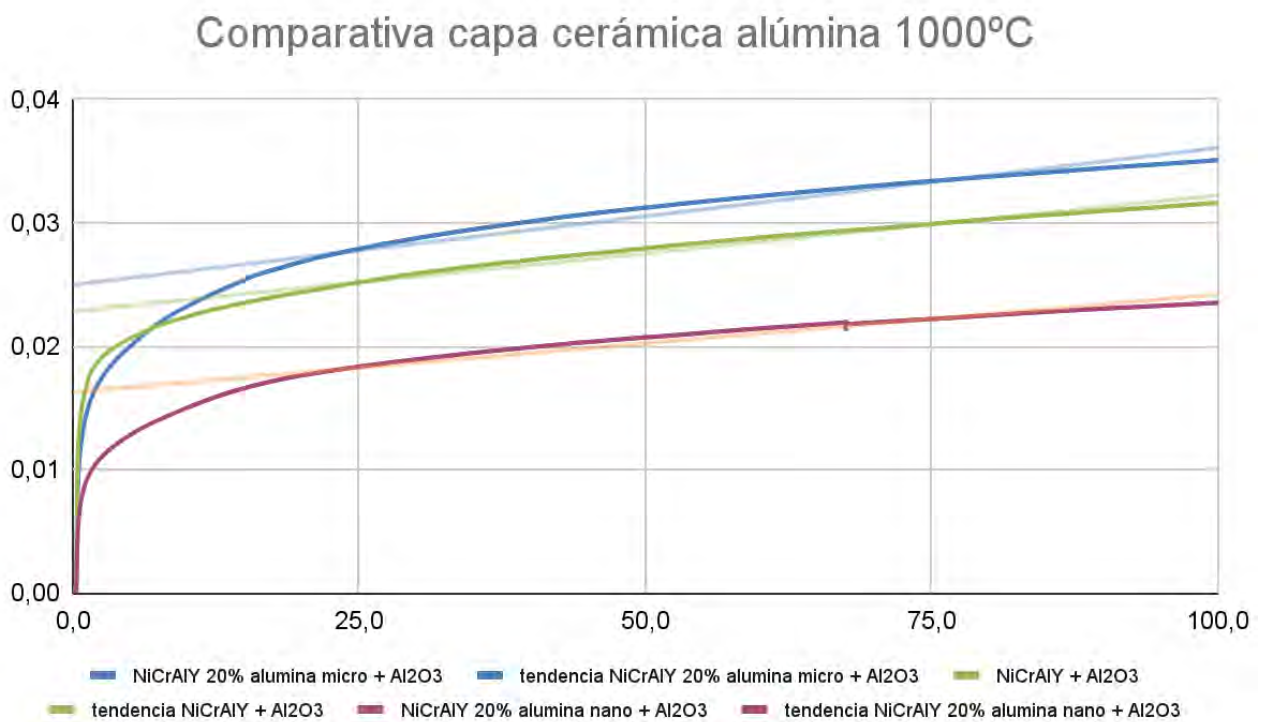


Figura 4.27. Comparativa TGA con capa cerámica de alúmina

Tabla 4.23. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) de los recubrimientos con la capa cerámica de alúmina

Recubrimiento	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 0% + Al_2O_3	9,39E-05	1,25E-06
NiCrAlY 20% Al_2O_3 micrométrica + Al_2O_3	1,11E-04	2,2E-06
NiCrAlY 20% Al_2O_3 nanométrica + Al_2O_3	7,92E-05	1,51E-06

Según estos datos la muestra con 20% de alúmina nanométrica es la que mejores datos proporciona, con un K_l de 7,92E-05 y K_p de 1,51E-06. Al contrario, que este mismo porcentaje de alúmina micrométrica, es la que peor datos ofrece, incluso peor que la aleación NiCrAlY sin alúmina de refuerzo. Pero la muestra con 20% de alúmina nanométrica experimenta una pérdida de la capa cerámica al cogerla con los dedos.

Estudios anteriores realizados en nuestra área departamental, concluían que la aportación de alúmina micrométrica como material de refuerzo en la aleación NiCrAlY mejoraba su resistencia a la oxidación. Y que la aportación de esta alúmina en su forma nanométrica los empeoraba.

En nuestra experimentación con una capa cerámica que protege dicha aleación con diferentes porcentajes de alúmina como material de refuerzo los resultados son algo diferentes. El mejor dato en el estudio termogravimétrico lo proporciona la muestra con 20% de alúmina nanométrica. Al parecer, las grietas que aparecían por la fragilidad que proporcionaba la alúmina en la capa de enganche no han crecido por la capa cerámica superior, pero el desprendimiento de esta última capa se da de forma completa (sin rotura) con una mínima manipulación.

Por otra parte, la muestra con 20% de alúmina micrométrica no pierde la capa cerámica, a diferencia que la muestra sin material de refuerzo.

Comparativa capa cerámica YSZ 1000°C

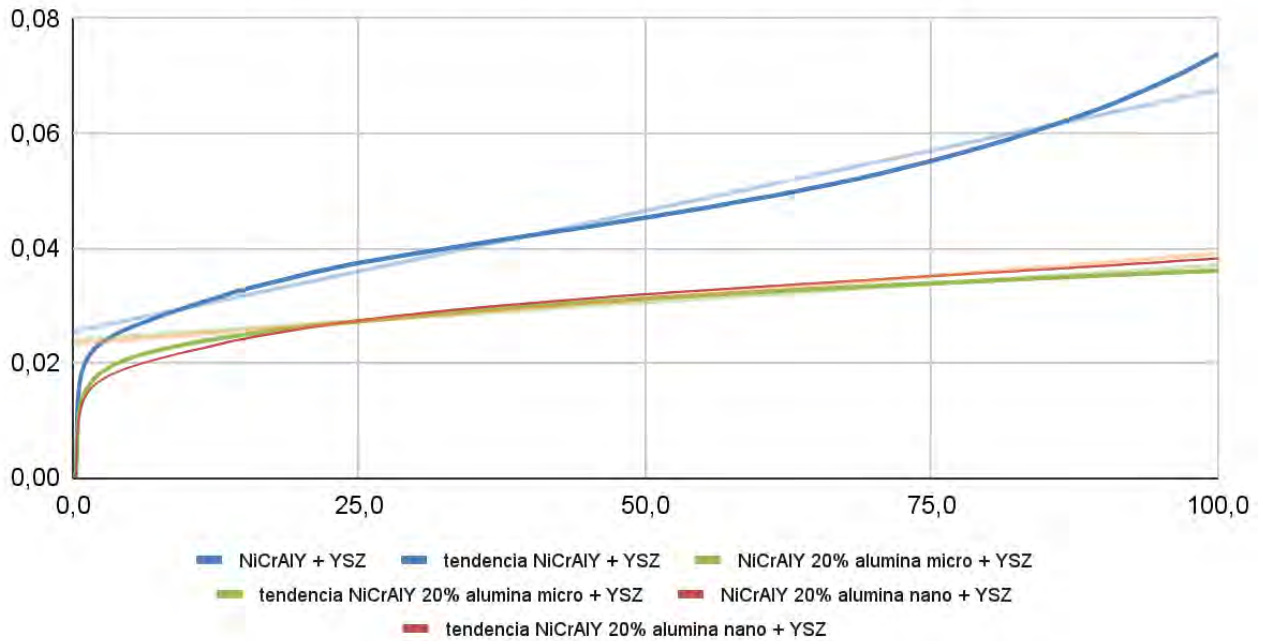


Figura 4.28. Comparativa TGA con capa cerámica de YSZ

Tabla 4.24. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) de los recubrimientos con la capa cerámica de YSZ

Recubrimiento	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 0% + YSZ	4,21E-04	7,34E-07
NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica +YSZ	1,3E-04	1,78E-06
NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ nanométrica + YSZ	1,58E-04	2,06E-06

En este caso se observa una mejora con la adición de alúmina en la capa de enganche como material de refuerzo. Los valores de K_l y K_p de la muestra con alúmina micrométrica son los mejores. En este caso la diferencia entre los resultados de la alúmina micrométrica y nanométrica son mínimos.

En los tres casos después del ensayo termogravimétrico, no se desprende la capa cerámica de la capa de enganche.

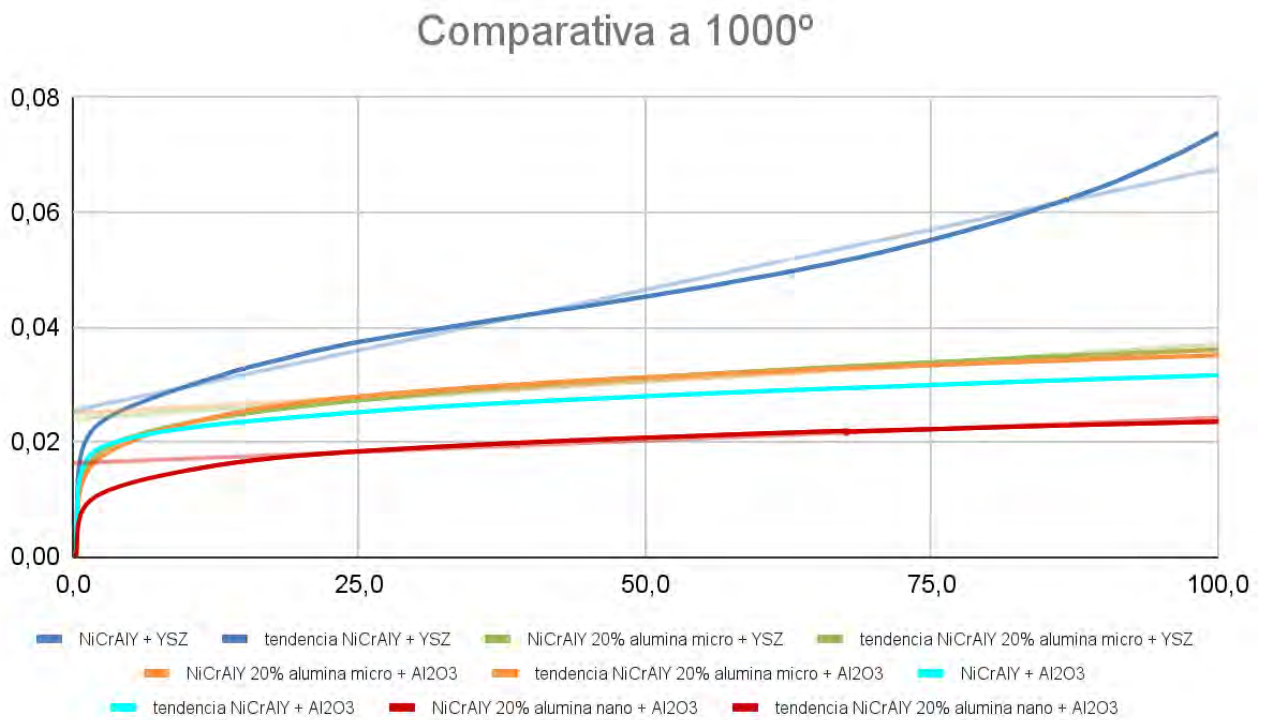


Figura 4.29. Comparativa TGA de todas las muestras a 1000°C durante 100 horas

Al comparar las diferentes muestras se observa poca diferencia en las cinéticas de las muestras 2, 11, 12,13. Es decir, hay poca diferencia entre las muestras con 20% de alúmina y capa cerámica de alúmina y circonia.

Tabla 4.25. Comparativa de las constantes parabólica (K_p) y lineal (K_l) a 1000°C durante 100 horas

Recubrimiento	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 0% + YSZ	4,21E-04	7,34E-07
NiCrAlY 0% + Al_2O_3	9,39E-05	1,25E-06
NiCrAlY 20% Al_2O_3 micrométrica +YSZ	1,3E-04	1,78E-06
NiCrAlY 20% Al_2O_3 micrométrica + Al_2O_3	1,11E-04	2,2E-06
NiCrAlY 20% Al_2O_3 nanométrica + YSZ	1,58E-04	2,06E-06
NiCrAlY 20% Al_2O_3 nanométrica + Al_2O_3	7,92E-05	1,51E-06

Según estos datos, los recubrimientos con la capa cerámica de alúmina presentan mejores resultados frente a los recubrimientos con la capa cerámica de YSZ. Y poca diferencia entre la utilización de alúmina micrométrica y nanométrica como material de refuerzo en la capa de enganche.

La utilización de la capa cerámica de alúmina presenta problemas de adherencia con la capa de enganche al someter la muestra a tratamiento térmico de 1000°C durante 100 horas.

4.4.1.3. Microscopía electrónica de barrido y mapas de rayos X

Con la finalidad de analizar la morfología de las diferentes muestras después de la oxidación isoterma, se llevan a cabo las micrografías SEM de cortes transversales de estas. Con la ayuda de rayos X (EDS) se determina la composición química y distribución de las fases generadas por el aumento de la temperatura.

Cuando se realiza el análisis de la sección transversal de las muestras con su recubrimiento sometidas a 1000 y 1200°C durante 100 horas, se debe distinguir las siguientes zonas:

- La zona de interfase sustrato/recubrimiento.
- La zona entre el material base y la capa más externa del recubrimiento.
- La zona más externa y superficial del recubrimiento (entre capa de enganche y capa cerámica).

Aunque la experimentación consta de un sistema multicapa TBC, donde la capa de enganche es la aleación NiCrAlY, sirve para el análisis de resultados los estudios realizados sobre esta aleación sin una capa cerámica que la recubre y con diferentes parámetros de oxidación (temperatura y tiempo), además de un aporte del 40% en peso de alúmina como material de refuerzo en dicha aleación. Para ello se hace uso de las tesis realizadas en el área de materiales y metalurgia de la Universidad Jaume I de Castellón.

De forma general para la experimentación, la aleación NiCrAlY sometida a alta temperatura presenta las siguientes evidencias (Belles Segarra, 2016):

- En la zona de interfase sustrato/recubrimiento se presentan fases metálicas compuestas por Fe-Ni-Cr (gris muy claro), óxidos de Ni-Al-Fe (gris claro) y óxidos de Cr-Al-Ni (gris oscuro).
- La difusión del hierro desde el sustrato hacia el recubrimiento se evidencia por la existencia de estas fases que contienen Fe en porcentaje en masa variable según lo alejado que se encuentre del sustrato. La difusión del oxígeno, desde el exterior hacia el interior del recubrimiento, se evidencia por la presencia de óxidos de Ni-Cr-Al que se distribuyen por toda la aleación de recubrimiento.
- En la parte más externa del recubrimiento se observa la formación de óxido de níquel NiO (gris claro) y de óxidos de Cr-Ni-Al en diferentes proporciones (gris medio). Estos óxidos no se presentan de forma continua en la superficie.

Según un análisis de DRX los óxidos de Cr-Ni-Al forman una espinela (NiCr_2O_4). En la parte inferior se forman óxidos de Al-Ni-Cr-Y (gris medio).

- Las fases intermetálicas de Ni-Cr se encuentran rodeadas de Al_2O_3 (gris muy oscuro), que dificulta la oxidación de las mismas.

Las fases presentes tras la exposición del recubrimiento NiCrAlY a las temperaturas 850°C, 1000°C y 1150°C a modo de tabla son las siguientes. Entre paréntesis figuran los elementos detectados mediante análisis semicuantitativo de la microsonda del SEM, pero que su cantidad es tan escasa que se encuentra al límite de la incertidumbre del equipo (Cervera González, 2011).

Tabla 4.26. Fases presentes en el recubrimiento NiCrAlY, tras la oxidación isotérmica 50 horas a 850°C, 1000°C y 1150°C, fuente: (Cervera González, 2011)

		ZONA SIN DIFUSIÓN Fe (exterior)									ZONA CON DIFUSIÓN Fe (interior)			
		1.-NiCr(Al) blanca	2.-NiO gris claro	3.-NiCrAl(Y)O gris medio	4.-AlCr(Y)O gris oscuro	5.-AlO negro	6.-Ni(Cr) blanca	7.-NiCr blanca (con borde alúmina)	8.-AlCrNi(Y)O gris oscuro	9.-NiCrO blanco (sin borde alúmina)	10.-FeNi(Cr) blanco (6)	11.-FeCrAl(Ni)(Y)O gris medio	12.-FeO gris claro (anexo mat. base)	13.-AlFeO gris oscuro
850° C	NiCrAlY	✓	✓	✓	✓	✓					✓	✓	✓	
1000° C	NiCrAlY		✓	✓	✓	✓	✓				✓	✓	✓	
1150° C	NiCrAlY	✓	✓	✓	✓	✓					✓	✓	✓	

Se extrae que las fases formadas son las mismas para las tres temperaturas aunque varíe la estequiometría.

En la siguiente imagen se muestra la micrografía de la aleación NiCrAlY tras el ensayo de oxidación a alta temperatura.

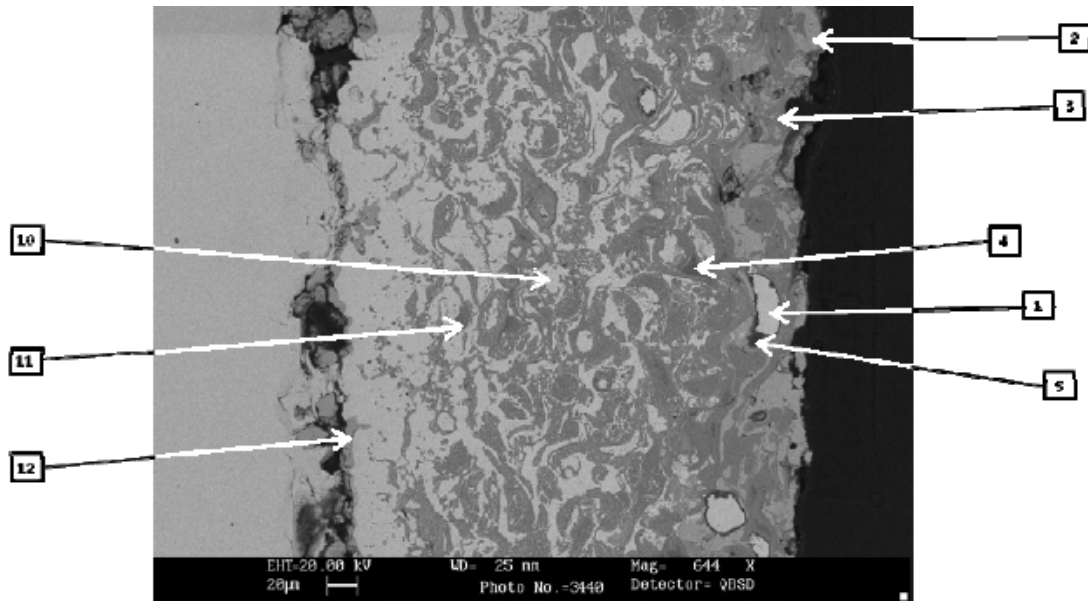
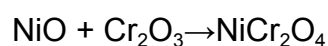


Figura 4.30. Micrografía de la sección transversal del sistema acero-NiCrAlY tras la oxidación isotérmica a 850°C, fuente: (Cervera González, 2011)

El estudio muestra que existe mayor cantidad de fase gris correspondiente a los óxidos mixtos de NiCrAl, y en su interior, otra fase de color más oscuro correspondiente a óxidos de AlCr, no existiendo níquel por su difusión hacia zonas más externas. La fase blanca de carácter metálico corresponde a níquel o níquel con cierto contenido en cromo y aluminio, rodeada de alúmina que evita la difusión del oxígeno a su través. A medida que aumenta la temperatura se produce una mayor oxidación del níquel en la parte exterior del recubrimiento, así como una mayor presencia de las fases de óxidos mixtos, de color gris medio y oscuro.

Del estudio realizado de esta aleación por difracción de rayos-X, se extrae que los productos de oxidación existentes tras oxidación a alta temperatura son: óxido de níquel (NiO), nicromita tipo espinela (NiCr₂O₄) y awaruita (Ni₃Fe) (Belles Segarra, 2016).

El recubrimiento NiCrAlY tras oxidación a alta temperatura y largo tiempo forma la espinela NiCr₂O₄, y su presencia en la parte exterior de la capa de óxidos se debe al impedimento de la segregación del ion níquel por el óxido de cromo, según la siguiente reacción.



Esta espinela por su mayor cantidad de defectos, permite que el oxígeno se difunda con mayor facilidad.

La difracción también muestra la presencia de la fase estable Ni_3Fe por descomposición espinoidal. La presencia del Fe indica la difusión de iones Fe desde el sustrato a través del recubrimiento.

Los óxidos Al_2O_3 y NiCr_2O_4 se presentan como óxidos estables a alta temperatura, mientras que NiO presenta menor estabilidad en las mismas condiciones.

Con los mapas de rayos X de los elementos (mapping) del recubrimiento utilizado como capa de enganche NiCrAlY se muestran la distribución de los distintos elementos después de los ensayos de oxidación a alta temperatura. En estos mapas se pueden observar la red rica de aluminio y oxígeno que coinciden en espacio, lo cual hace sugiere que se forma alúmina que rodea parcial o totalmente las fases metálicas, protegiéndolas de la oxidación.

La formación de Al_2O_3 rodeando las fases metálicas de Ni-Cr se produce por la oxidación del aluminio que forma parte de la composición del recubrimiento, el cual se mueve hacia el borde de grano para reaccionar con el oxígeno. El coeficiente de difusión de Al ($2,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) es mayor que el del Ni ($2,53 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) y Cr ($6,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) como se indica por muchos autores (Badroun et al., 1986). Por ello, el alto coeficiente de difusión de Al puede ser la razón de la formación de Al_2O_3 a lo largo del borde del grano, constituyendo una red interconectada. Dado que el oxígeno encuentra caminos preferentes para difundirse, es en el borde de grano donde reacciona con este.

El Fe del sustrato se difunde hacia el exterior del recubrimiento, es preciso determinar esta difusión. También se puede analizar la presencia de Cr_2O_3 en la interfase sustrato/recubrimiento, ya que el cromo se encuentra presente por el recubrimiento.

4.4.1.3.1. Alúmina micrométrica como material de refuerzo

Con la adición de alúmina como material de refuerzo en la aleación de recubrimiento NiCrAlY y un posterior tratamiento térmico a alta temperatura y tiempo, se observa como una segunda fase dispersa. Como la difusión del Al es superior que la del Ni y Cr durante la oxidación, la presencia de esta segunda fase dispersa promueve el crecimiento de Al_2O_3 a lo largo del límite de grano de las fases metálicas de Ni-Cr y dificulta la difusión de oxígeno y la formación de óxidos en el interior del recubrimiento (Wu et al., 2003).

Según Belles (2016), para el estudio del recubrimiento con un 40% en peso de alúmina como material de refuerzo, se observó que la capa superior de dicho recubrimiento se compone de dos películas de óxidos diferentes y superpuestas. La

capa más interna formada por Al_2O_3 en su mayoría (color negro), mientras que la película mas externa está compuesta por óxido de Cr-Ni-Al (gris medio).

Al tener la capa exterior mayor contenido de Ni-Cr, respecto a la capa interior, que tiene alto contenido en Al, se ve favorecida la formación de una capa protectora de Al_2O_3 cerca de la superficie del recubrimiento. Esta capa de Al_2O_3 propicia la formación de óxido en alto contenido en Ni-Cr en la superficie, que podría generarse durante el comienzo de la exposición a alta temperatura. La capa de Al_2O_3 que se sitúa por debajo de la capa rica óxido de Ni-Cr inicialmente formada, generalmente, se llama óxido de transición.

Algunas de las razones que explican la formación de Cr_2O_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se atribuyen a oxidación selectiva interna. El oxígeno reacciona con Al y Cr para formar óxidos metálicos estables debido a la alta afinidad del oxígeno con los elementos metálicos (la afinidad por el oxígeno del Al es $\Delta H_f^\theta (\text{Al}_2\text{O}_3) = 1\,675.7$ kJ/mol y la afinidad por el oxígeno del Al es $\Delta H_f^\theta (\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1\,139.7$ kJ/mol (Rumble, 2021)). Posiblemente, el $\alpha\text{-Cr}$ y el Cr-sólido en disolución con el $\gamma\text{-Ni}$ del recubrimiento reaccionan con el oxígeno según las siguientes reacciones:



Durante el proceso de oxidación a alta temperatura, el Al consigue oxidar internamente por debajo de la subcapa inicialmente formada de Al_2O_3 debido a una mayor concentración de Al.

El trabajo de Giggins y Petit (Meier y Thompson, 1991) indica que los óxidos formados inicialmente (espinelas y Cr_2O_3) se disuelven para liberar el oxígeno que a su vez se combina con Al para formar la red estable interconectada de Al_2O_3 de crecimiento lento.

De lo anterior, se puede afirmar que el mecanismo de la oxidación de los recubrimientos de NiCrAlY se puede dividir en cuatro etapas:

- Primera etapa: se produce un cambio de peso debido a la formación de espinela con cierta cantidad de Al_2O_3 . Esto se debe a la difusión de forma muy rápida de Al y su reacción con el oxígeno.
- Segunda etapa: se produce la disminución de la difusión de Al y el aumento de difusión hacia el interior de oxígeno para formar Al_2O_3 con un lento crecimiento.
- Tercera etapa: hay un crecimiento de la fase de alúmina.

- Cuarta etapa: se produce el crecimiento de la Al_2O_3 debido al oxígeno disponible en el interior del recubrimiento producido por la disolución de Cr_2O_3 .

La mejora de la resistencia a la oxidación que se observó en este caso también se atribuye a la presencia de Y. La difusión de oxígeno hacia el interior del recubrimiento para formar Al_2O_3 , en forma de precipitado, también podría ser consecuencia del Y. Este elemento se encuentra en el recubrimiento para retardar la difusión de Al hacia el exterior y facilitar la difusión del oxígeno hacia el interior.

Este proceso tiene lugar mediante la modificación de la estructura electrónica de Al_2O_3 por condensación de vacantes de Al en la interfase sustrato/recubrimiento lo que dificulta la difusión catiónica (Heuer et al., 2011; Ramanarayanan et al., 1984; Young y de Wit, 1986). Además, Delaunay et al. (1980) estudiaron que las tensiones en el óxido se reducen considerablemente mediante la adición de Y en el recubrimiento MCrAl y NiAl.

La adición de Al_2O_3 al recubrimiento NiCrAlY, propicia la formación de una capa continua de óxido de cromo en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Esta capa de Cr_2O_3 dificulta la difusión del oxígeno a su través para alcanzar el sustrato y, por tanto, proporciona una excelente resistencia a la oxidación del acero.

La formación de Cr_2O_3 se puede atribuir al agotamiento de Al durante el proceso de oxidación, lo cual genera que la concentración de oxígeno en la zona de interfase sustrato/recubrimiento aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor suficiente de la presión parcial del oxígeno para iniciar la formación de la capa protectora de Cr_2O_3 .

En los mapas del estudio realizado se demuestra la difusión de hierro para formar óxidos de Ni-Fe y de fases metálicas Ni-Fe hacia el exterior, y demuestra cómo la adición de alúmina a la aleación comercial de NiCrAlY supone una menor difusión del hierro desde el sustrato al exterior. Además, de una mayor definición en la distribución de los elementos metálicos, en especial del níquel, correspondiente a las fases metálicas de Ni-Cr y aluminio que forma parte de la alúmina que les rodea. Como la alúmina añadida como la generada a partir de su reacción con el oxígeno, se ha difundido por la matriz de NiCrAlY. La Alúmina se ha distribuido homogéneamente en los límites de grano y rodea las fases metálicas de Ni-Cr formando una red interconectada a lo largo del recubrimiento, y que el hecho que rodee mayor cantidad de fases metálicas se debe al propio contenido en Al del recubrimiento y al que se encuentra en la alúmina. Esta red de alúmina protege a las fases metálicas de Ni-Cr. al ser un obstáculo para la gran tendencia a la difusión del oxígeno (átomos pequeños y de gran movilidad). En la zona de la interfase

sustrato-recubrimiento, se forman una subcapas, una continua de Cr_2O_3 y otra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Habib et al., 2014).

Los mapas de rayos X de los elementos confirman, según la distribución del Ni, Cr y oxígeno, la existencia de espinelas de NiCr_2O_4 y NiO , tal como mostraba el análisis DRX superficial del estudio del recubrimiento.

Estos estudios pueden ser de gran utilidad en la identificación en el estudio de microscopía para la experimentación que se lleva a cabo, aunque el sistema posea una capa cerámica que protege la capa de enganche y que puede dificultar la difusión del oxígeno para oxidar esta capa protectora a la oxidación.

4.4.1.3.1.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica

La imagen del microanálisis es la siguiente:

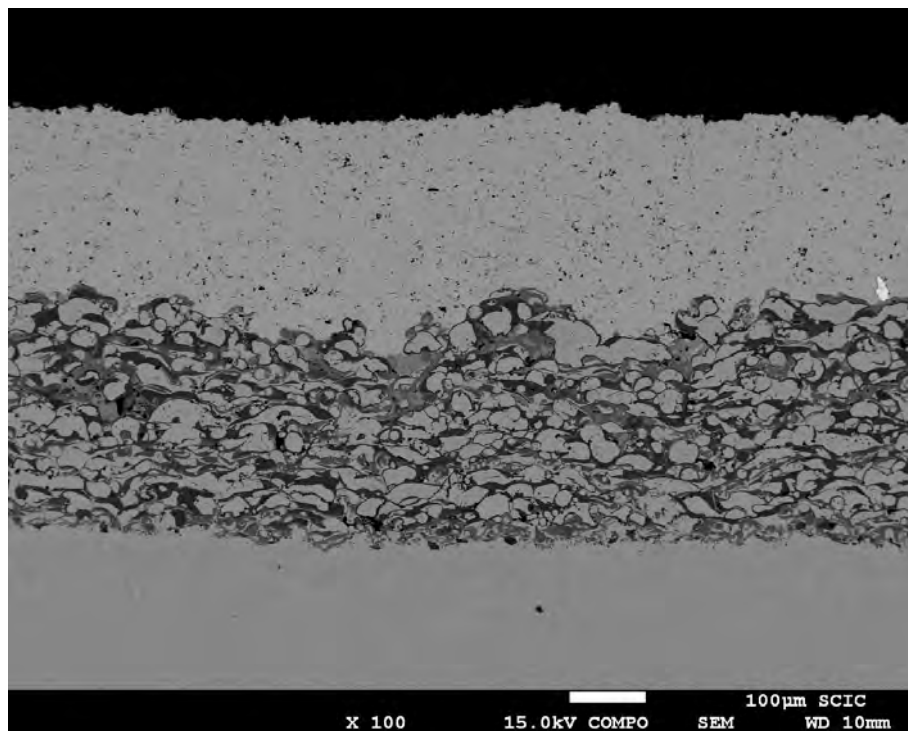
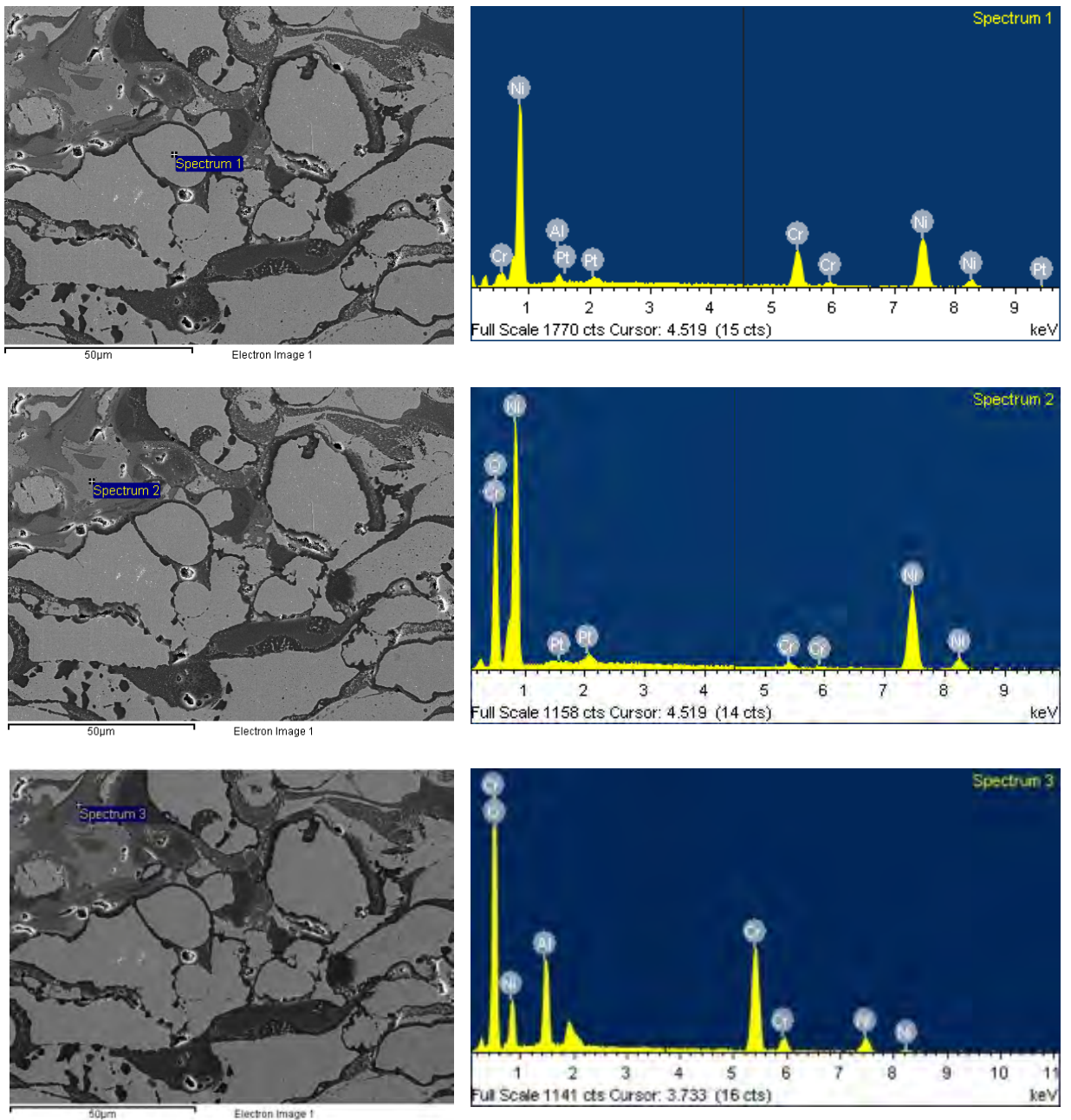


Figura 4.31. Imagen SEM de la muestra 1 1000°C durante 100 horas



	Al	Cr	Ni	O
espectro 1	1,33	19,31	76,79	-
espectro 2	-	1,44	63,46	33,42
espectro 3	6,51	34,25	11,76	47,48

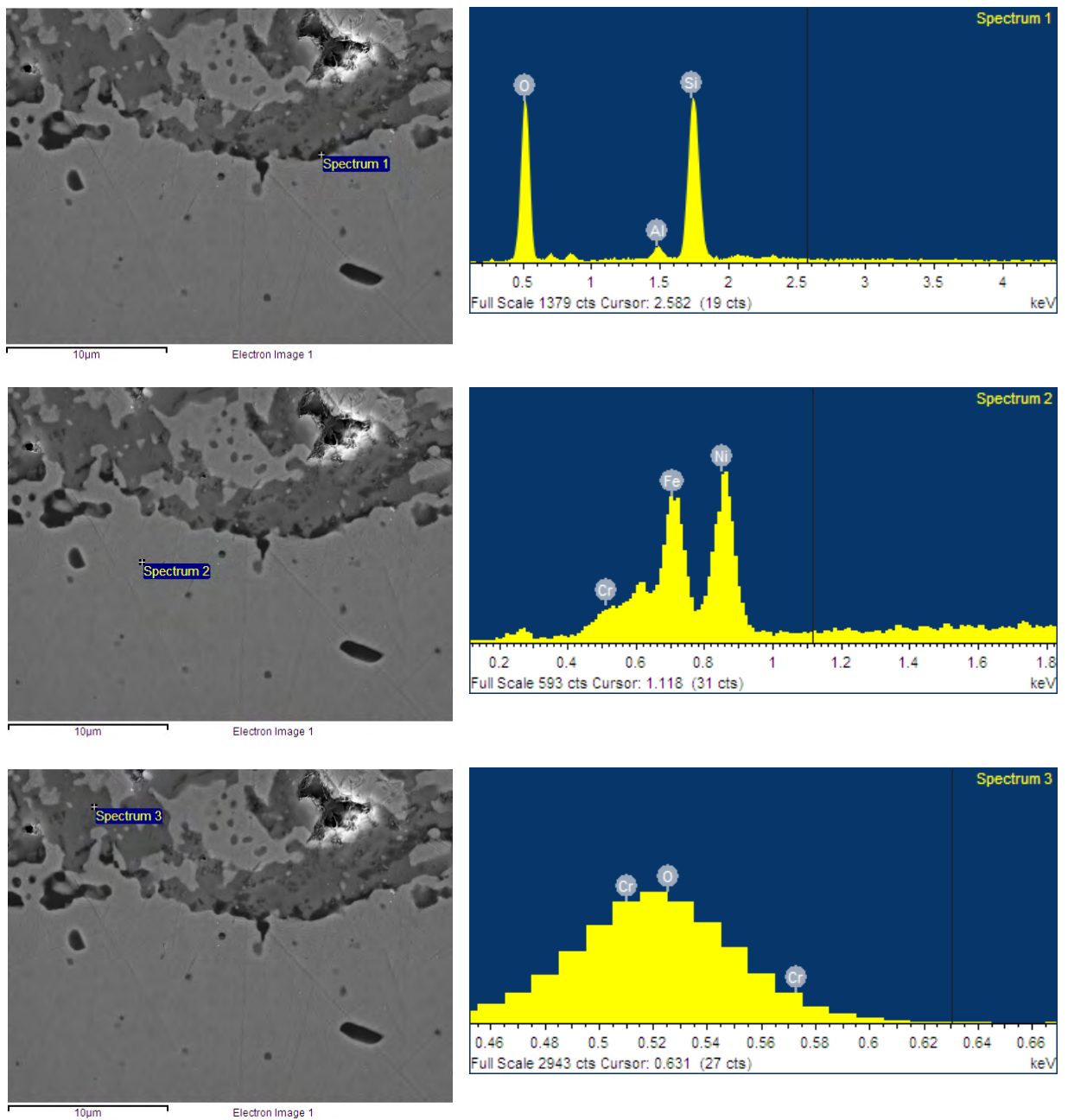


Figura 4.32. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 1 1000°C durante 100 horas

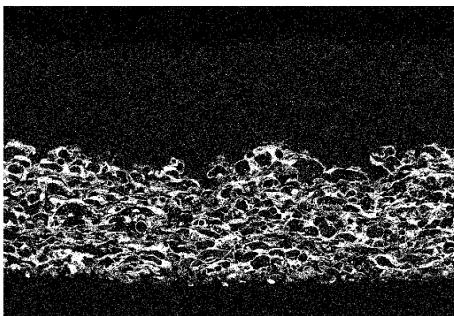
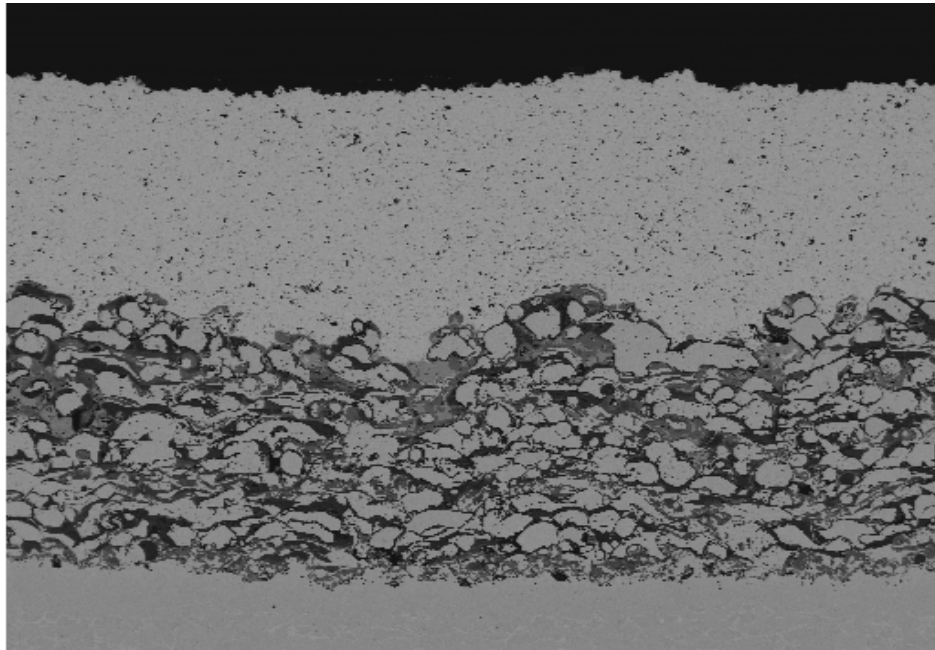
Se observa la generación de partículas intermetálicas Ni-Cr y algo de Al (gris claro) rodeadas de una capa de alúmina protectora.

También se forman óxidos mixtos de Ni-Cr y poco Al (gris medio) principalmente en la parte más cercana a la interfase con el recubrimiento cerámico de zirconia.

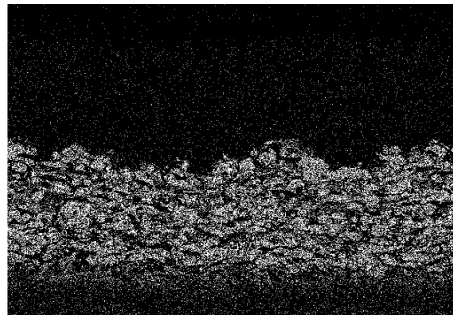
La red homogénea de alúmina por todo el recubrimiento que rodea las fases metálicas; el aluminio tiende a difundirse hacia el exterior oxidándose y formando alúmina protectora.

No se observa gran oxidación en la interfase sustrato-capa de enganche.

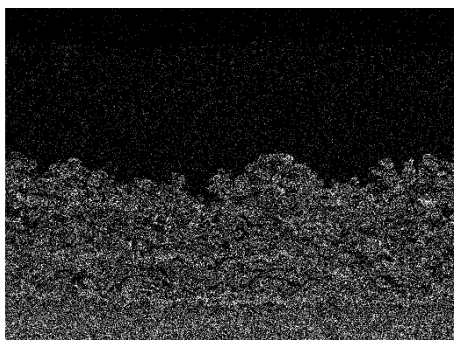
Mapping



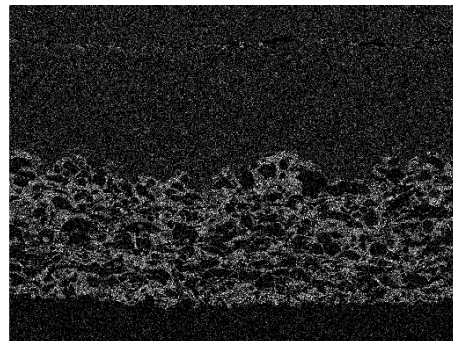
Al Ka1



Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1

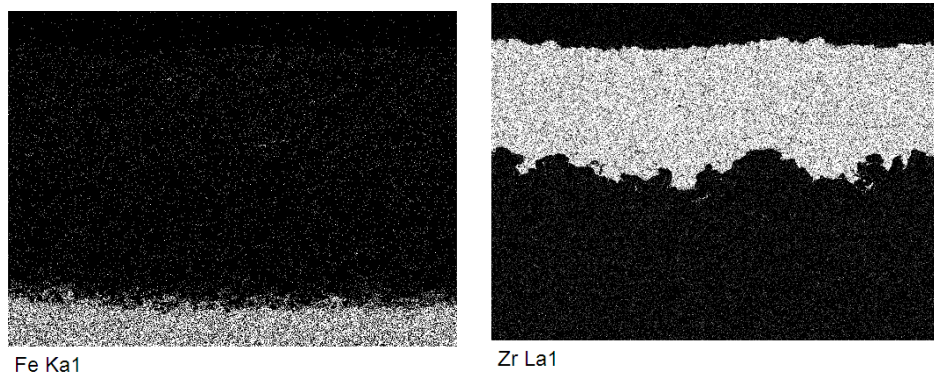


Figura 4.33 Mapping de la muestra 1 1000°C durante 100 horas

Se observa como el aluminio se ha oxidado, ya que las imágenes del Al y oxígeno se superponen. Esta red continua y homogénea en el sustrato envuelve las fases metálicas Ni-Cr.

No se observa oxidación del sustrato, pero sí una pequeña difusión del Fe (50 micras). Ni tampoco difusión de la capa cerámica de YSZ hacia la capa de enganche.

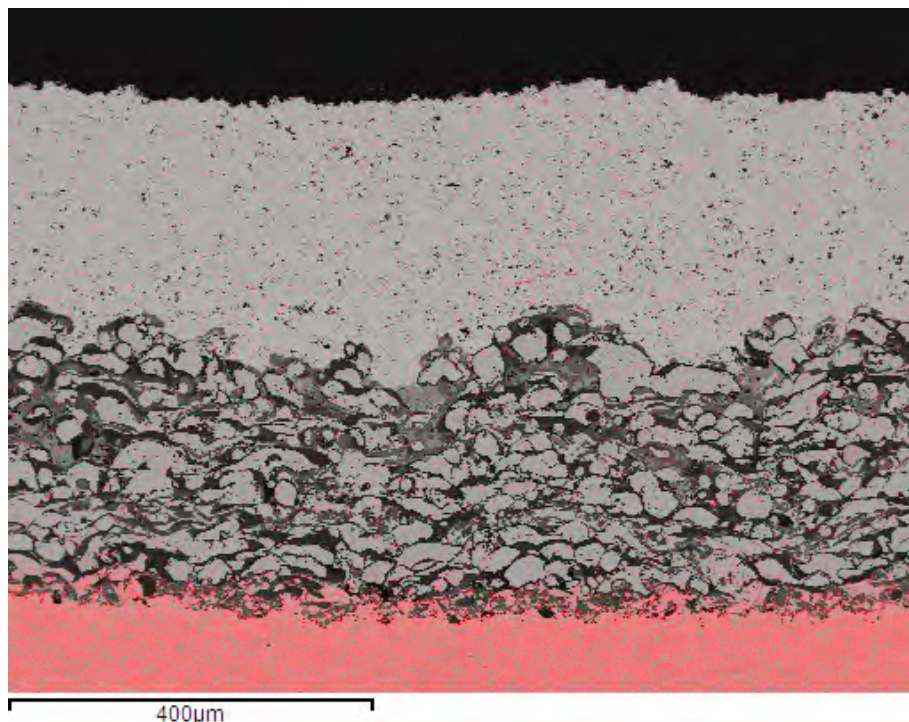


Figura 4.34. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 1 1000°C durante 100 horas

4.4.1.3.1.2. Muestra 2: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y Al_2O_3 como capa cerámica

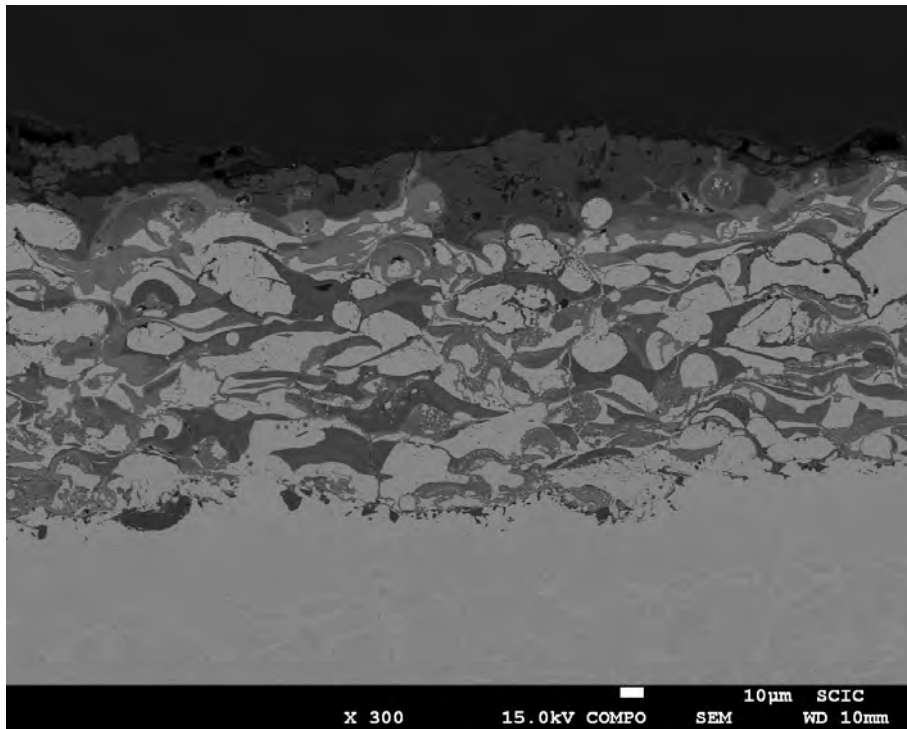
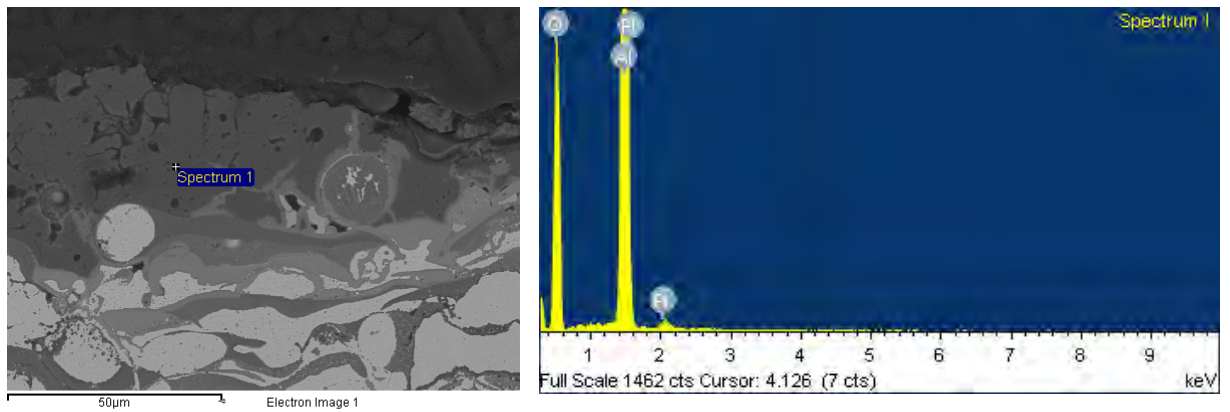
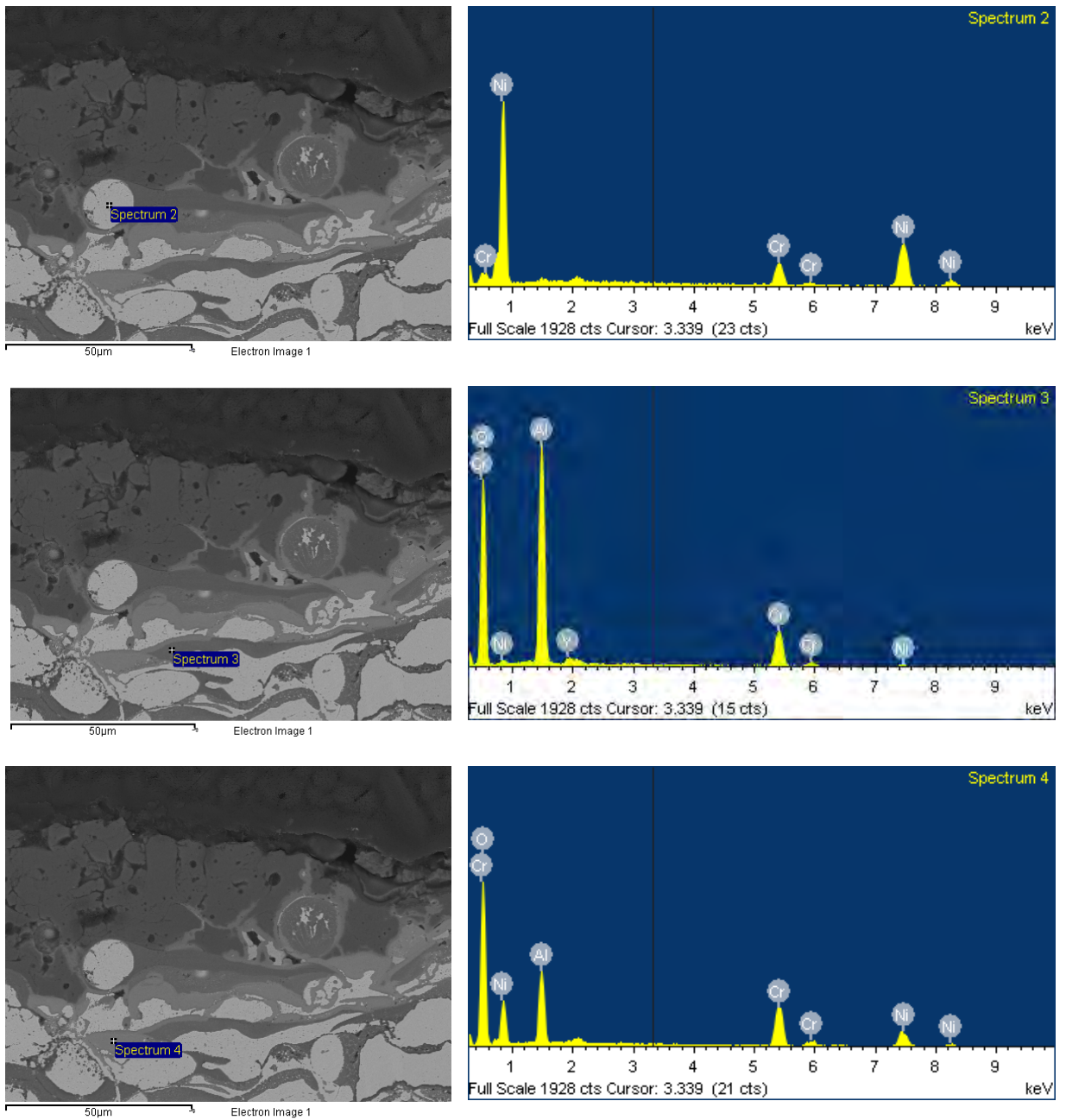
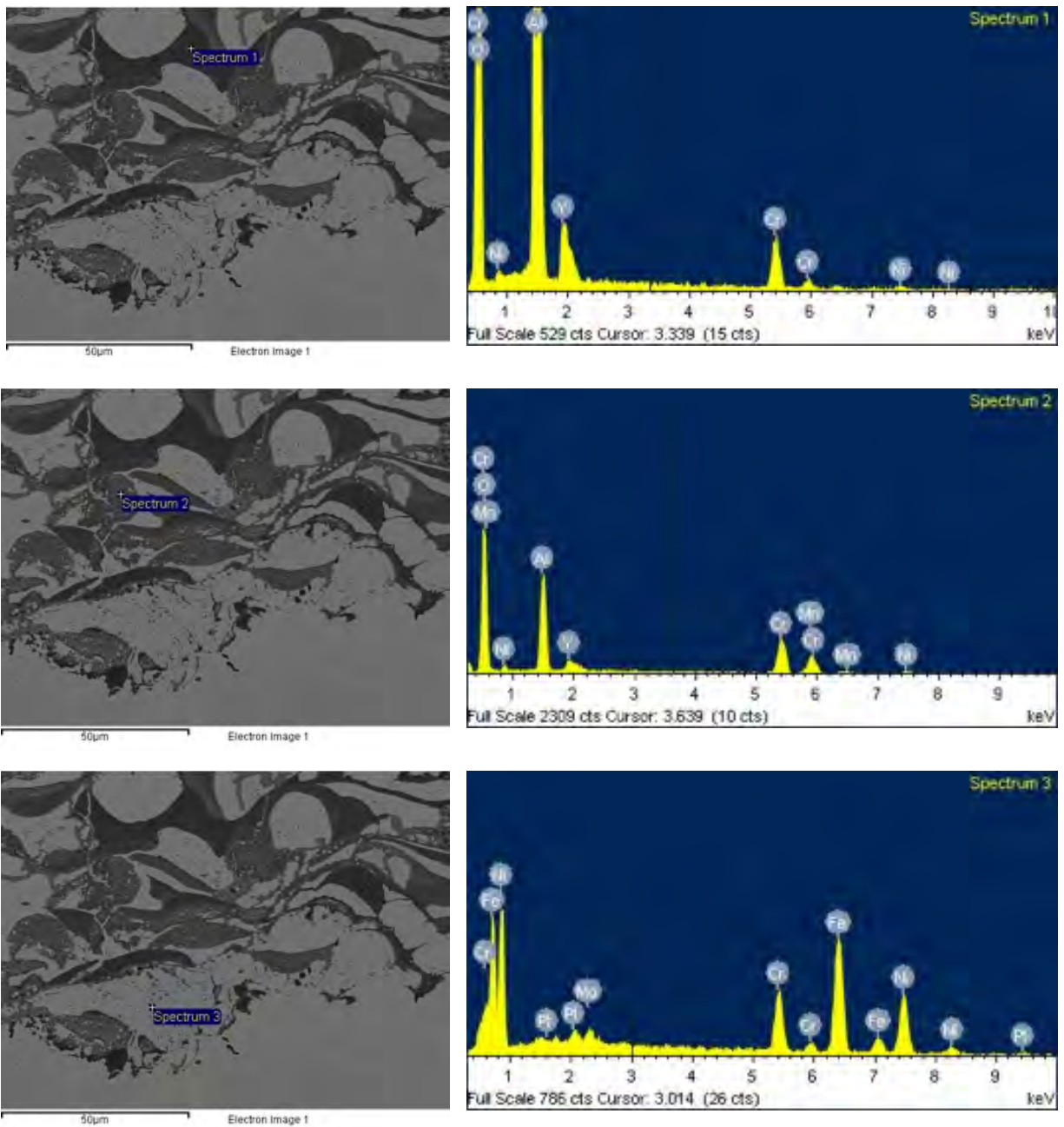


Figura 4.35. Imagen SEM de la muestra 2 1000°C durante 100 horas

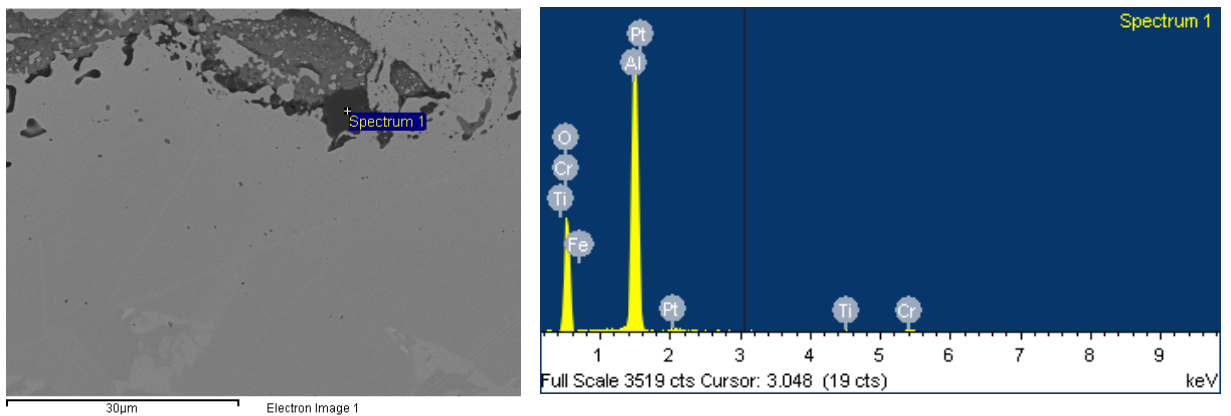




	O	Al	Cr	Ni	Y
espectro 1	61,98	38,02	-	-	-
espectro 2	-	-	15,48	84,52	-
espectro 3	56,63	22,25	17,30	1,65	2,16
espectro 4	49,53	9,62	20,95	19,89	-



	O	Al	Cr	Mn	Ni	Y	Fe	Mo
espectro 1	55,96	30,86	6,39	-	1,17	5,62	-	-
espectro 2	51,40	12,71	20,54	8,82	2,52	4,00	-	-
espectro 3	-	-	14,11	-	38,22	-	44,40	32,27



	O	Al	Cr	Fe
espectro 1	58,36	38,48	1,40	1,20

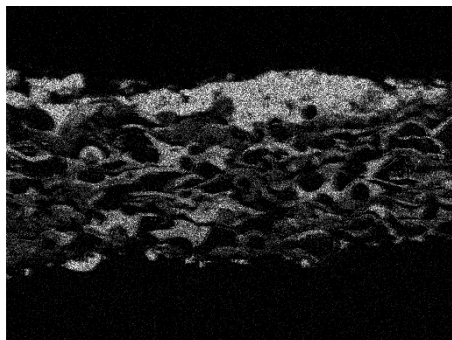
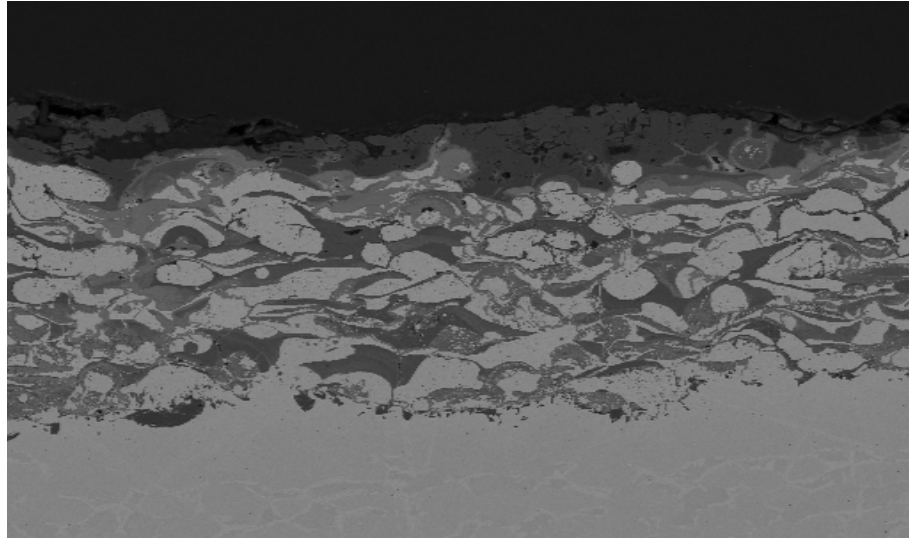
Figura 4.36. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 2 1000°C durante 100 horas

Lo primero que se observa es el desprendimiento de la capa cerámica, aunque todavía queda parte de esta sobre la superficie de la capa de enganche. Este hecho, hace pensar que no se ha desprendido por falta de adhesión a la capa de enganche, sino que la rotura puede haber sido por la diferencia de fuerzas internas durante el proceso térmico. Ya que la alúmina es un material poco tenaz.

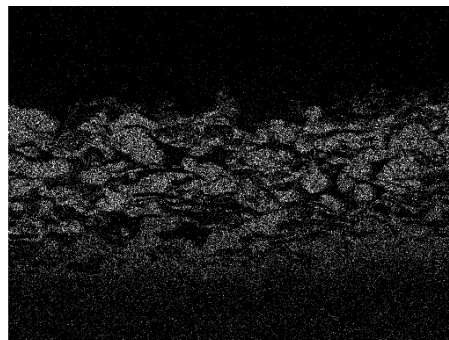
Al igual que la muestra anterior con la capa cerámica del YSZ, las fases son idénticas. Mismas fases metálicas, y óxidos metálicos envueltos en una red homogénea por toda el recubrimiento de alúmina.

La diferencia se encuentra en la difusión de Fe del sustrato por la capa de enganche (80 micras). Esto se observa en el espectro 3 de la zona de interfase sustrato-capas de enganche. El hierro aparece como unos pequeños puntos dentro de las fases metálicas Ni-Cr. También en la presencia de óxidos de aluminio en esta zona de interfase sustrato-capas de enganche que evita la oxidación del sustrato.

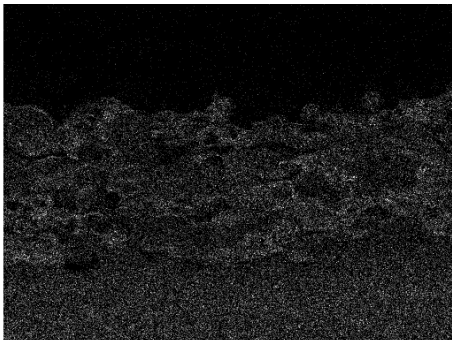
Mapping



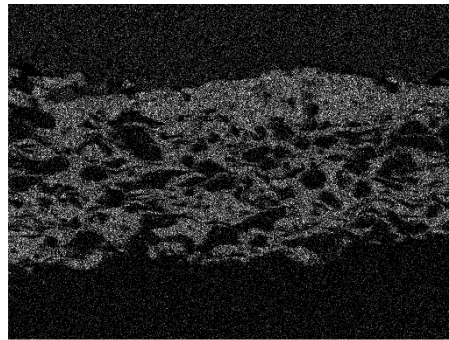
Al Ka1



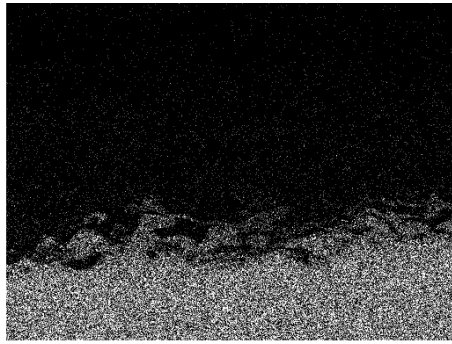
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1



Fe Ka1

Figura 4.37 Mapping de la muestra 2 1000°C durante 100 horas

En el mapping se observa con claridad la alúmina que queda de la capa cerámica sobre la capa de enganche. Al igual que la muestra anterior se observa la red de alúmina que envuelve las fases metálicas Ni-Cr.

También se observa la difusión de hierro del sustrato hacia la capa de enganche de aproximadamente 90 micras.

En la siguiente figura se observa de forma coloreada la difusión del hierro.

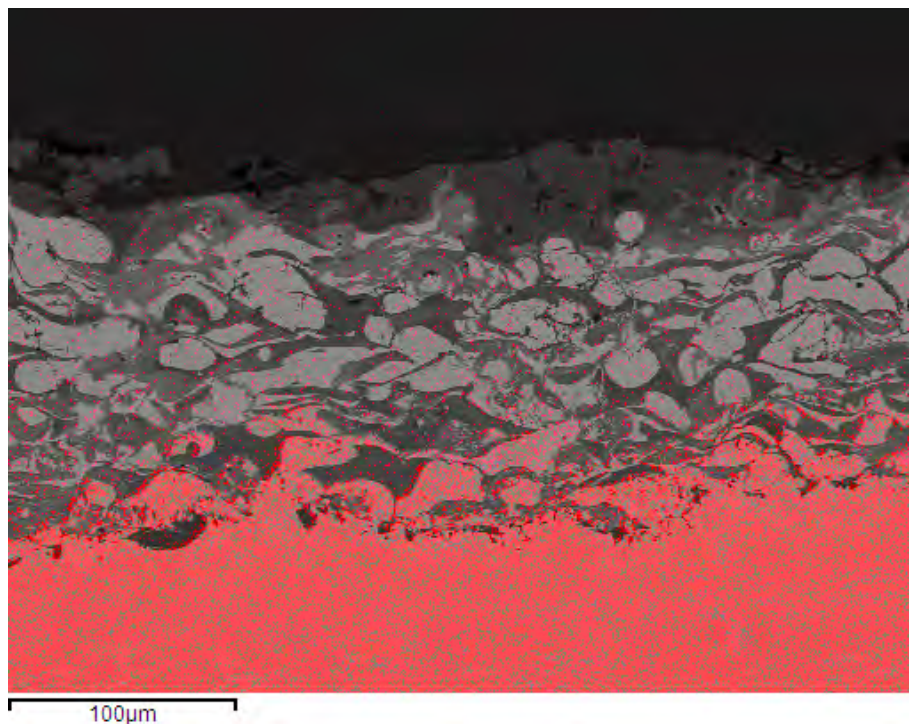


Figura 4.38. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 2 1000°C durante 100 horas

4.4.1.3.1.3. Muestra 3: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica

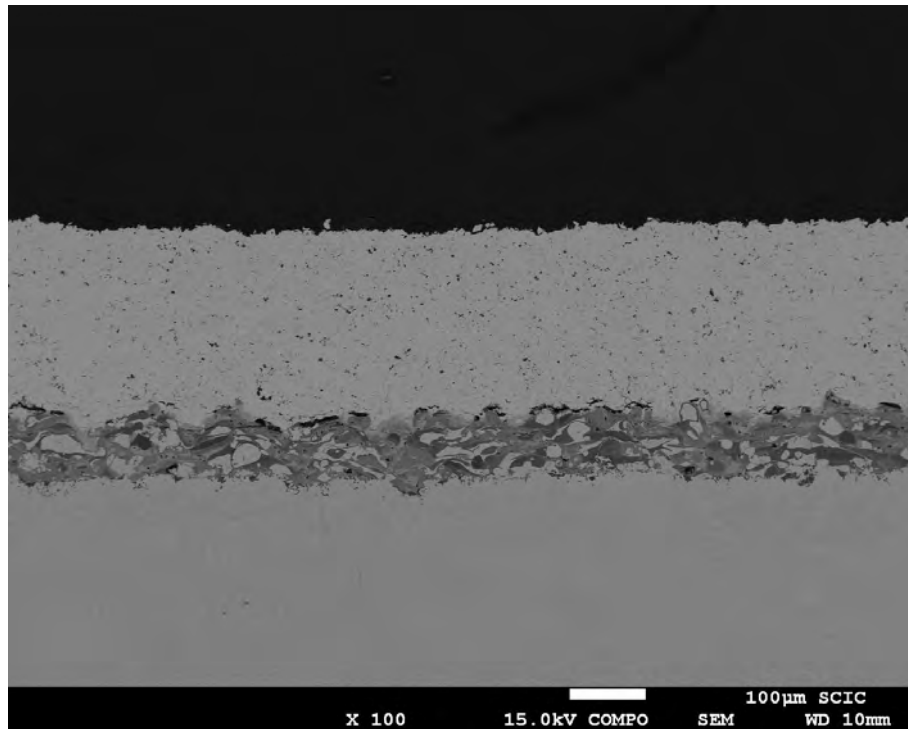


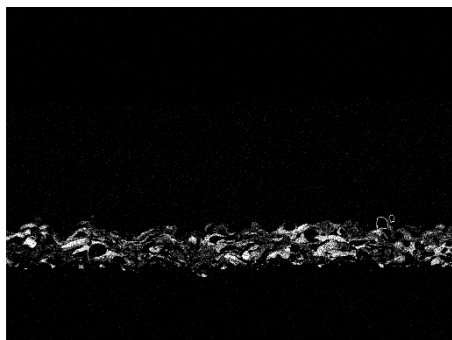
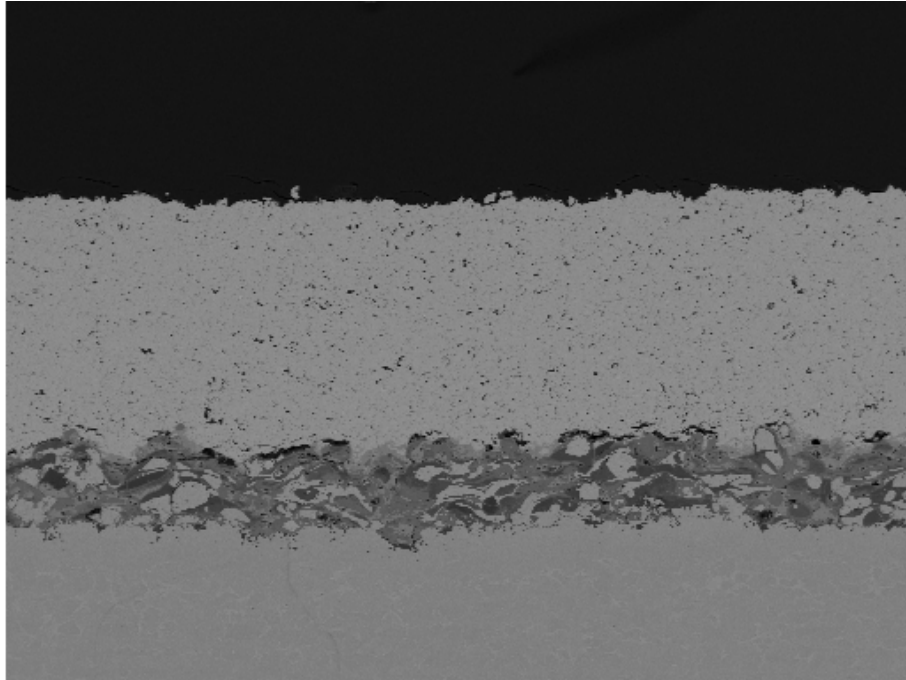
Figura 4.39. Imagen SEM de la muestra 3 1000°C durante 100 horas

Lo primero que se observa es que la microscopía se realizó en la cara donde la capa de enganche es la más estrecha del resto de espesores de las diferentes, de aproximadamente 105 micras.

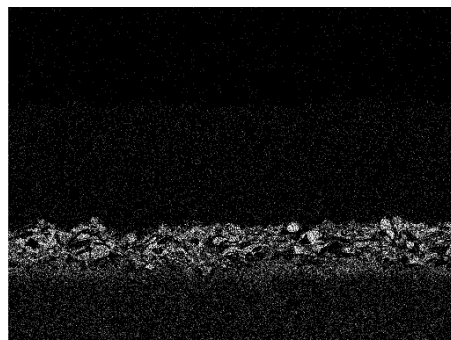
De la micrografía se concluye que la adición de alúmina no modifica las fases generadas. En los diferentes espectros realizados las fases son las mismas.

Lo que sí se puede ver mayor cantidad de partículas negras de alúmina con respecto a las muestras anteriores sin adición de material de refuerzo.

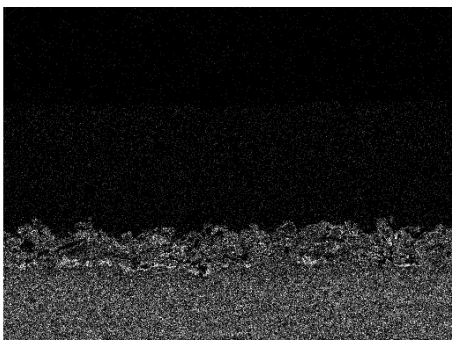
Mapping



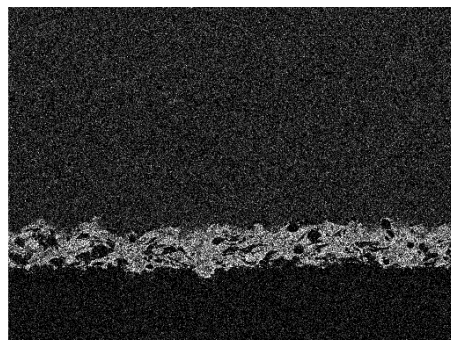
Al Ka1



Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1

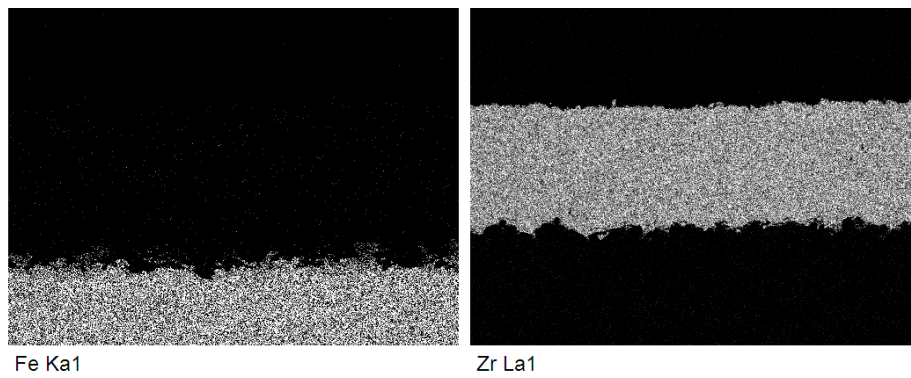


Figura 4.40. Mapping de la muestra 3 1000°C durante 100 horas

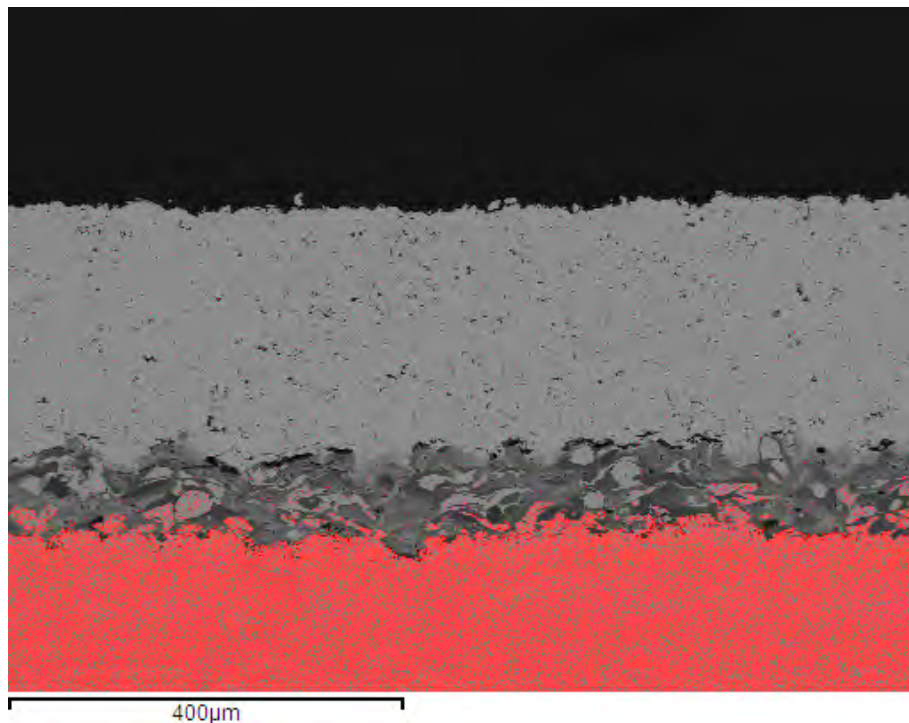


Figura 4.41. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 3 1000°C durante 100 horas

Se observa cierta difusión de Fe (aproximadamente 50 micras).

También la mayor cantidad de alúmina por el aporte de este material como refuerzo en la capa de enganche.

4.4.1.3.1.4. Muestra 4: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% de alúmina micrométrica y Al₂O₃ como capa cerámica

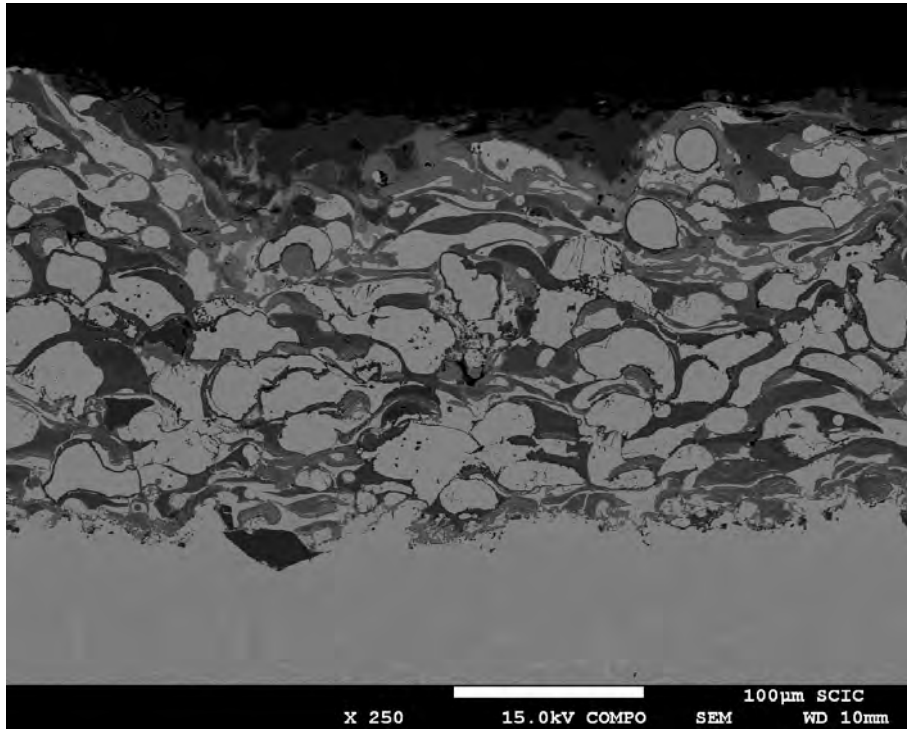
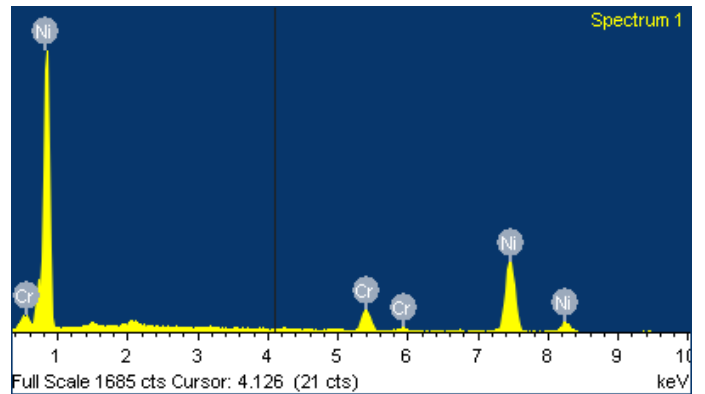
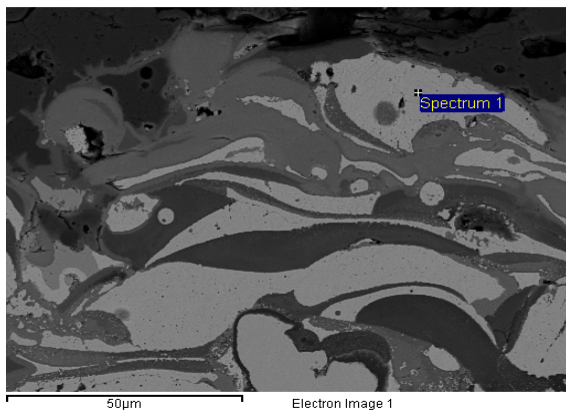


Figura 4.42. Imagen SEM de la muestra 4 1000°C durante 100 horas



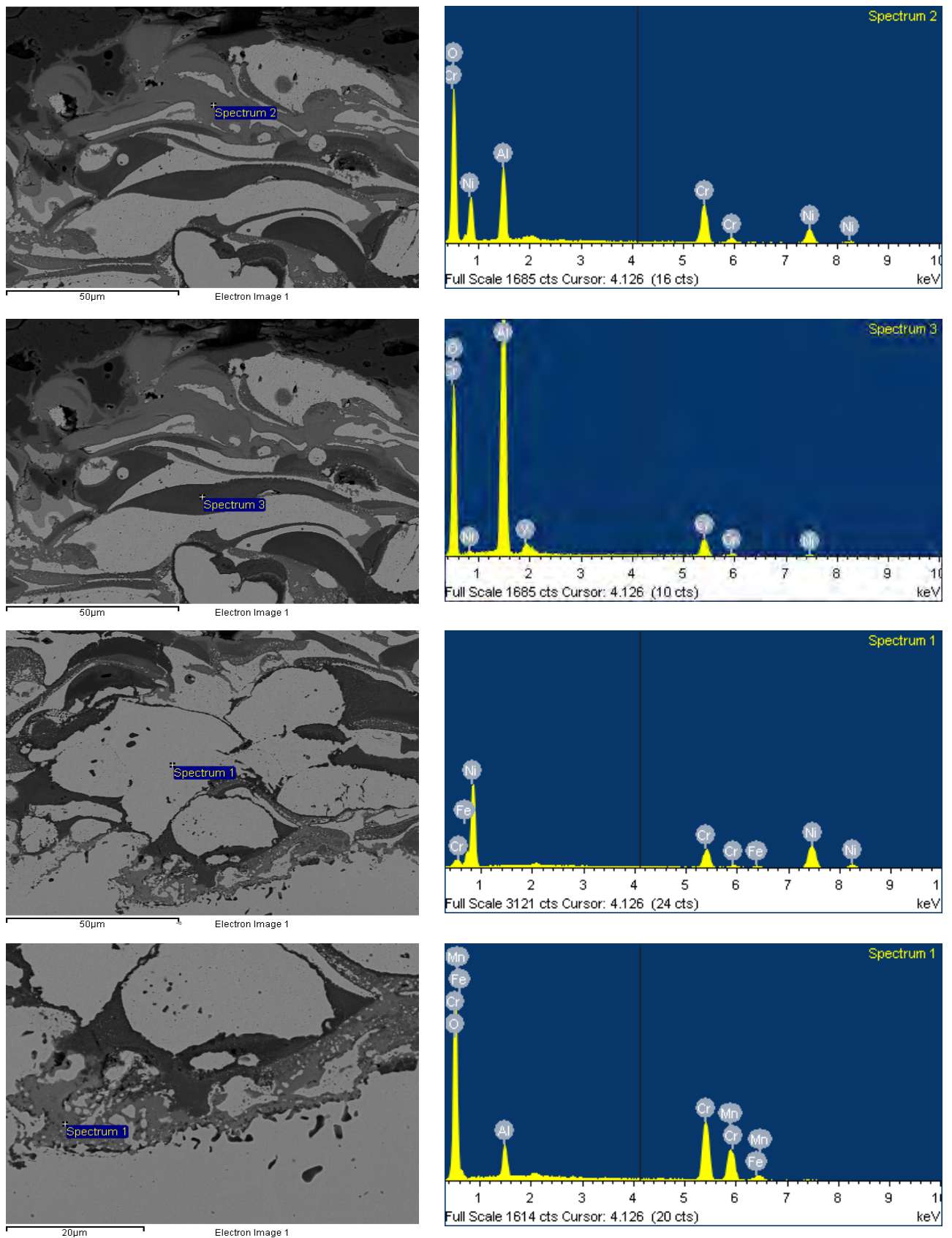


Figura 4.43. Espectros de las diferentes fases observadas de la muestra 4 1000°C durante 100 horas

Lo primero que se observa es el desprendimiento por rotura de la capa cerámica, dejando una parte de ella sobre la superficie de la capa de enganche.

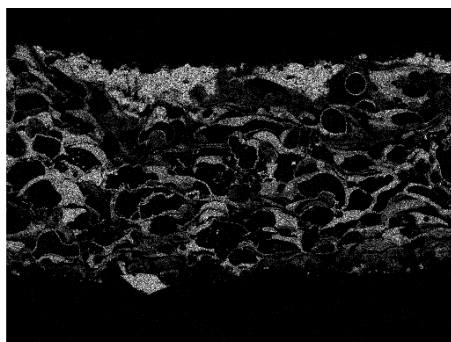
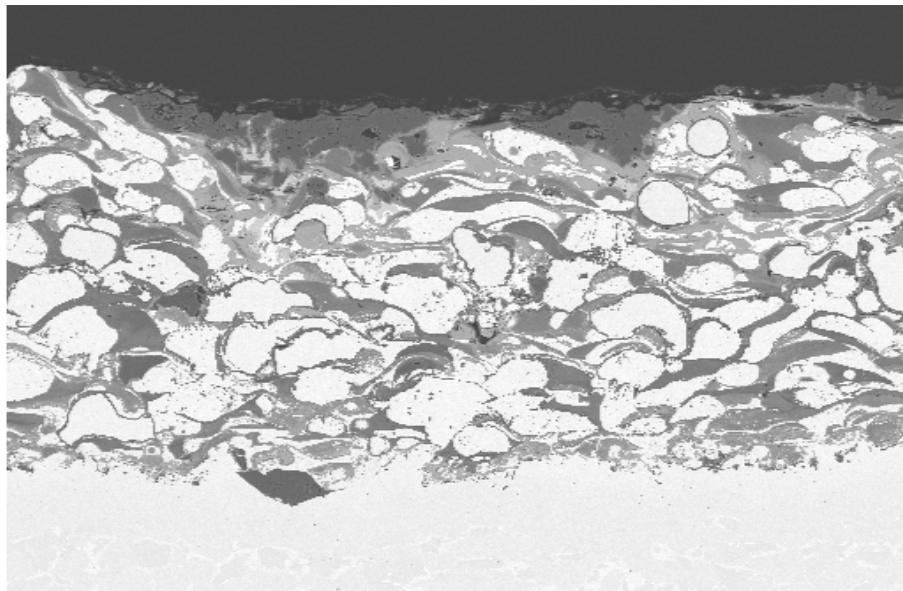
Las fases claras son de Ni-Cr en su forma metálica, protegidas por la red de alúmina generada y aportada.

Las fases de color gris medio (espectro 2) son los óxidos mixtos de Ni-Cr y algo de aluminio.

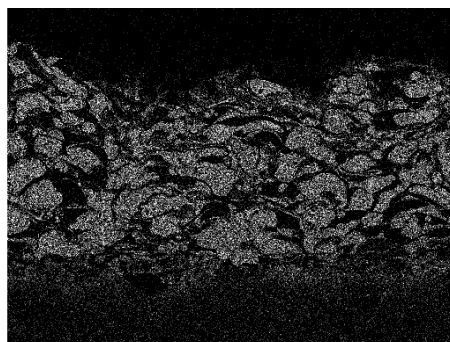
En los dos últimos espectros (interfase sustrato-capa de enganche) se puede observar la presencia de la difusión de Fe del sustrato en las fases metálicas.

También aparece en zonas de oxidación con cromia.

Mapping



Al Kα1



Ni Kα1

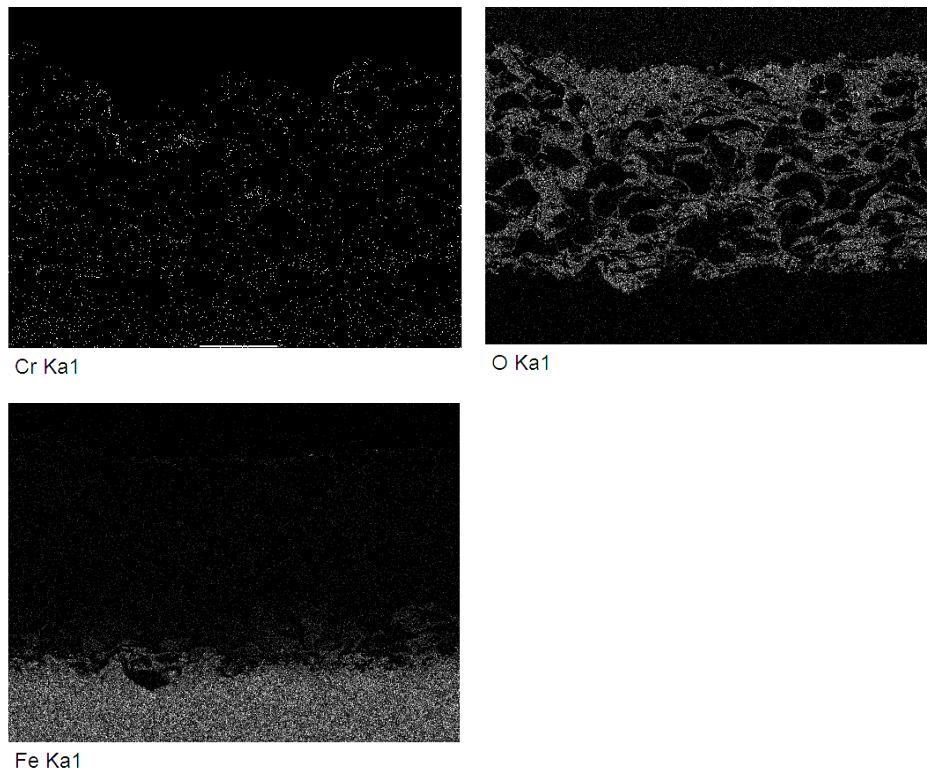


Figura 4.44. Mapping de la muestra 4 1000°C durante 100 horas

Se observa con claridad la red homogénea de alúmina con una mayor presencia de partículas de esta, así como los restos de la capa cerámica.

La oxidación es uniforme en toda la capa de enganche.

El Ni y Cr se encuentran protegidos por la alúmina de la oxidación.

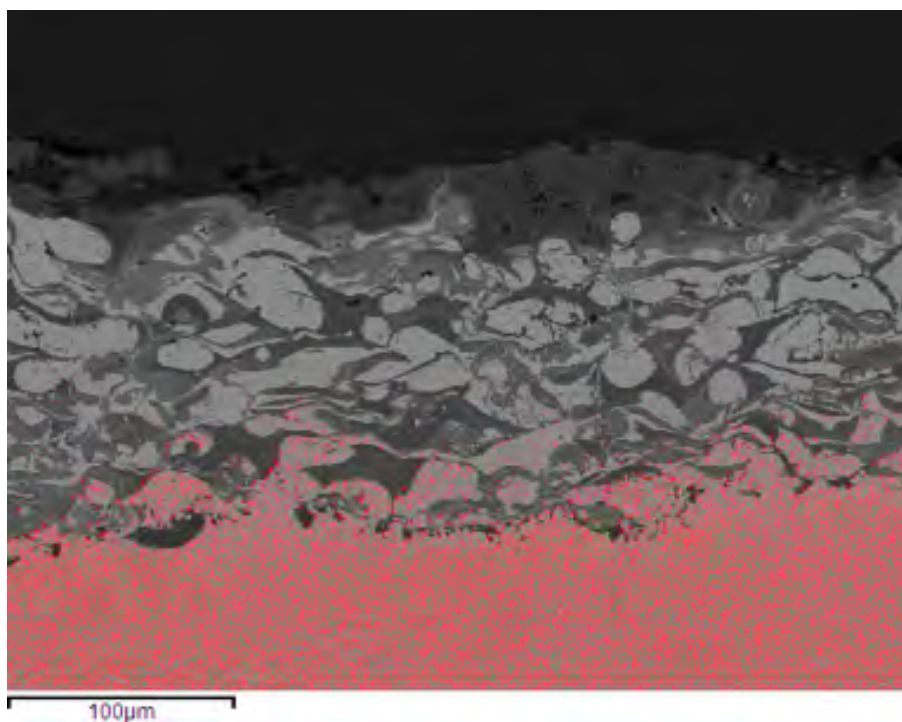


Figura 4.45. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 4 1000°C durante 100 horas

Se observa una difusión de Fe del sustrato en la capa de enganche de aproximadamente 80 micras.

4.4.1.3.1.5. Muestra 7: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica

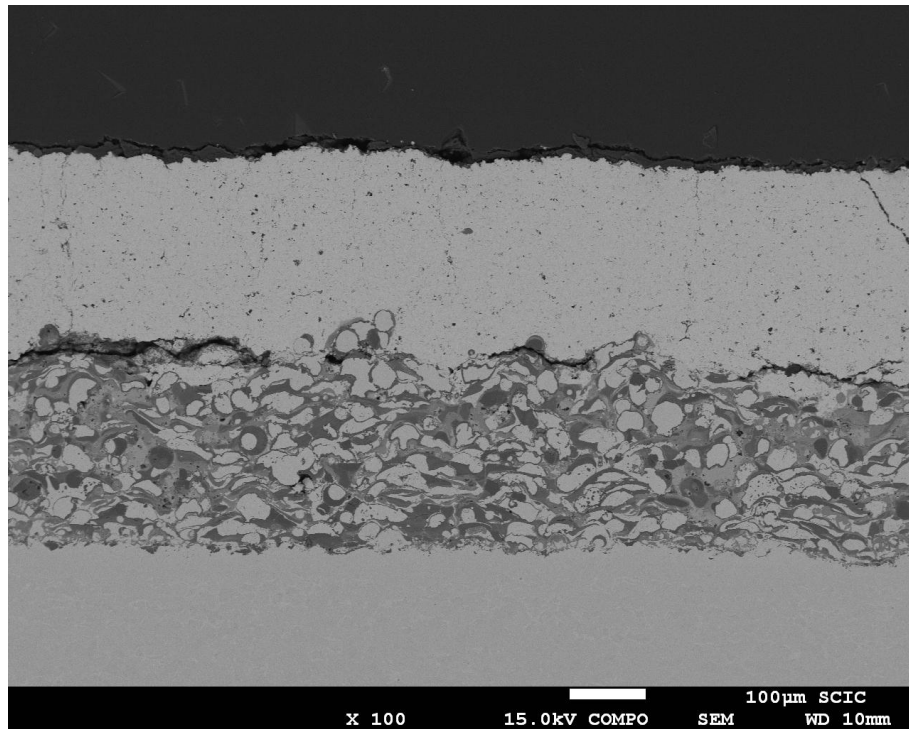
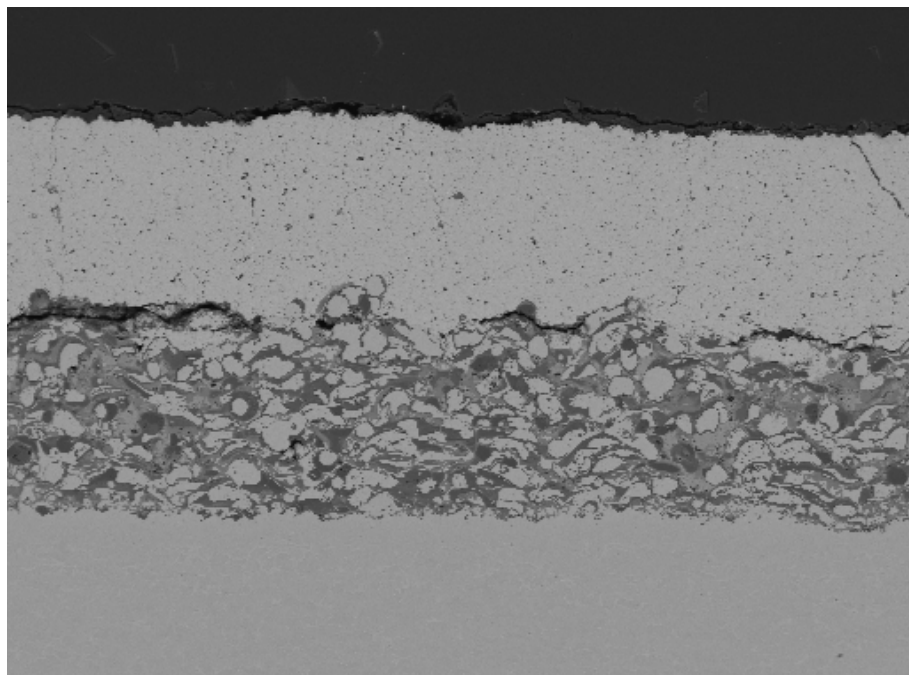


Figura 4.46. Imagen SEM de la muestra 7 1000°C durante 100 horas

Mapping



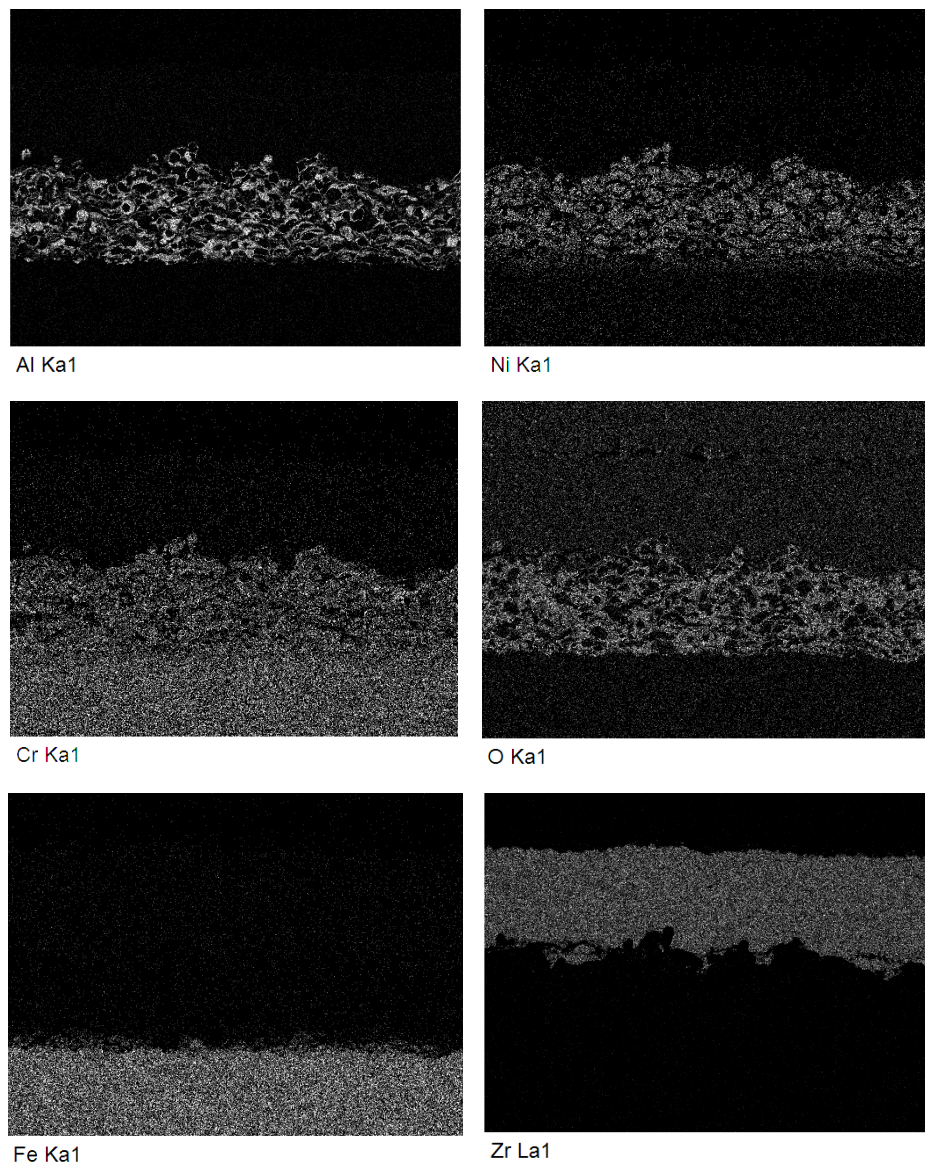


Figura 4.47. Mapping de la muestra 7 1000°C durante 100 horas

Se observa una grieta entre la capa de enganche y la capa cerámica, la cual se ha debido realizar durante el proceso de corte para la preparación de la muestra para el microanálisis. Pero no el desprendimiento de la capa YSZ.

También se observa mayor cantidad de alúmina distribuida uniformemente en partículas que forman parte de la red homogénea que envuelve perfectamente las fases metálicas Ni-Cr, así como fases que han sufrido cierta oxidación.

Se observa una disminución en la difusión del hierro del sustrato.

No oxidación del sustrato.

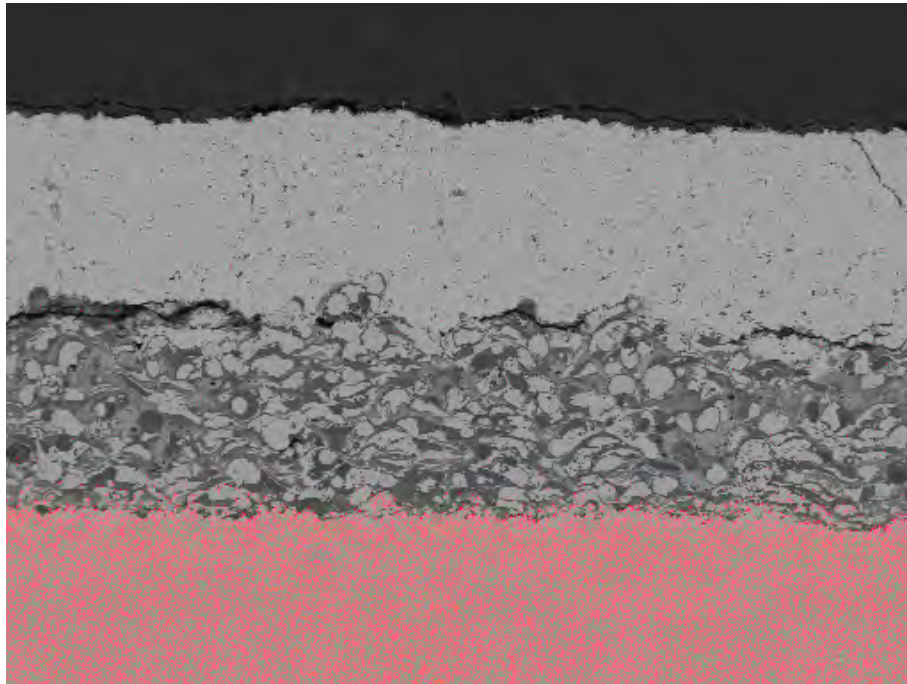


Figura 4.48. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 7 1000°C durante 100 horas

La difusión de Fe es de aproximadamente 40 micras.

4.4.1.3.1.6. Muestra 8: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% de alúmina micrométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

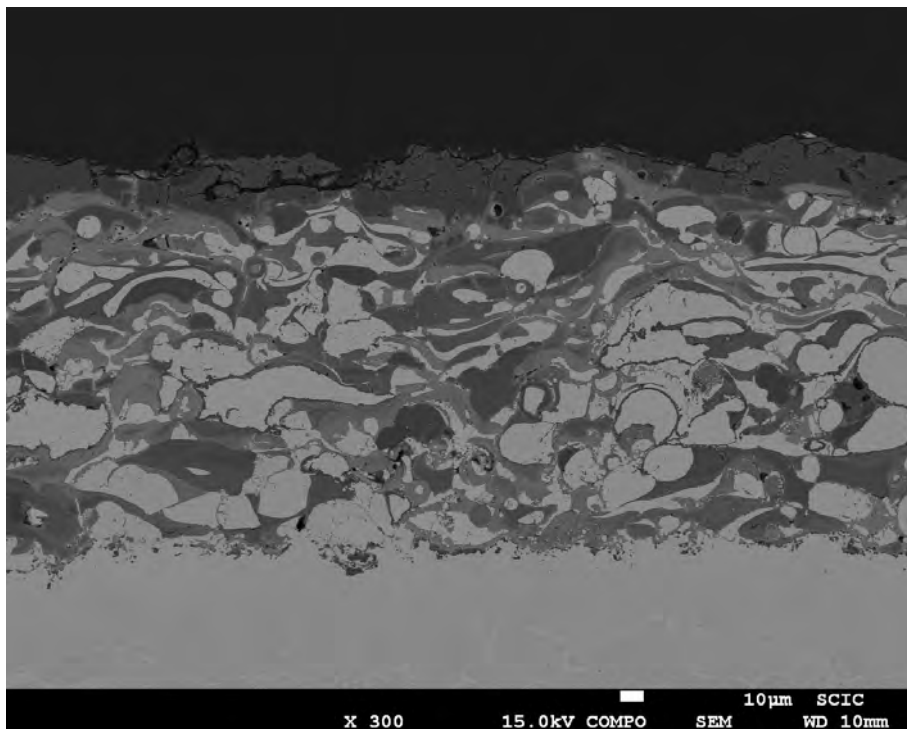


Figura 4.49. Imagen SEM de la muestra 8 1000°C durante 100 horas

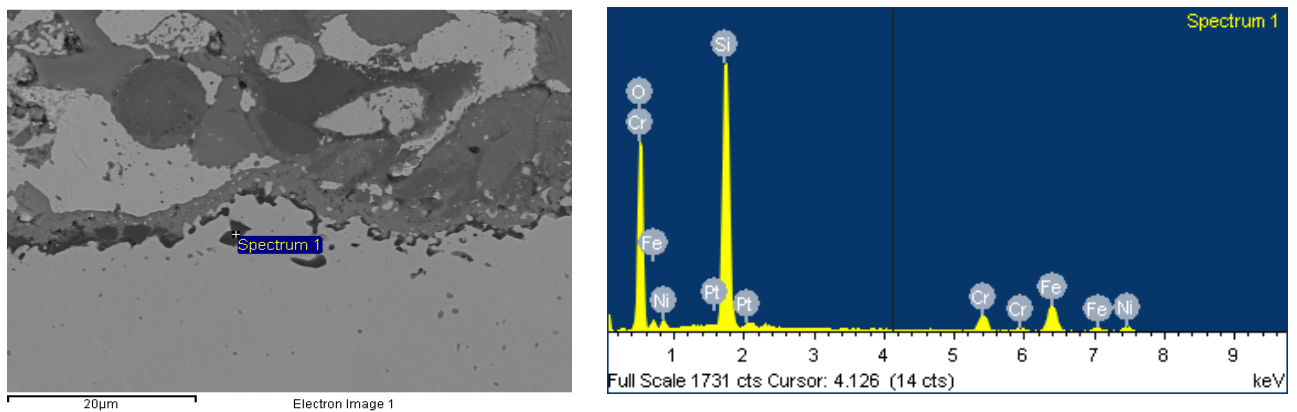


Figura 4.50. Espectro de las diferentes fases observadas de la muestra 8 1000°C durante 100 horas

Como en las muestras anteriores se observa la rotura de la capa cerámica de alúmina.

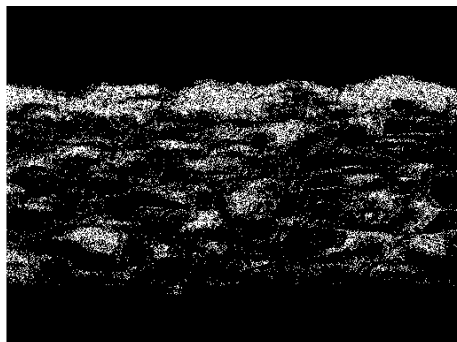
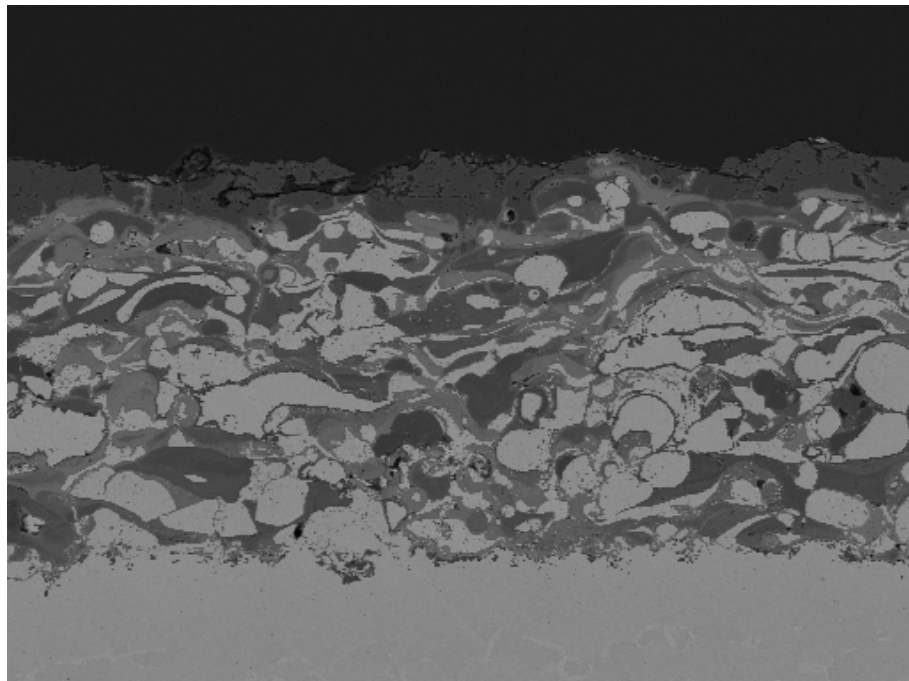
Se observan las mismas fases, y una mayor cantidad de la fase de alúmina.

La oxidación es uniforme en la capa de enganche.

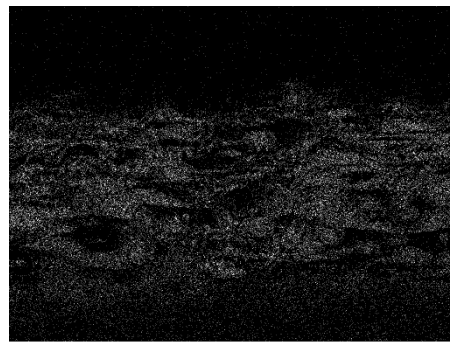
En la interfase sustrato-capa de enganche se muestra en el espectro la presencia de una fase pequeña, negra y angulosa de cromia y sílice producida por oxidación (Si perteneciente al acero inoxidable dúplex utilizado como sustrato). Además, de difusión de Fe.

Algo de oxidación en la interfase y un poco también en el sustrato.

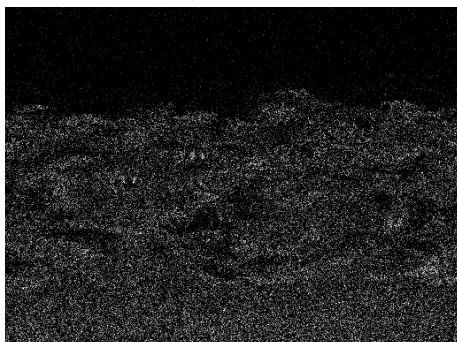
Mapping



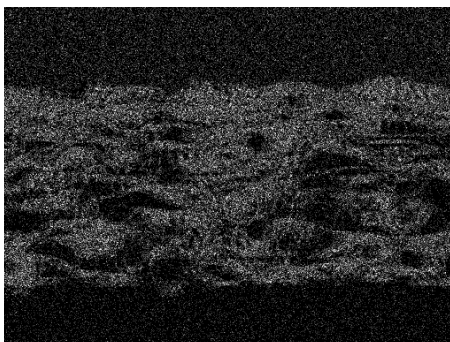
Al Ka1



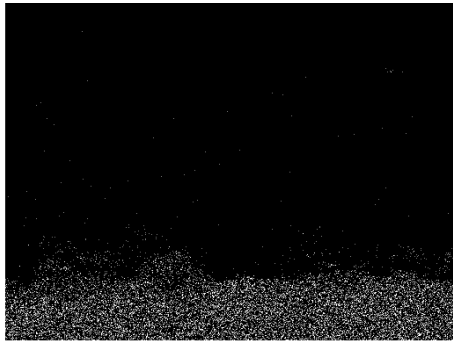
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1



Fe Ka1

Figura 4.51. Mapping de la muestra 8 1000°C durante 100 horas

Se observan restos de la capa cerámica de alúmina sobre la capa de enganche. Mayor presencia de partículas de alúmina formando la red protectora de las fases metálicas Ni-Cr.

No se observa oxidación del sustrato pero si difusión de Fe de aproximadamente 50 micras

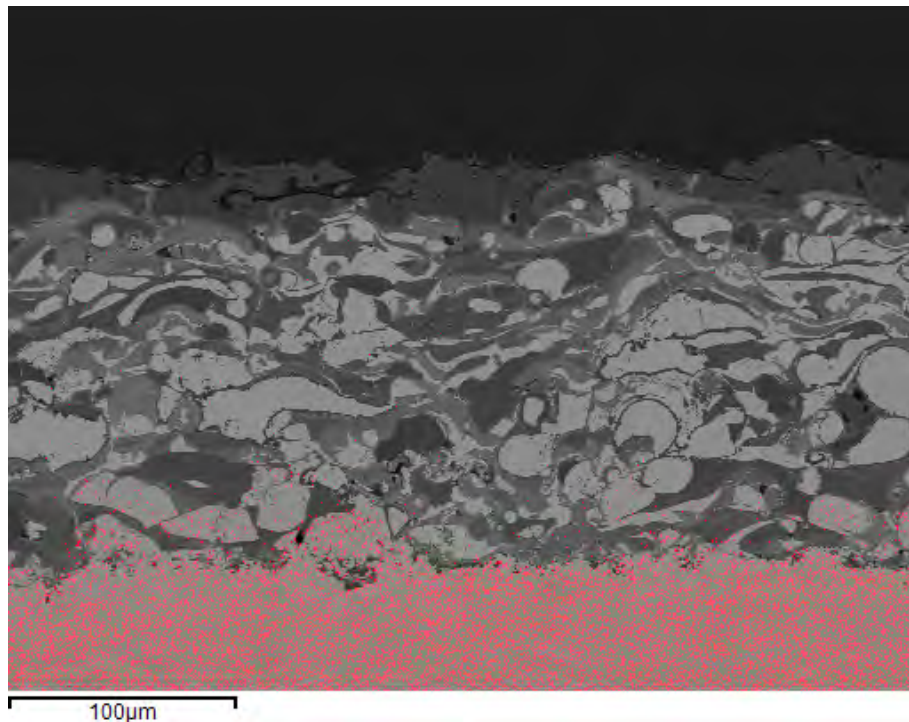


Figura 4.52. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 8 1000°C durante 100 horas

4.4.1.3.1.7. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica

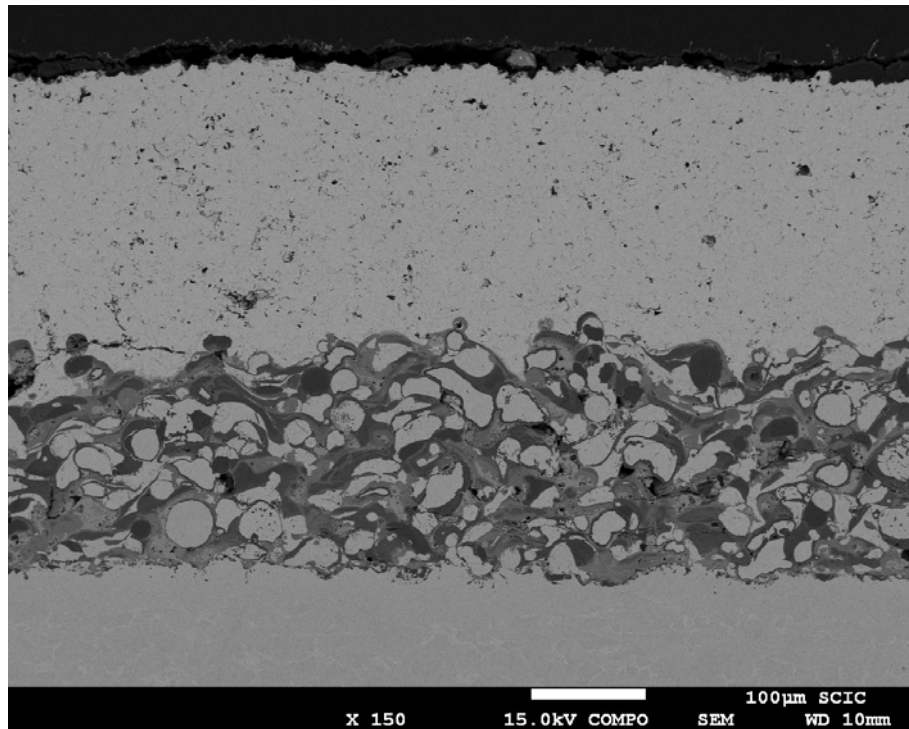
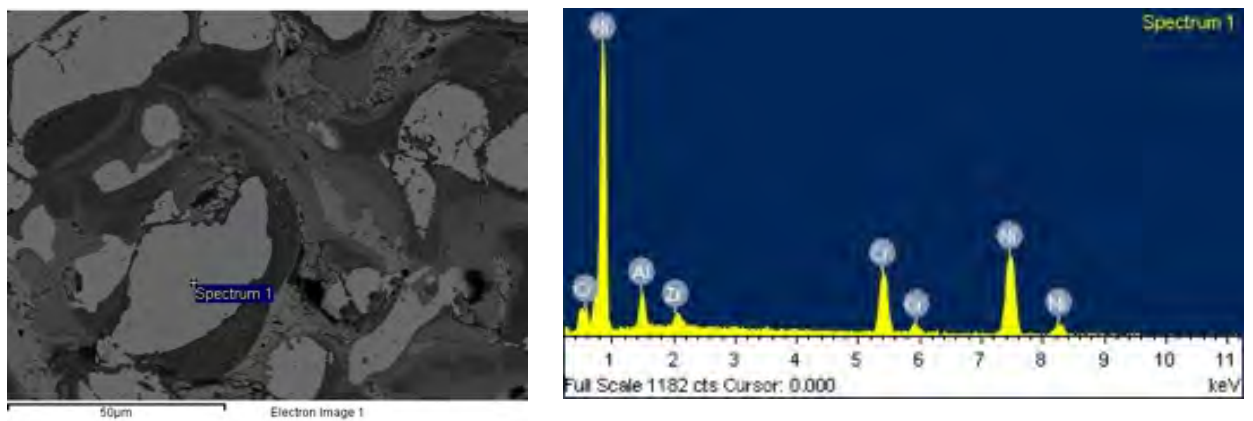
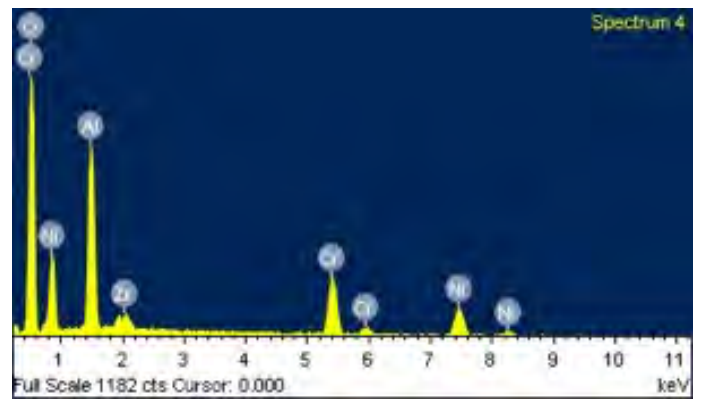
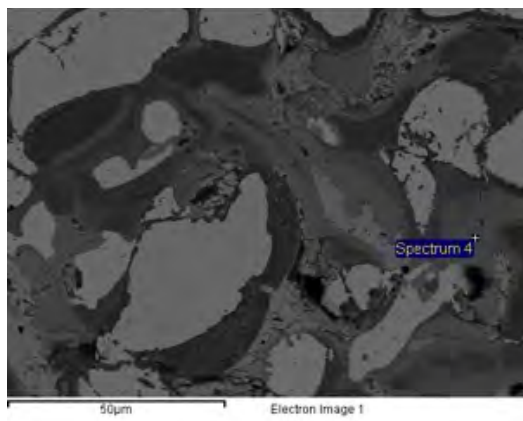
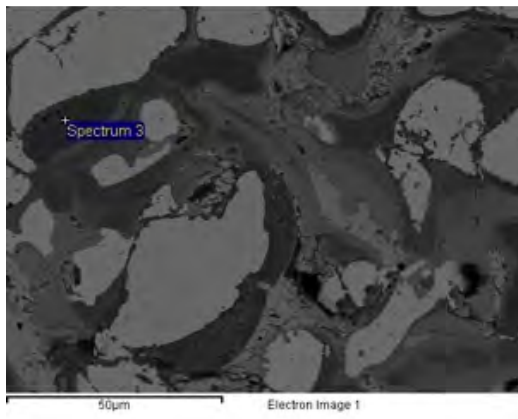
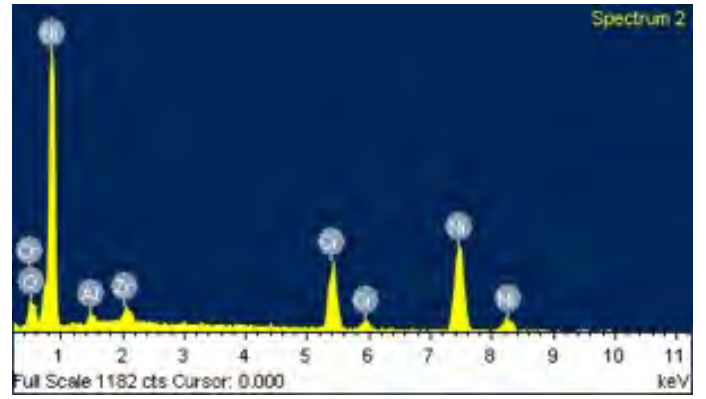
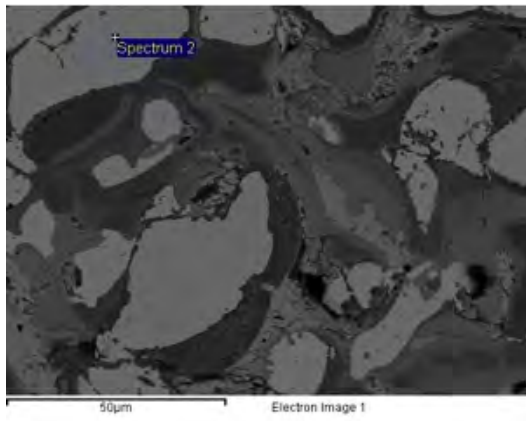
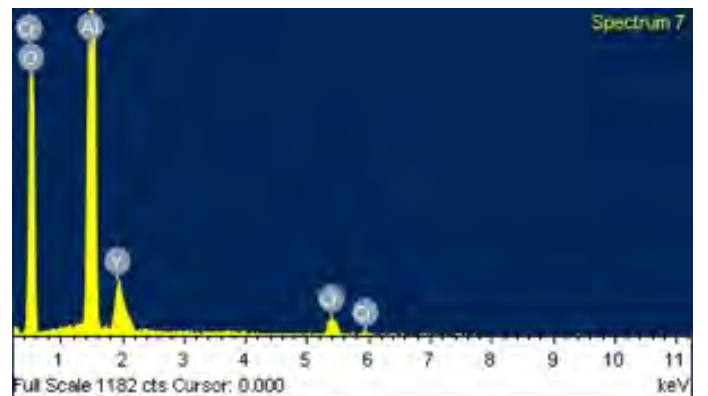
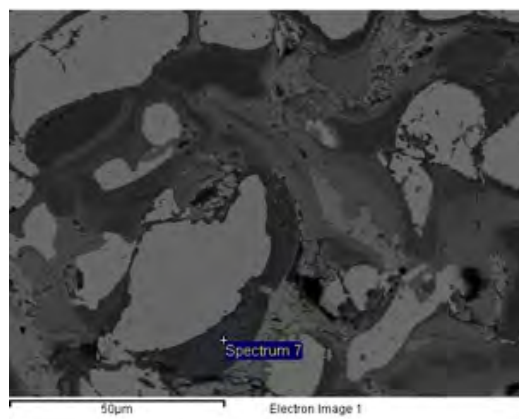
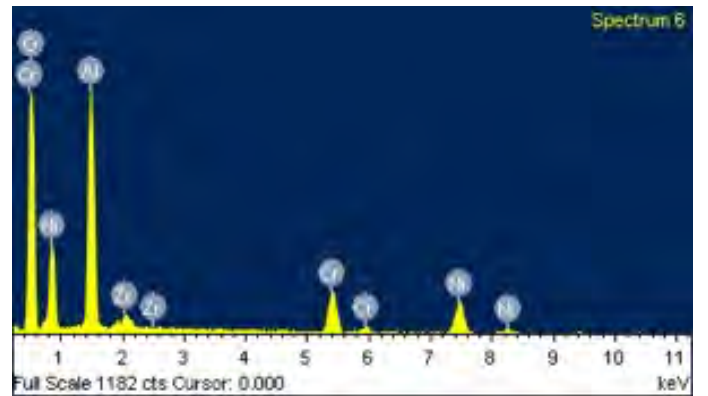
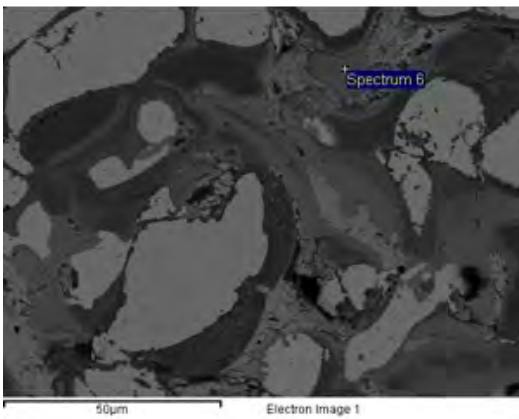
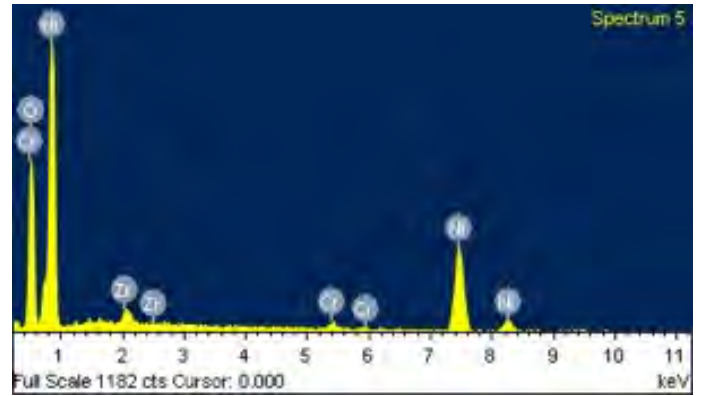
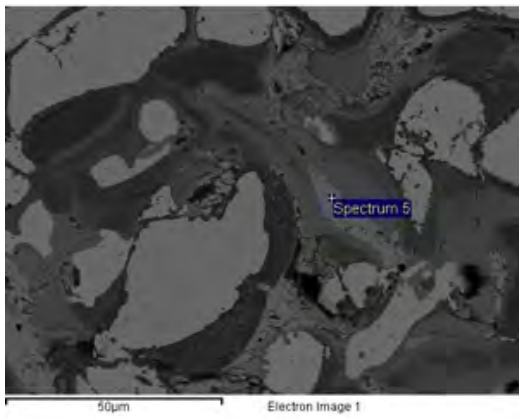
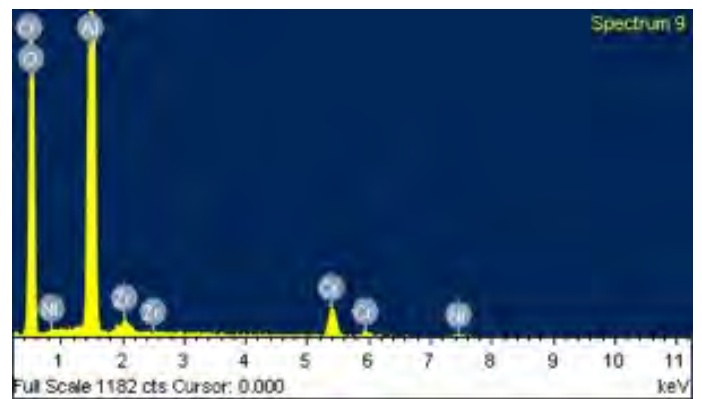
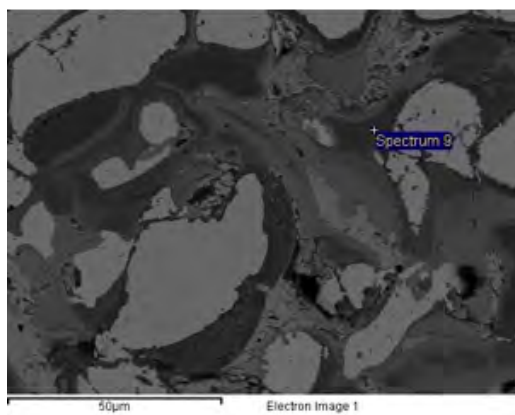
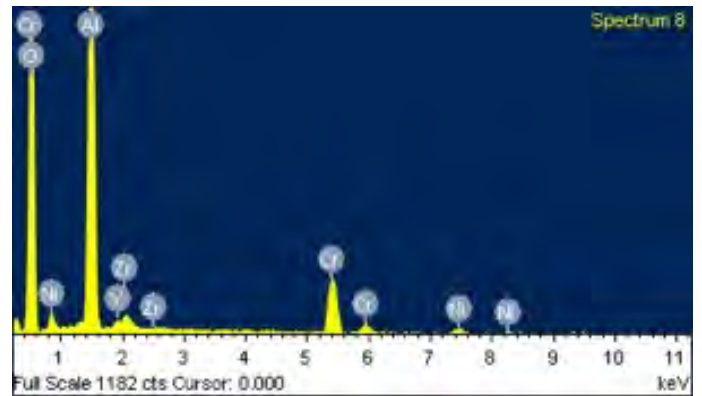
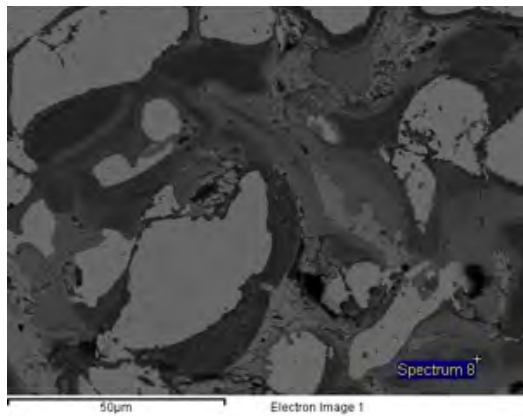


Figura 4.53. Imagen SEM de la muestra 11 1000°C durante 100 horas

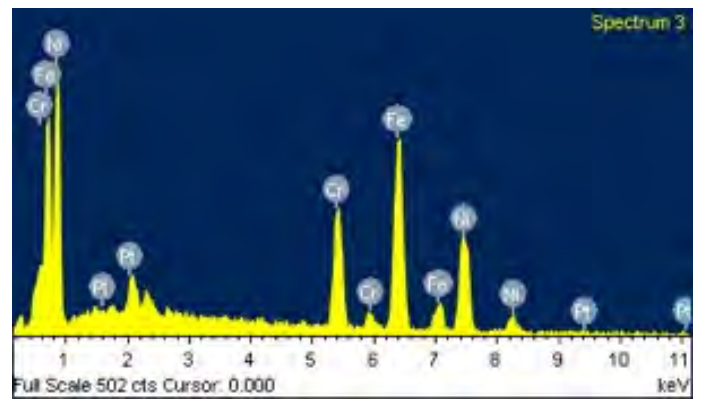
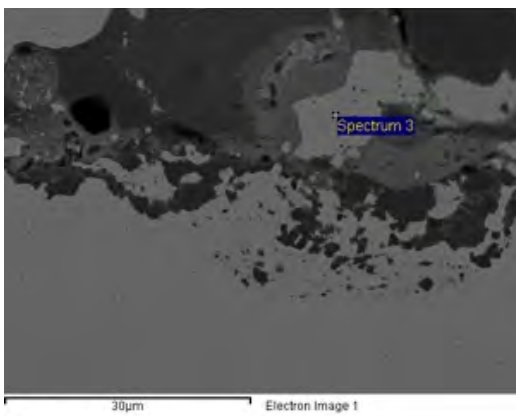
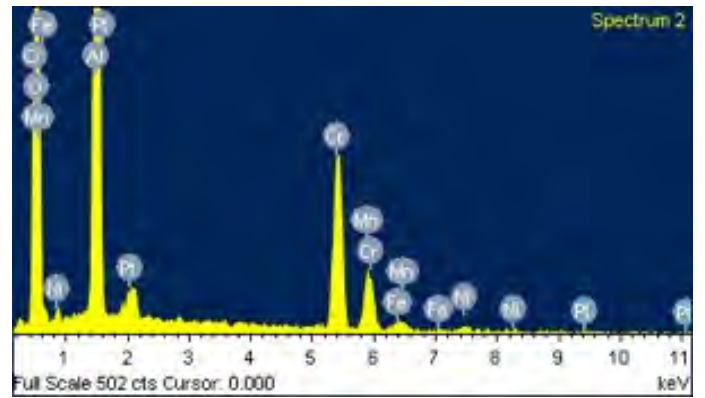
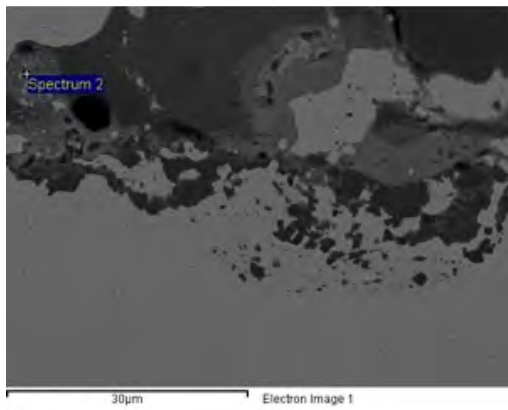
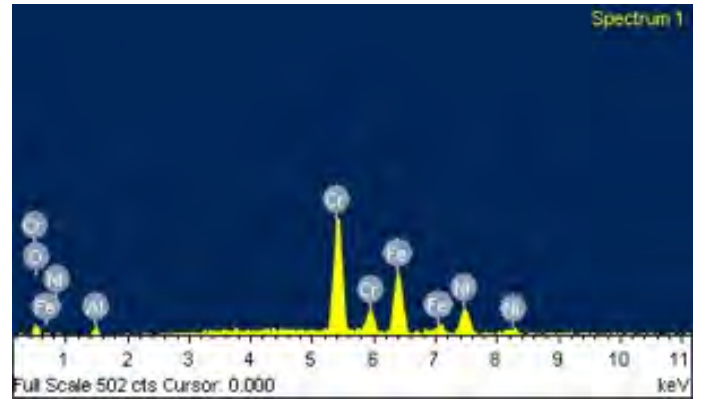
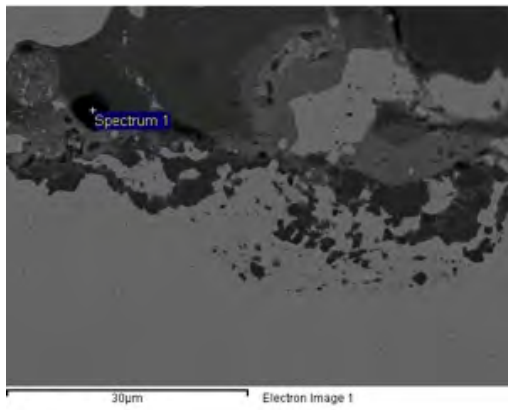


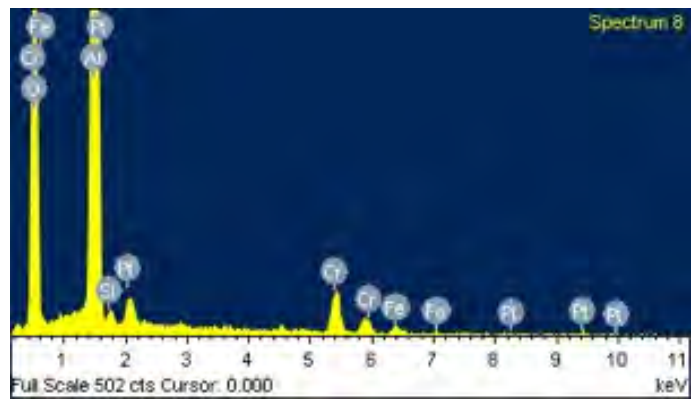
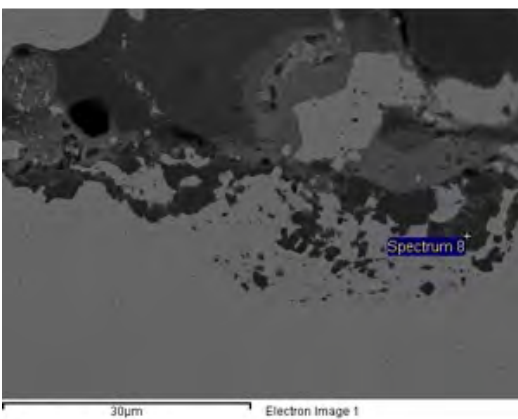
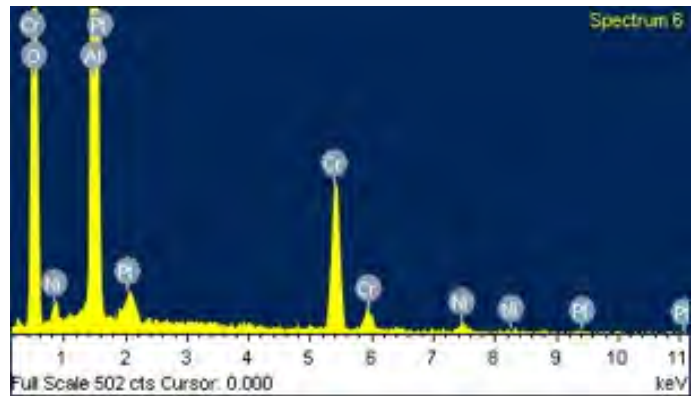
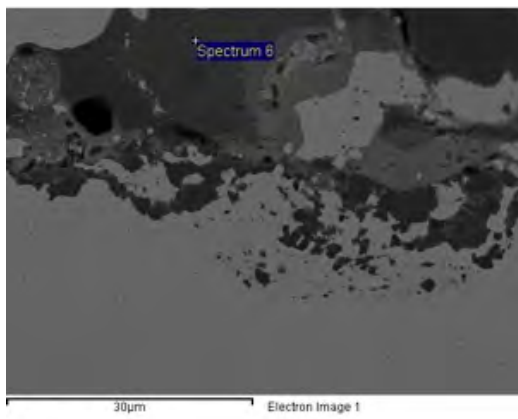
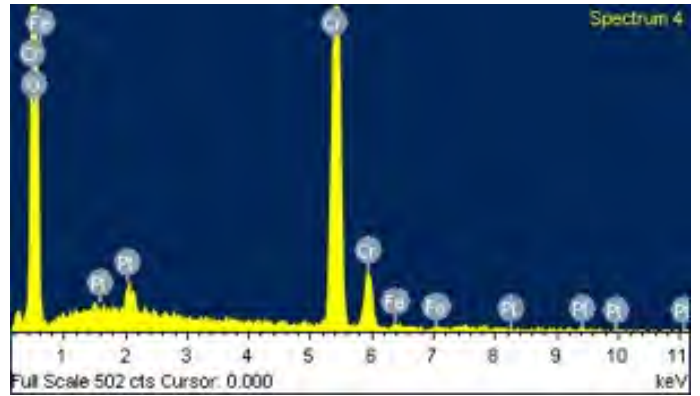
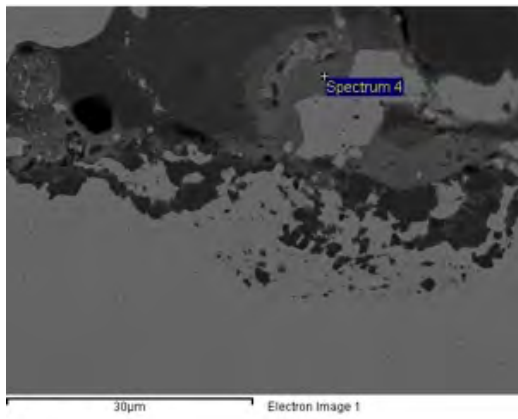






	O	Al	Cr	Ni	Y
espectro 1	-	4,34	20,77	78,89	-
espectro 2	4,07	1,45	19,95	74,53	-
espectro 3	58,36	37,78	2,01	0,86	-
espectro 4	47,27	14,16	17,07	21,50	-
espectro 5	34,49	-	1,83	63,68	-
espectro 6	46,78	17,27	11,48	24,17	-
espectro 7	56,39	30,46	4,63	-	8,52
espectro 8	54,14	25,11	15,81	3,47	1,47
espectro 9	56,11	34,55	7,97	1,36	-



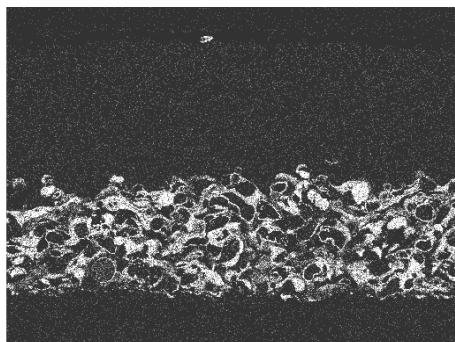
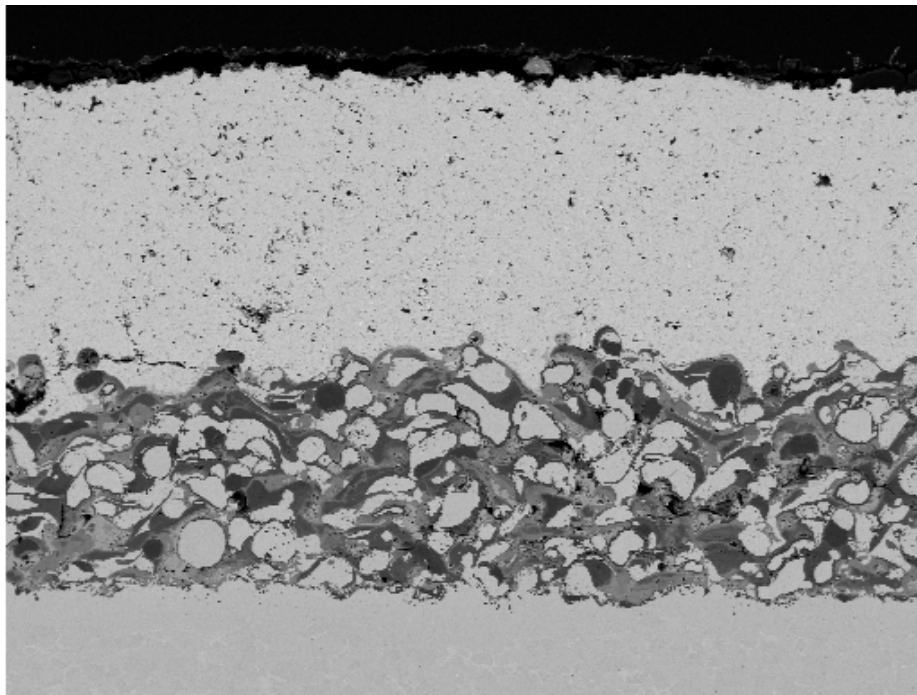


	O	Al	Cr	Fe	Ni	Mn	Si
espectro 1	2,32	0,91	38,88	33,58	24,31	-	-
espectro 2	50,15	18,08	23,31	1,21	1,43	5,81	-
espectro 3	-	-	16,87	42,21	40,92	-	-
espectro 4	49,98	-	49,09	0,93	-	--	-

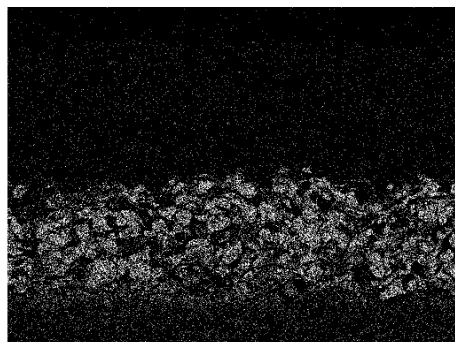
espectro 6	54,85	25,57	17,54	-	2,04	-	-
espectro 8	58,48	35,19	4,97	0,92	-	-	0,45

Figura 4.54. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 11 1000°C durante 100 horas

Mapping



Al Ka1



Ni Ka1

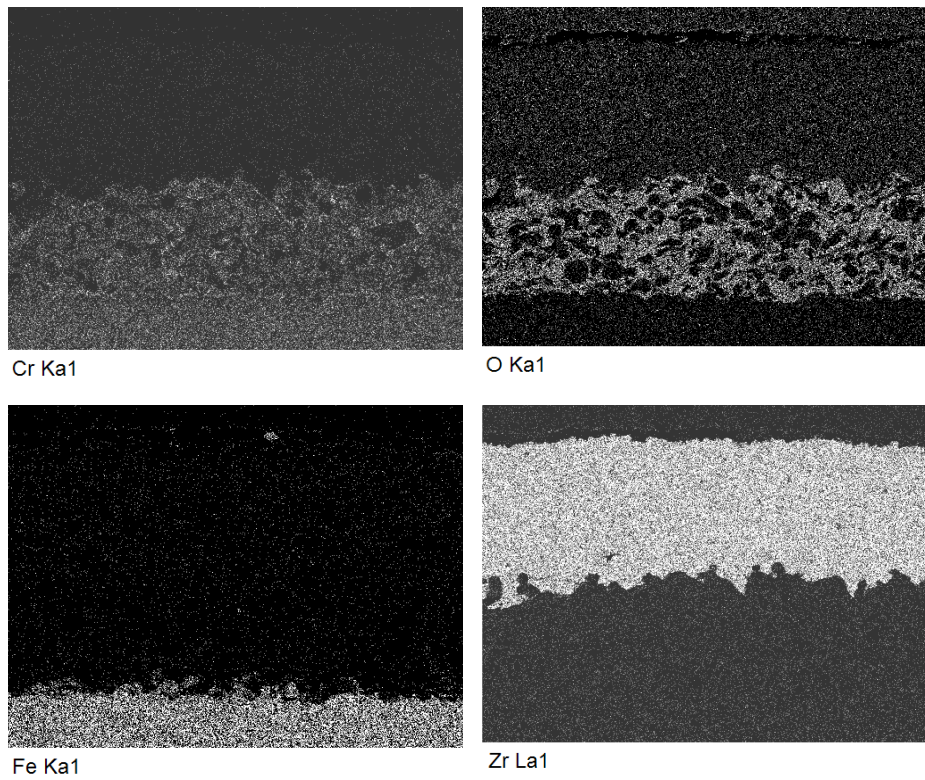


Figura 4.55. Mapping de la muestra 11 1000°C durante 100 horas

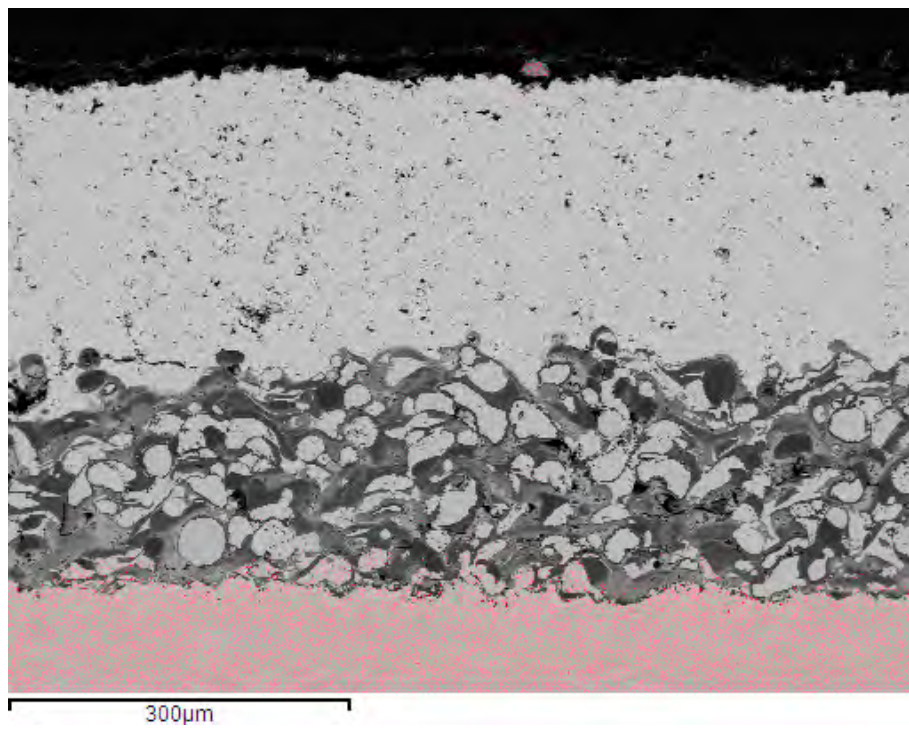


Figura 4.56. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 11 1000°C durante 100 horas

Siguen presentes las mismas fases. La red de alúmina es mucho más densa con algunas partículas bien definidas. Red que protege las fases metálicas Ni-Cr redondeadas.

No se observa oxidación del sustrato. Y muy poca difusión de Fe (aproximadamente 20 micras).

4.4.1.3.1.8. Muestra 12: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina micrométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

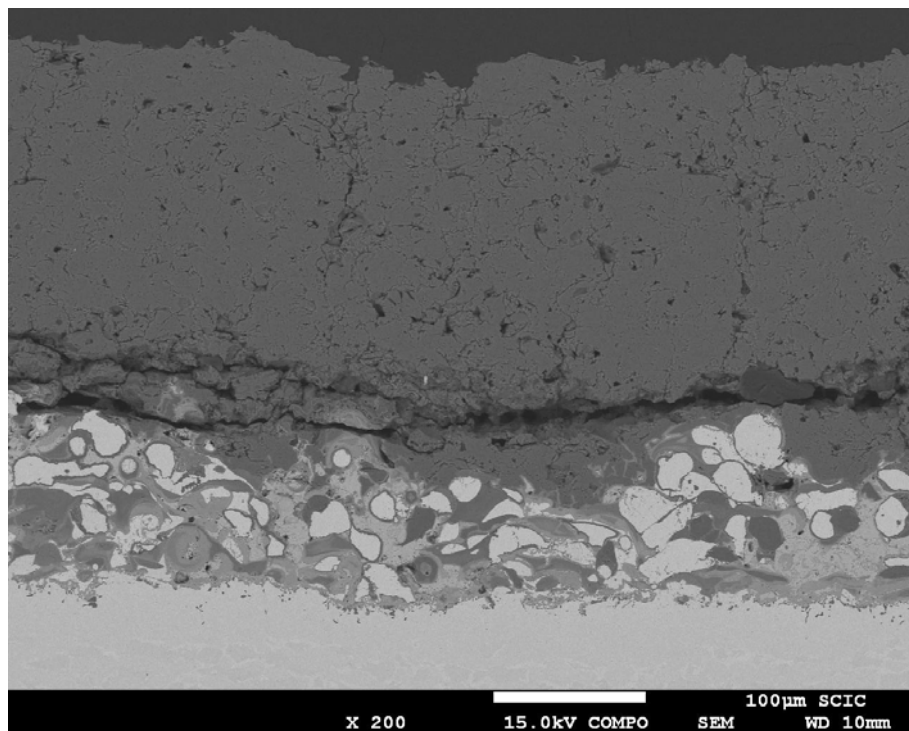
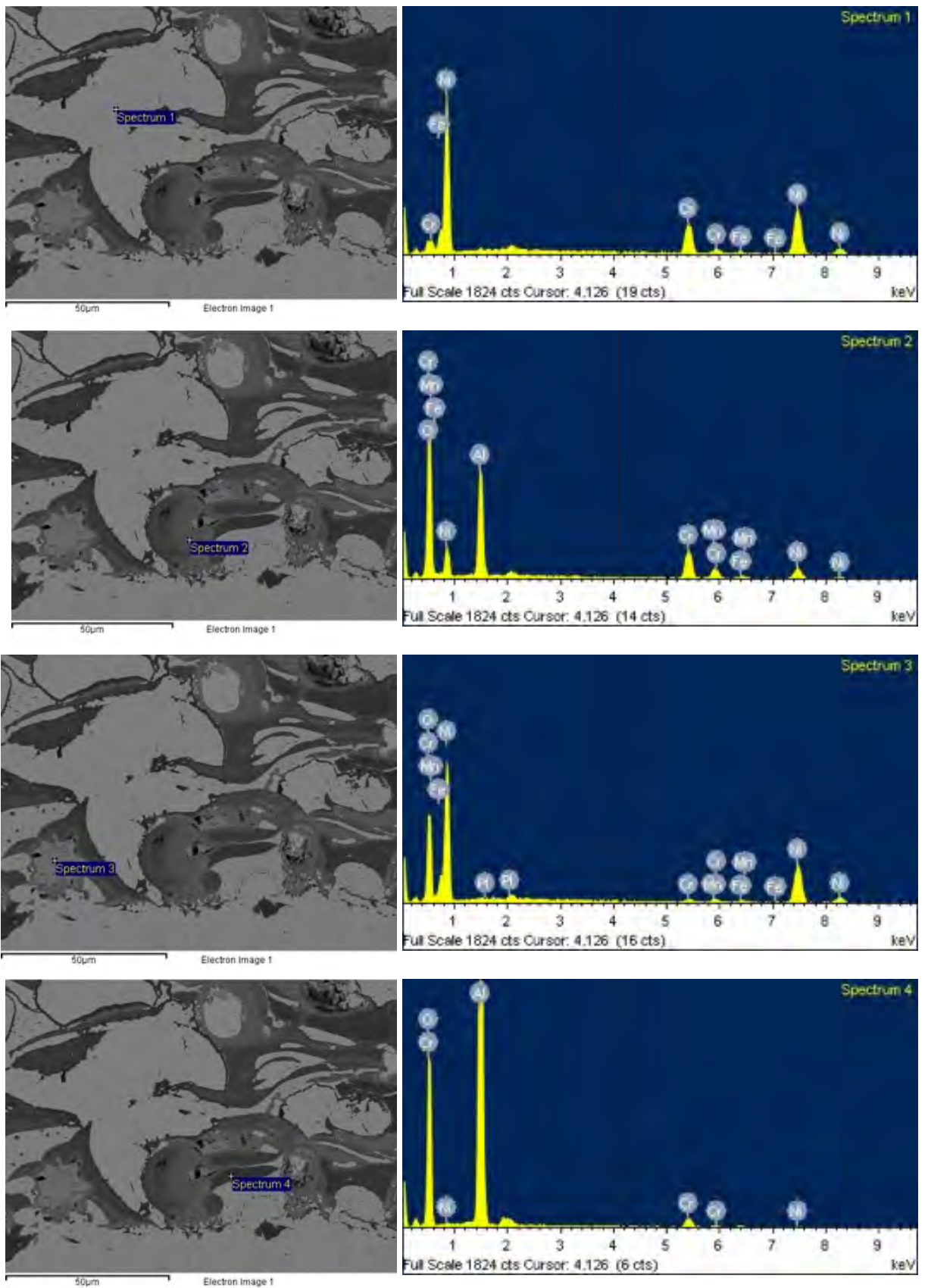
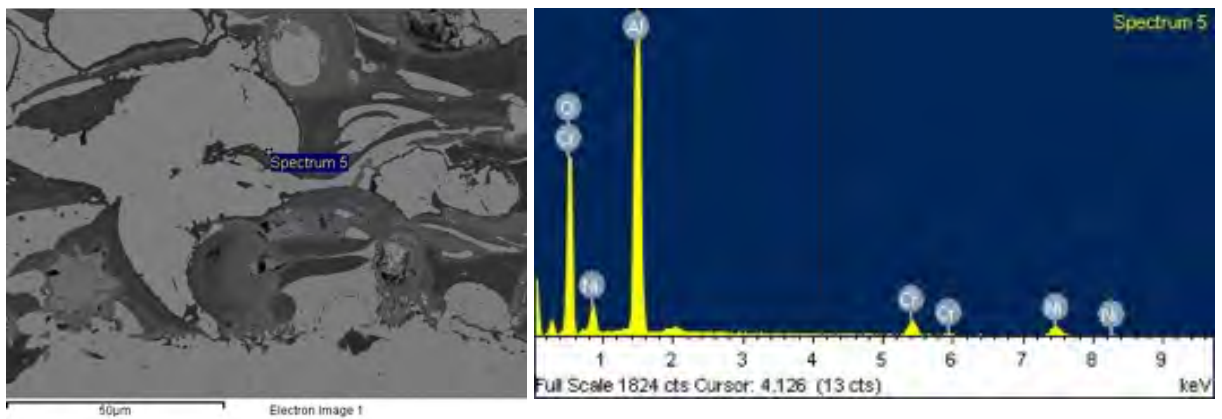


Figura 4.57. Imagen SEM de la muestra 12 1000°C durante 100 horas

Se muestran puntos de interés de la interfase sustrato-capla de enganche.





	O	Cr	Fe	Ni	Al	Mn
espectro 1	-	19,75	1,26	78,98	-	-
espectro 2	49,75	15,65	1,59	14,73	13,88	4,39
espectro 3	36,14	1,49	1,55	58,92	-	1,90
espectro 4	58,57	4,60	-	1,35	35,48	-
espectro 5	50,97	6,45	-	10,51	32,07	-

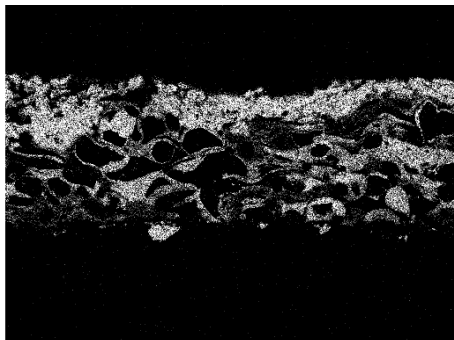
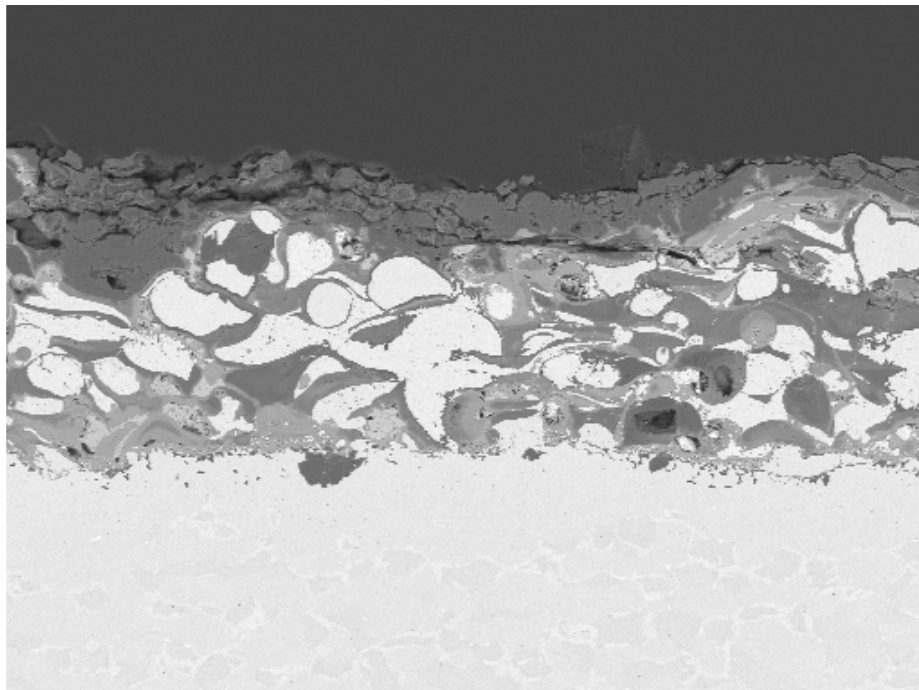
Figura 4.58. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 12 1000°C durante 100 horas

La capa cerámica de alúmina sigue sobre la capa de enganche, aunque con fracturas derivadas del disco de corte. El aporte de alúmina como material de refuerzo en la aleación comercial NiCrAlY iguala los coeficientes de dilatación, por lo cual, la capa cerámica no se rompe por las tensiones térmicas y permanece sobre la capa de enganche.

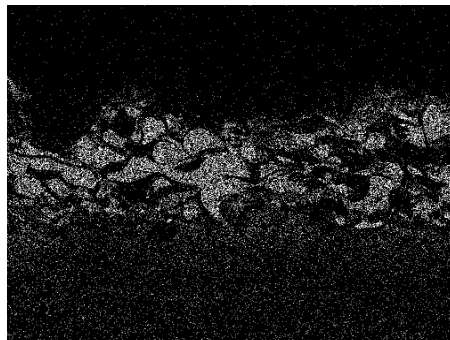
La adición de alúmina proporciona un buen recubrimiento de las fases metálicas Ni-Cr y fases de óxidos mixtos. La cantidad de la fase de Ni-Cr (gris claro) es más grande que si se compara con las micrografías de las muestras sin o con poca adición de alúmina como material de refuerzo en la capa de enganche. Las partículas de alúmina se encuentran concentradas en zonas bien definidas.

En los espectros de la zona interfase sustrato-capo de enganche se observa la presencia de difusión de hierro.

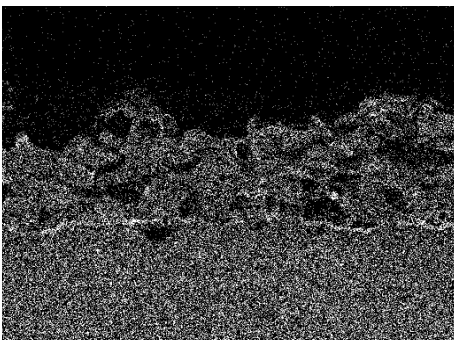
Mapping



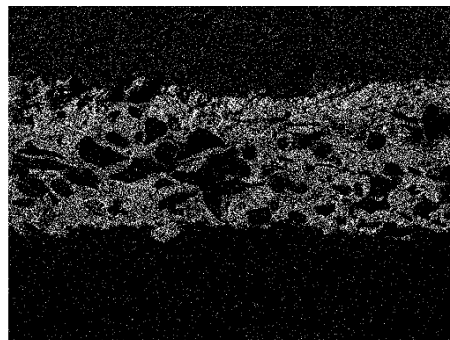
Al Ka1



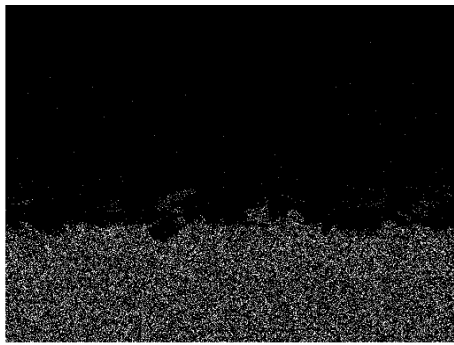
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1



Fe Ka1

Figura 4.59. Mapping de la muestra 12 1000°C durante 100 horas

Las fase metálicas Ni-Cr se observan muy nítidas, sobre todo los huecos que deja el oxígeno encaja con el níquel y cromo. Estas fases se encuentran envueltas en el alúmina.

También aparecen, pero en menor cantidad las fases de óxidos mixtos Ni-Cr-Al.

Existe una mínima difusión de Fe (30 micras, mucho menor que la muestra 2 (NiCrAl con alúmina como cerámica). Esto se debe a la adición de alúmina como material de refuerzo en la capa de enganche que dificulta su difusión.

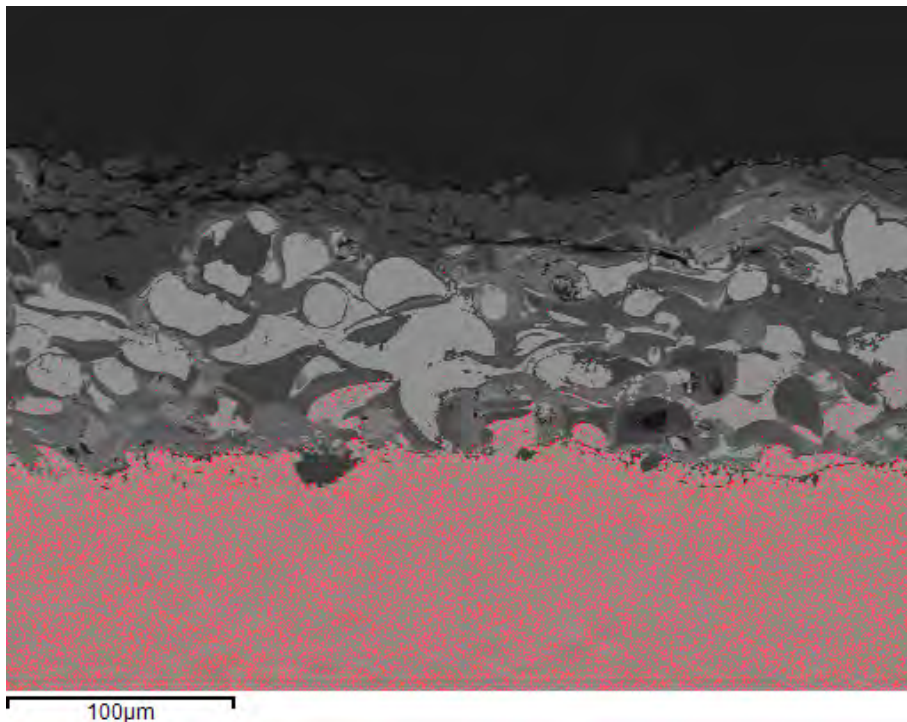


Figura 4.60. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 12 1000°C durante 100 horas

Después de analizar las diferentes microscopías electrónicas con sus EDS se puede concluir que el comportamiento a 1000°C durante 100 horas del sistemas multicapa, coincide con los estudios realizados en diferentes condiciones y sin capa cerámica. Las fases generadas son idénticas, la diferencia radica en la menor oxidación por la presencia de la capa cerámica sobre el NiCrAlY que dificulta la difusión del oxígeno hacia el interior y de los metales hacia el exterior.

4.4.1.3.2. Alúmina nanométrica como material de refuerzo

4.4.1.3.2.1. Muestra 5: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica

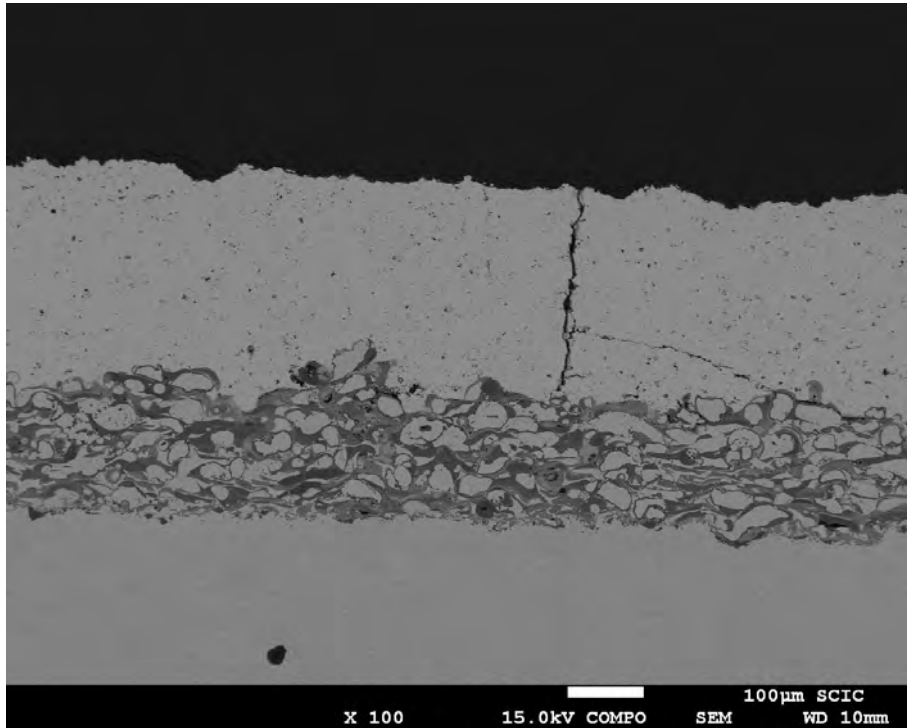
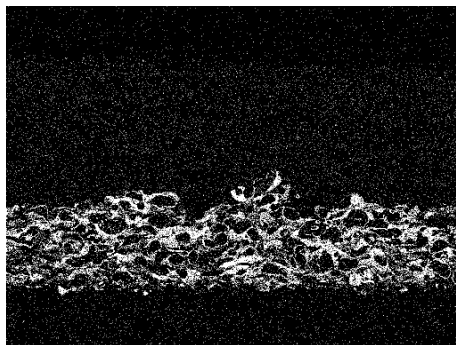
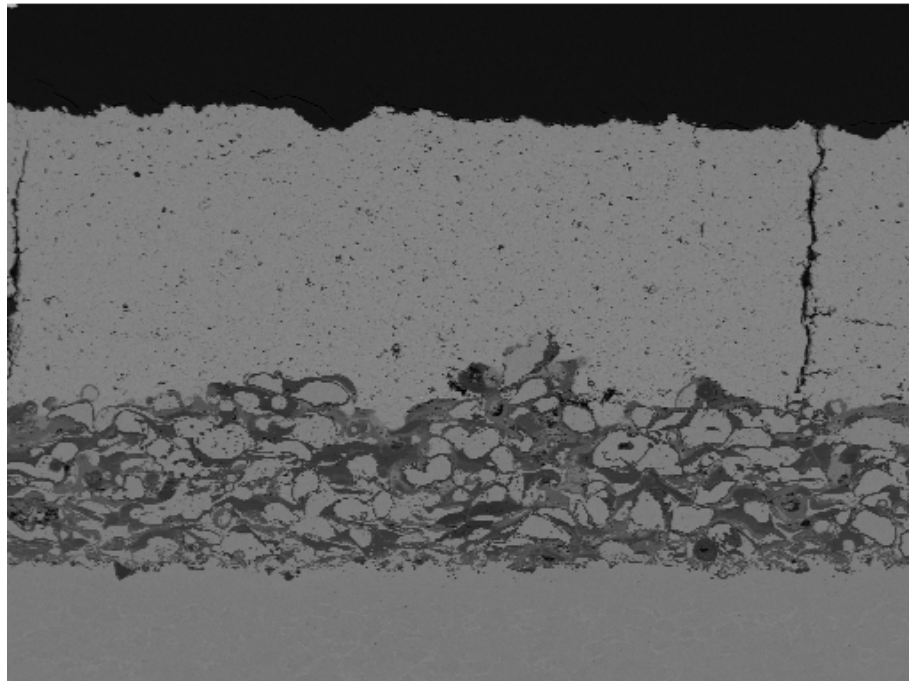


Figura 4.61. Imagen SEM de la muestra 5 1000°C durante 100 horas

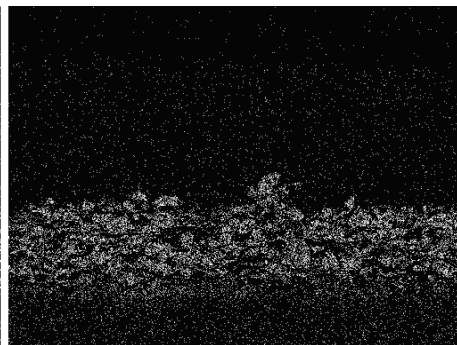
No se aprecia diferencia con la muestra 3 (con alúmina micrométrica). Las fases que se observan son idénticas.

Se cree que la rotura de la capa cerámica de YSZ se debe al corte con disco.

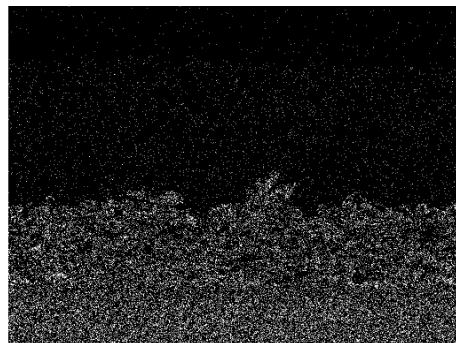
Mapping



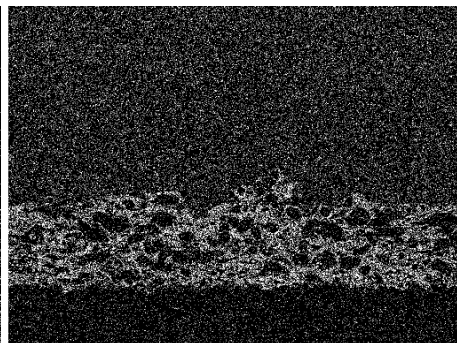
Al Ka1



Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1

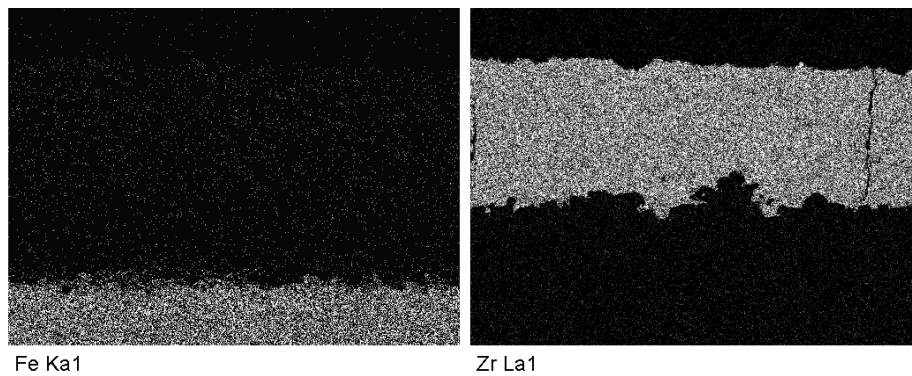


Figura 4.62. Mapping de la muestra 5 1000°C durante 100 horas

Se observa una misma red homogénea de alúmina protectora que envuelve las fases metálicas Ni-Cr y las fases de óxidos metálicos Ni-Cr-Al.

La alúmina se observa más dispersa que cuando se utiliza la alúmina micrométrica.

Existe cierta difusión de Fe del sustrato hacia la capa de enganche.

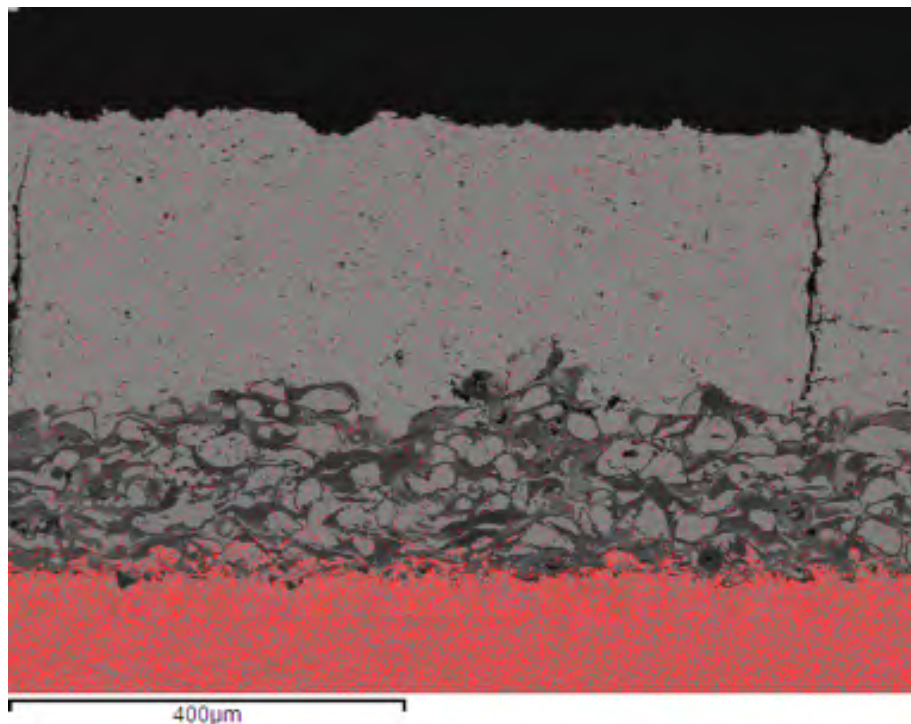


Figura 4.63. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 5 1000°C durante 100 horas

La difusión de Fe a través de la capa de enganche es de aproximadamente 40 micras.

4.4.1.3.2.2. Muestra 6: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% de alúmina nanométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

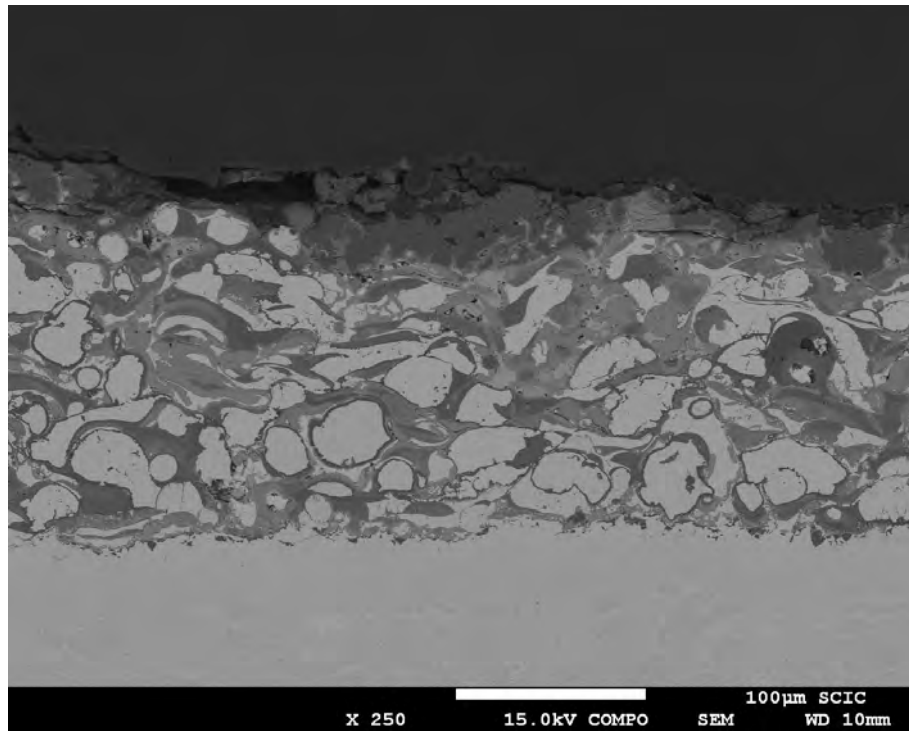


Figura 4.64. Imagen SEM de la muestra 6 1000°C durante 100 horas

Desprendimiento por rotura de la capa cerámica de alúmina.

No se observan diferencias con respecto a la muestra 4.

4.4.1.3.2.1. Muestra 9: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica

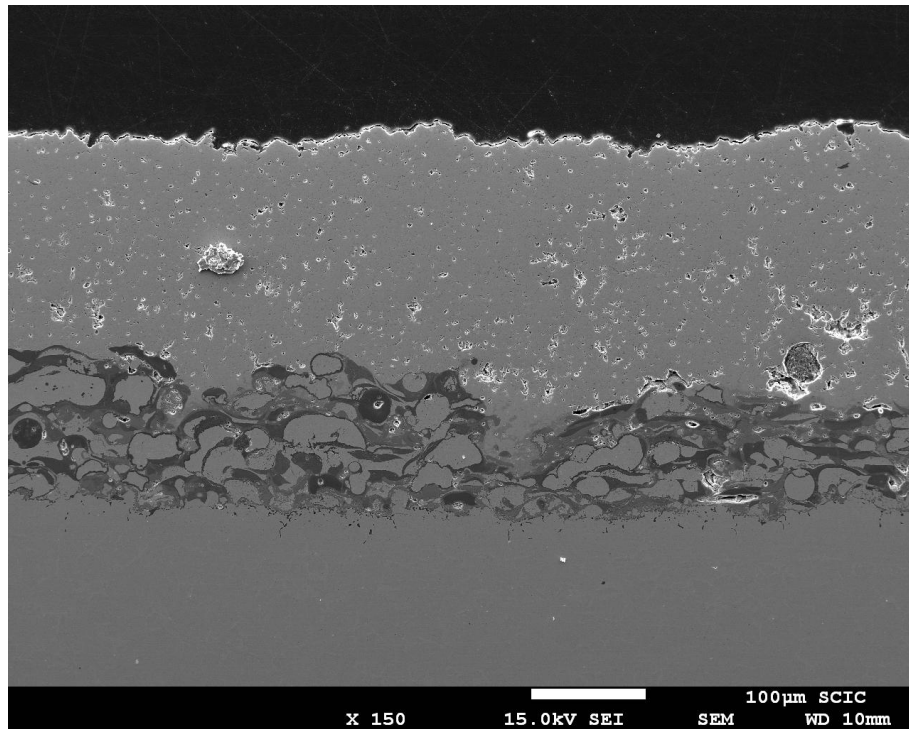
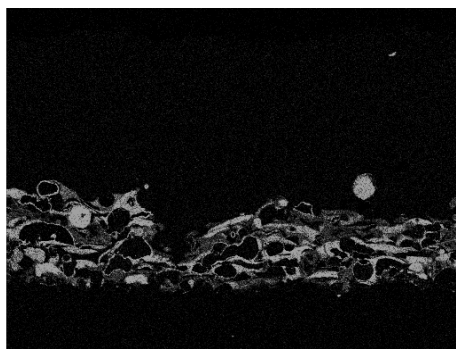
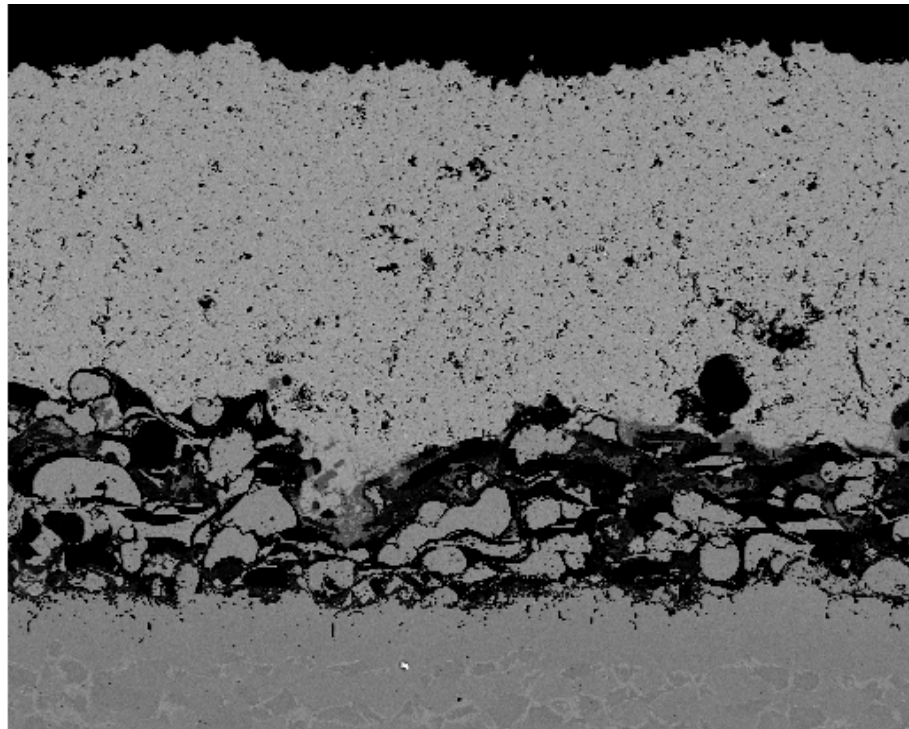


Figura 4.65. Imagen SEM de la muestra 9 1000°C durante 100 horas

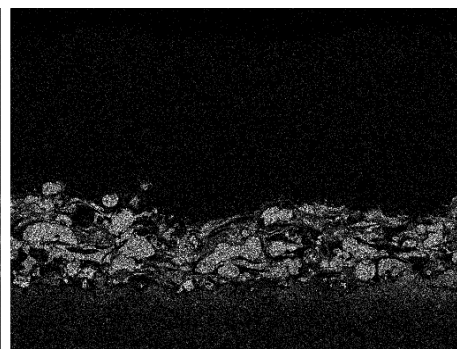
No se observan diferencias con respecto a la muestra 7 (con alúmina micrométrica).

La capa cerámica se conserva.

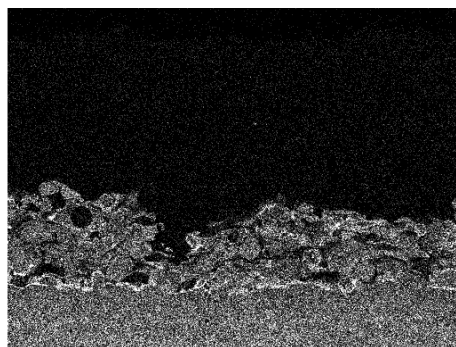
Mapping



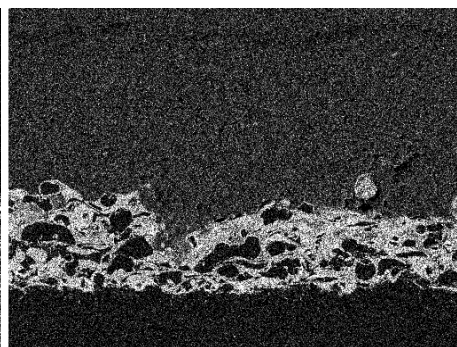
Al Ka1



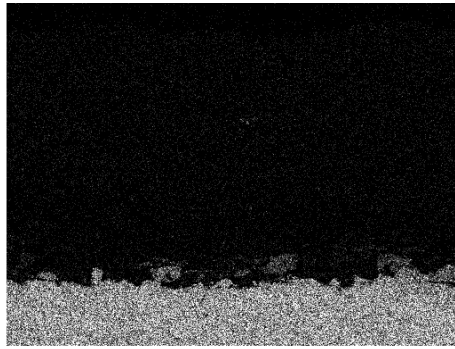
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1



Fe Ka1

Figura 4.66. Mapping de la muestra 9 1000°C durante 100 horas

No se observan partículas tan definidas de alúmina con respecto al uso de la alúmina micrométrica.

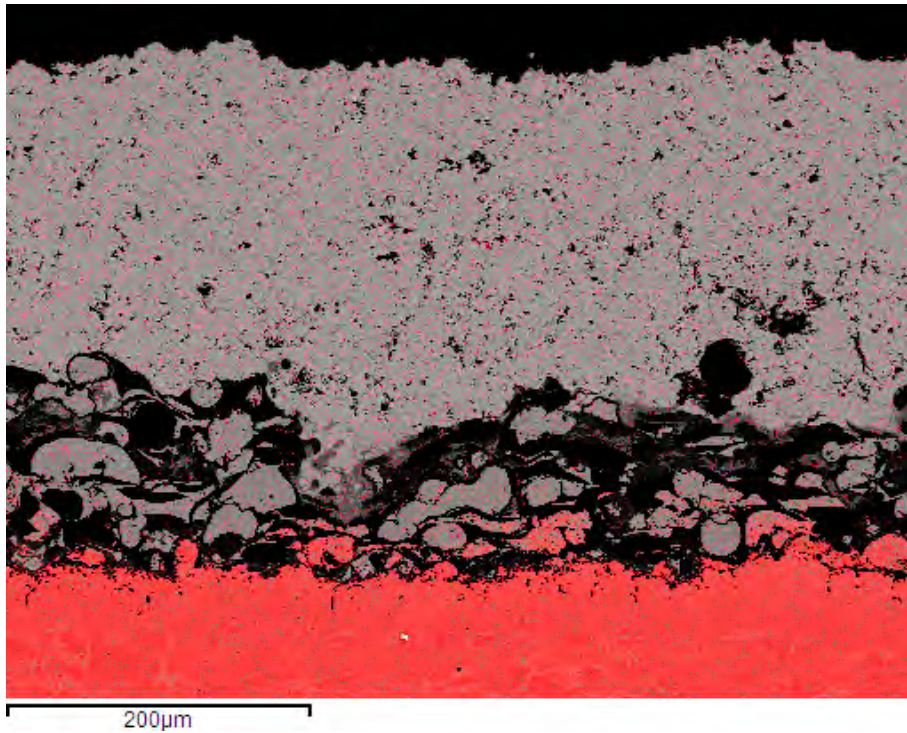


Figura 4.67. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 9 1000°C durante 100 horas

Difusión de Fe desde el sustrato a través de la capa de enganche es de aproximadamente 30 micras.

4.4.1.3.2.2. Muestra 10: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% de alúmina nanométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

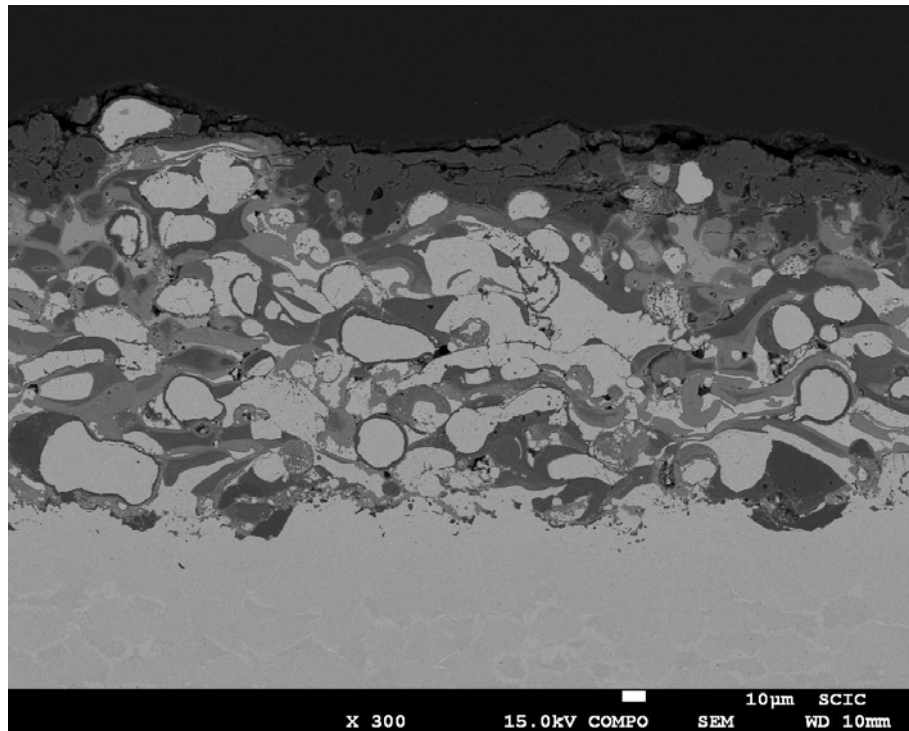
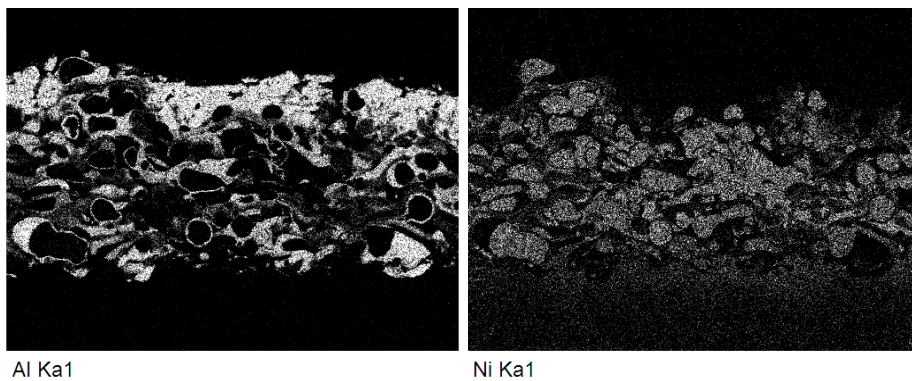


Figura 4.68. Imagen SEM de la muestra 10 1000°C durante 100 horas

Desprendimiento de la capa cerámica de alúmina, de la cual queda algún resto. Las fases presentes son las mismas que la muestra 8.

Mapping



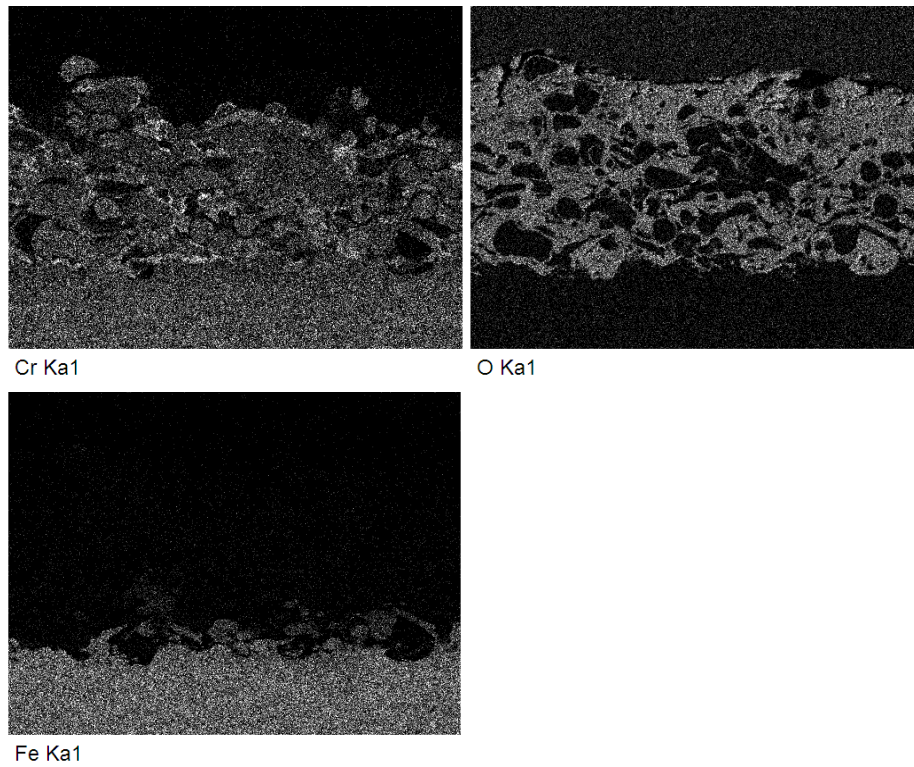


Figura 4.69. Mapping de la muestra 10 1000°C durante 100 horas

Se observan restos de la capa cerámica de alúmina. Además, la red protectora de alúmina es más dispersa, es decir, las partículas de alúmina no son tan visibles como cuando se utiliza alúmina micrométrica.

Se observa difusión de hierro a través de la capa de enganche que en otras imágenes de mapping.

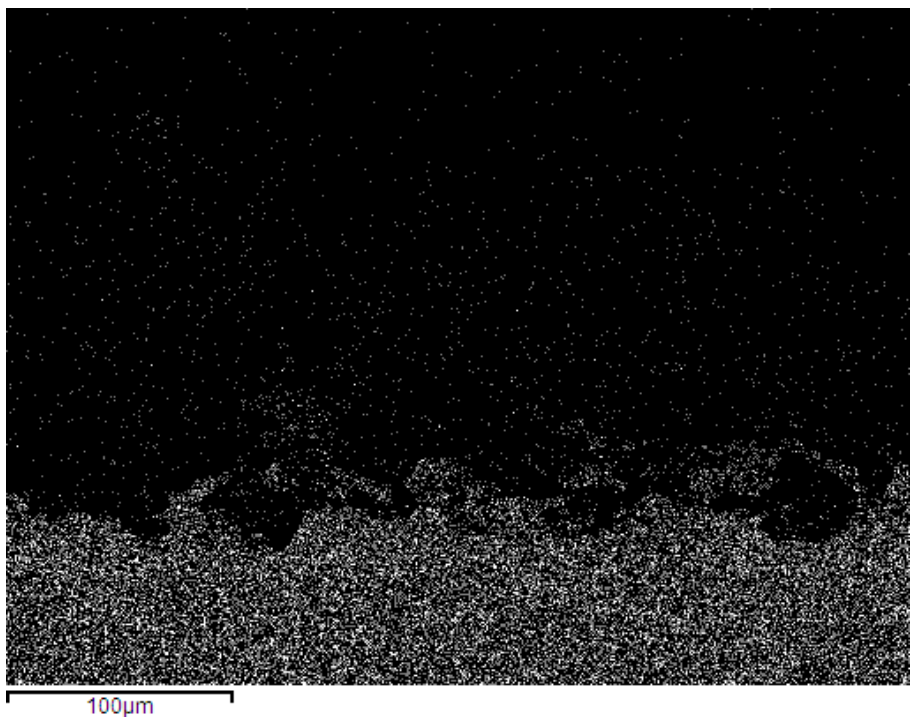


Figura 4.70. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 10 1000°C durante 100 horas

La difusión de Fe a través de la capa de enganche es de aproximadamente 55 micras.

4.4.1.3.2.1. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica

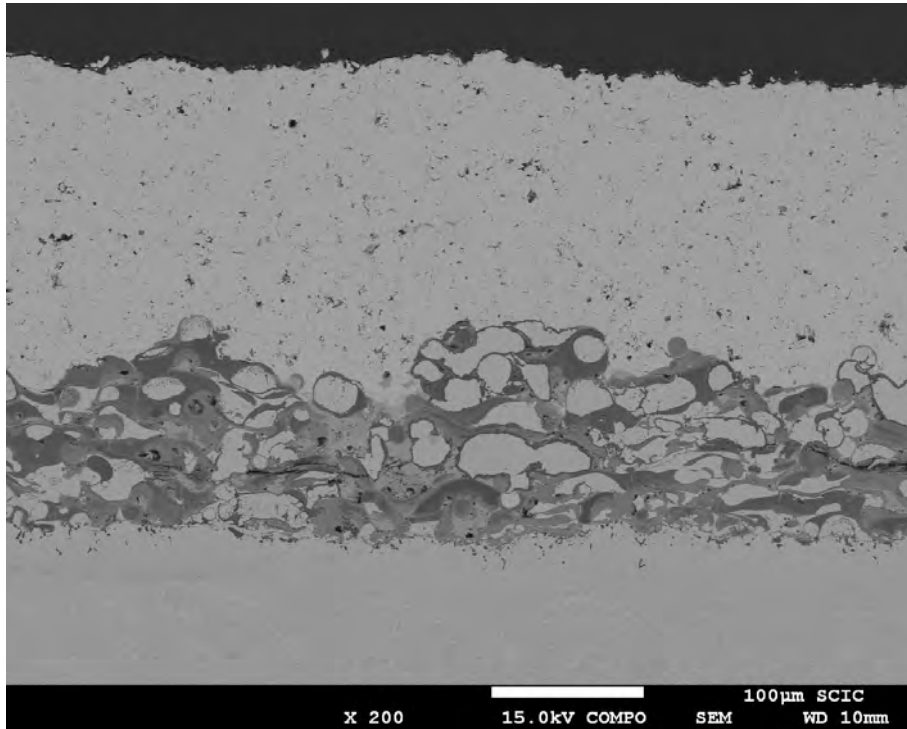
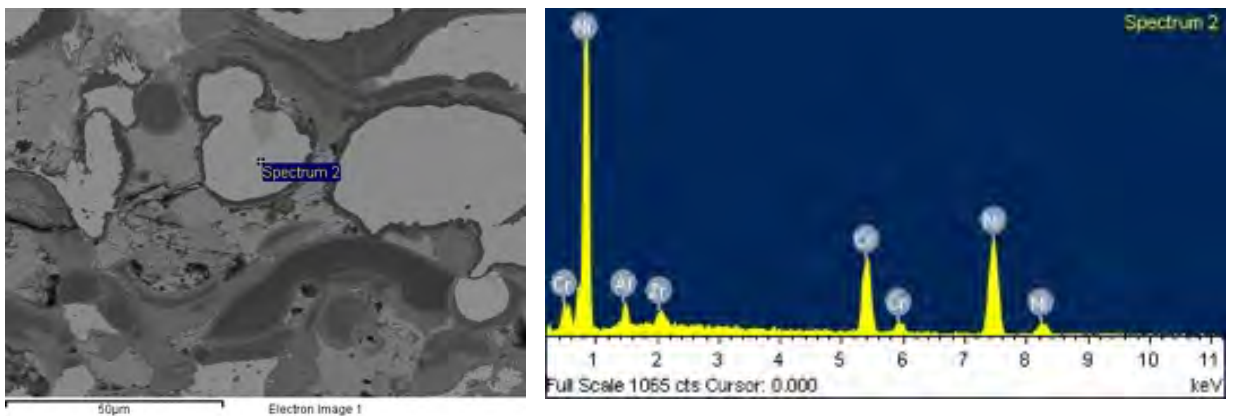
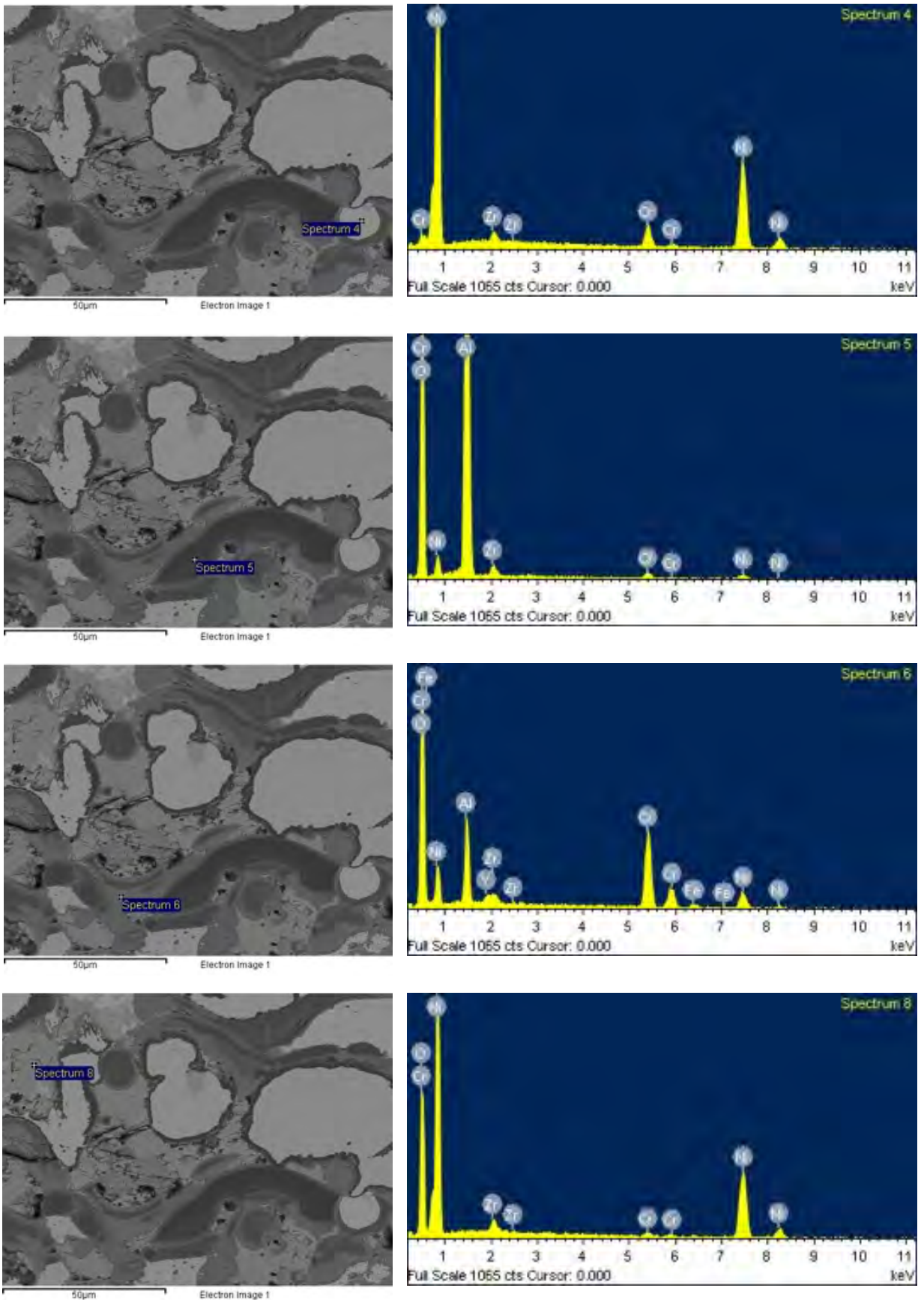
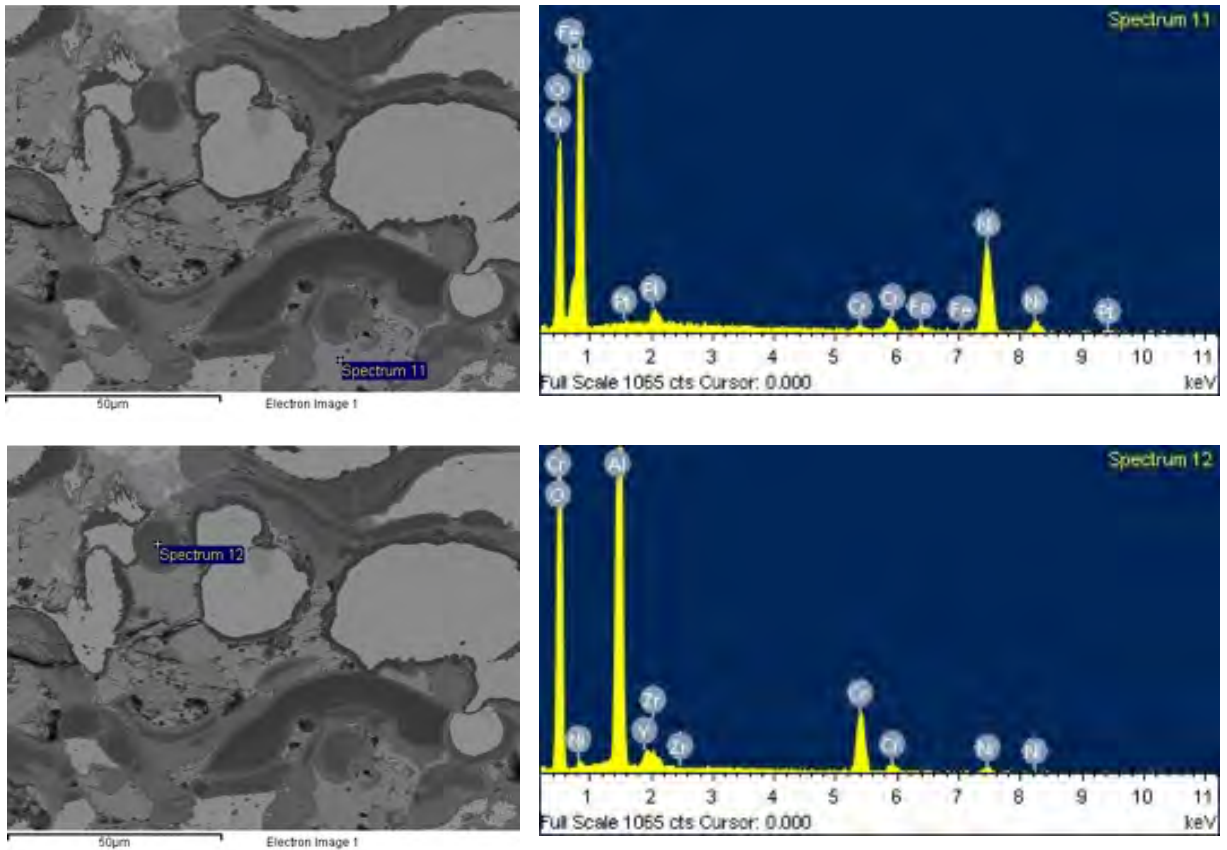


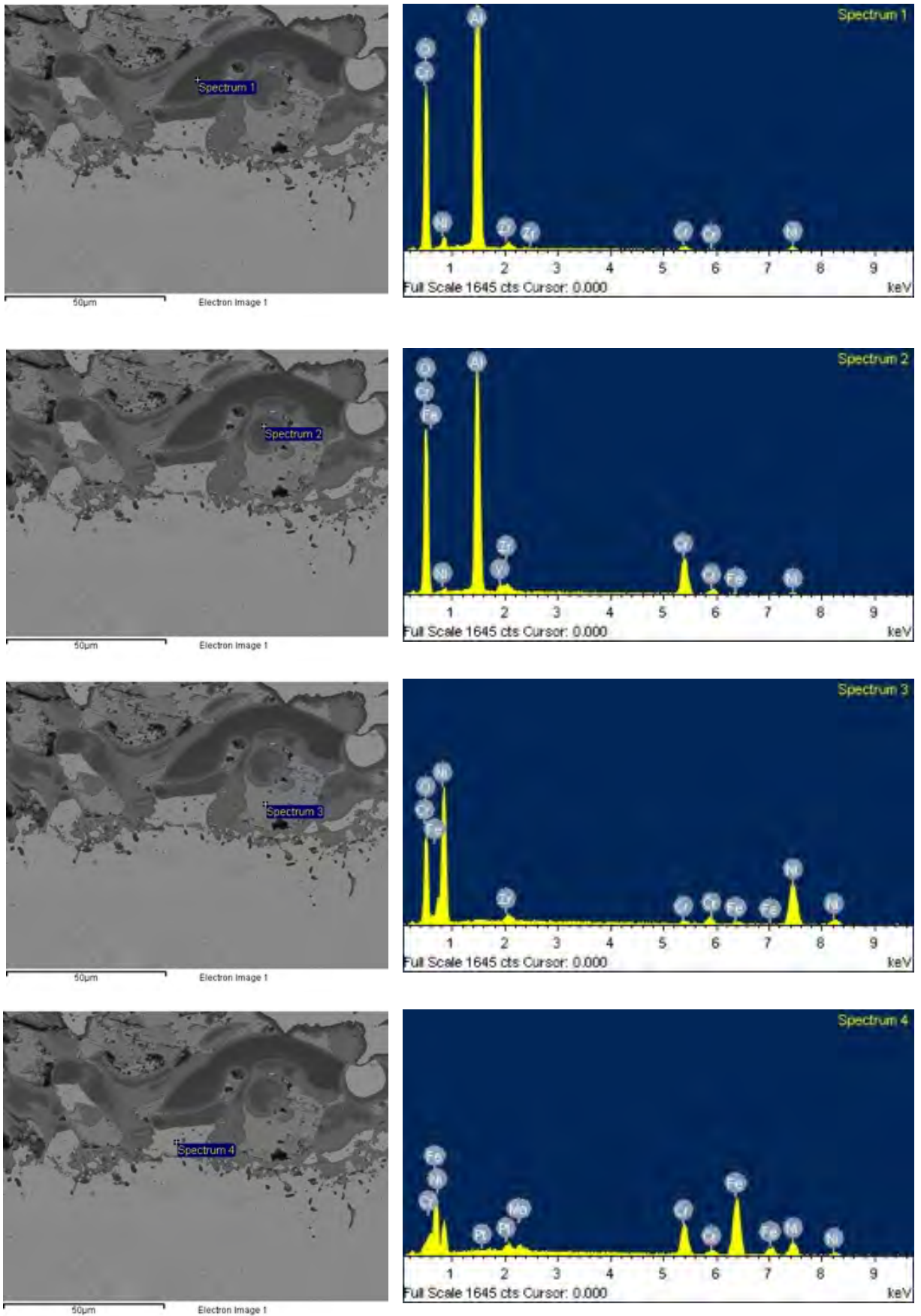
Figura 4.71. Imagen SEM de la muestra 13 1000°C durante 100 horas







	O	Al	Cr	Ni	Fe	Y
espectro 2	-	2,26	21,98	74,03	-	-
espectro 4	-	-	7,64	92,36	-	-
espectro 5	58,33	34,14	1,78	3,75	-	-
espectro 6	46,86	7,52	27,95	14,92	1,22	1,52
espectro 8	36,11	-	1,03	62,83	-	-
espectro 11	35,43	-	1,31	61,95	1,30	-
espectro 12	54,62	25,90	14,49	26,2	-	2,37

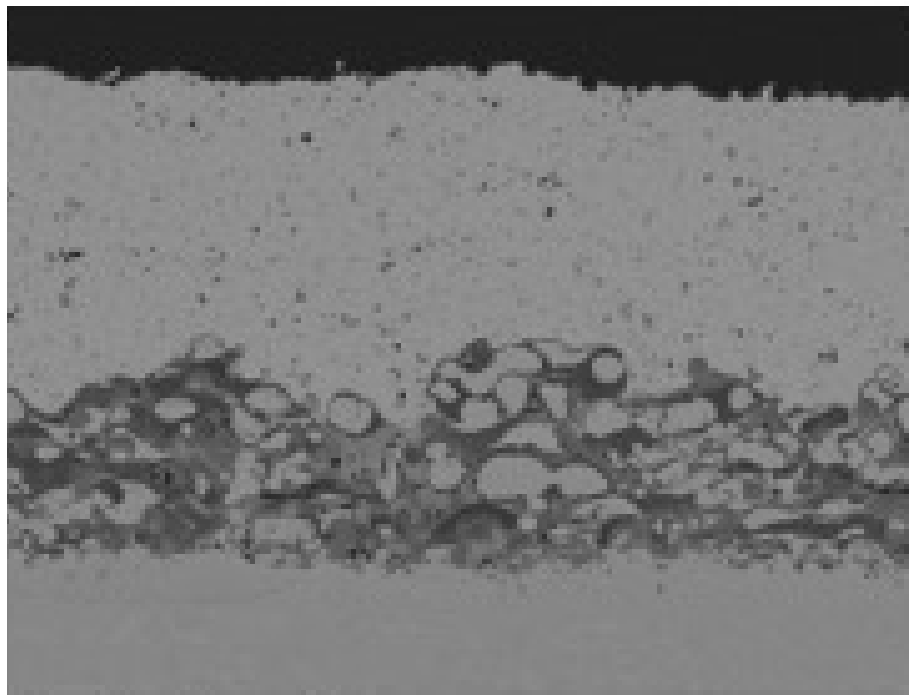


	O	Al	Cr	Ni	Fe	Y	Mo
espectro 1	57,63	36,91	1,62	3,84	-	-	-
espectro 2	53,56	23,81	17,84	1,63	0,31	2,84	-
espectro 3	35,81	-	1,55	61,48	1,15	-	-
espectro 4	-	-	17,99	22,78	55,49	-	3,74

Figura 4.72. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 13 1000°C durante 100 horas

Las fases presentes son idénticas a la muestra 11. La capa cerámica se conserva.

Mapping



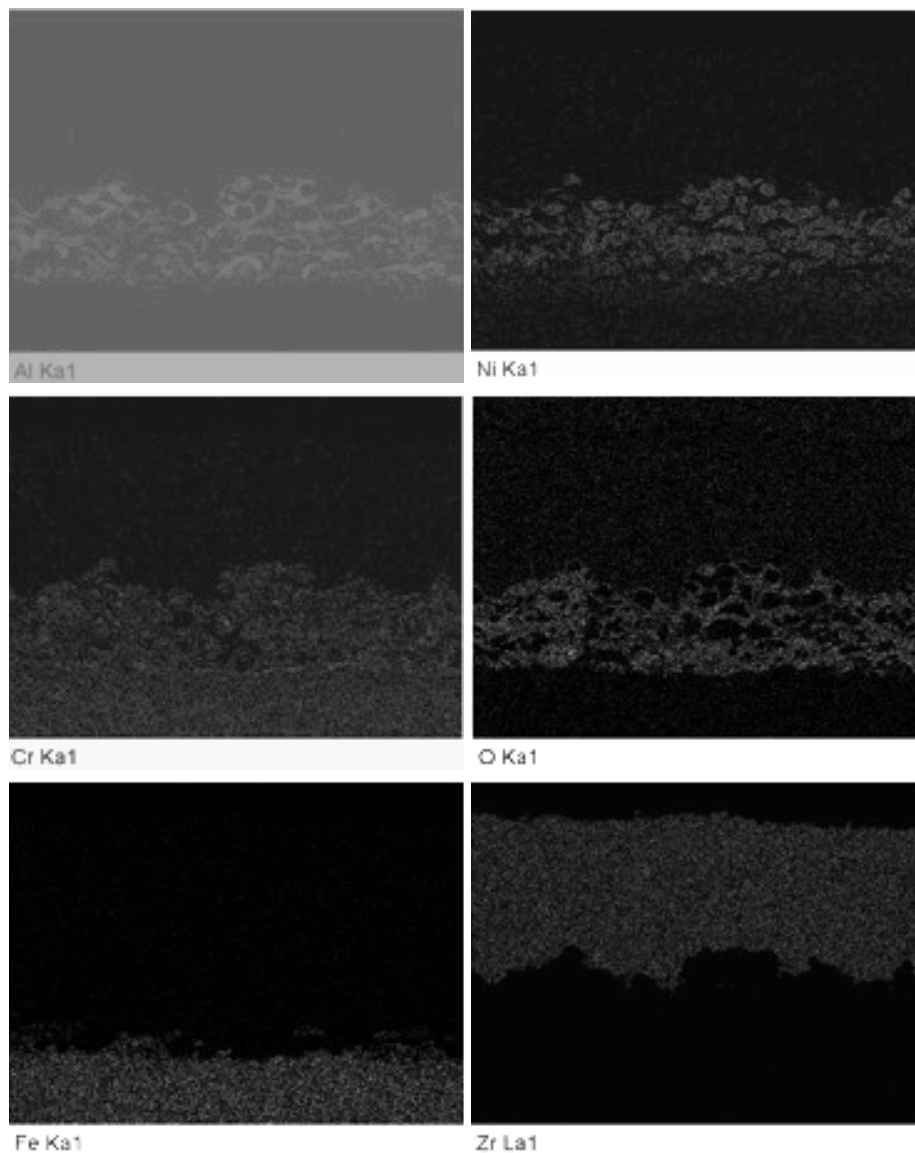


Figura 4.73. Mapping de la muestra 13 1000°C durante 100 horas

Se observa mayor cantidad de partículas de alúmina que recubren las fases intermetálicas. No se observan partículas gruesas de alúmina, es decir, una mayor dispersión de esta.

No existe oxidación del sustrato.

Recubren las fases metálicas al igual que en la muestra 11. Aunque se observa mayor distribución de la alúmina (menos partículas compactas comparadas con la muestra 11).

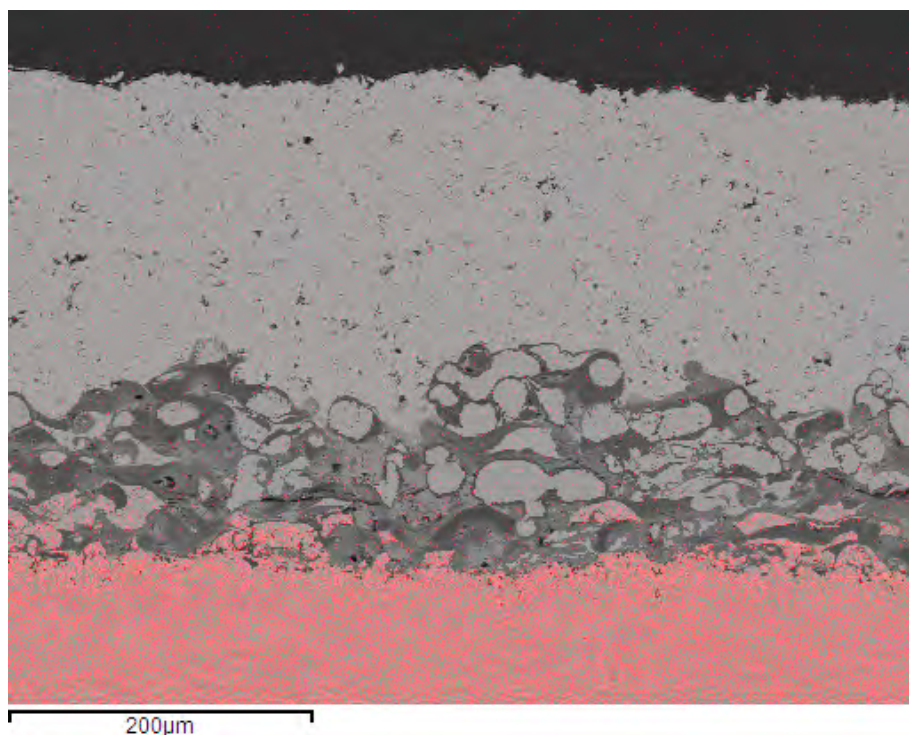


Figura 4.74. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 13 1000°C durante 100 horas

La difusión de Fe a través de la capa de enganche es de aproximadamente 25 micras.

4.4.1.3.2.2. Muestra 14: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

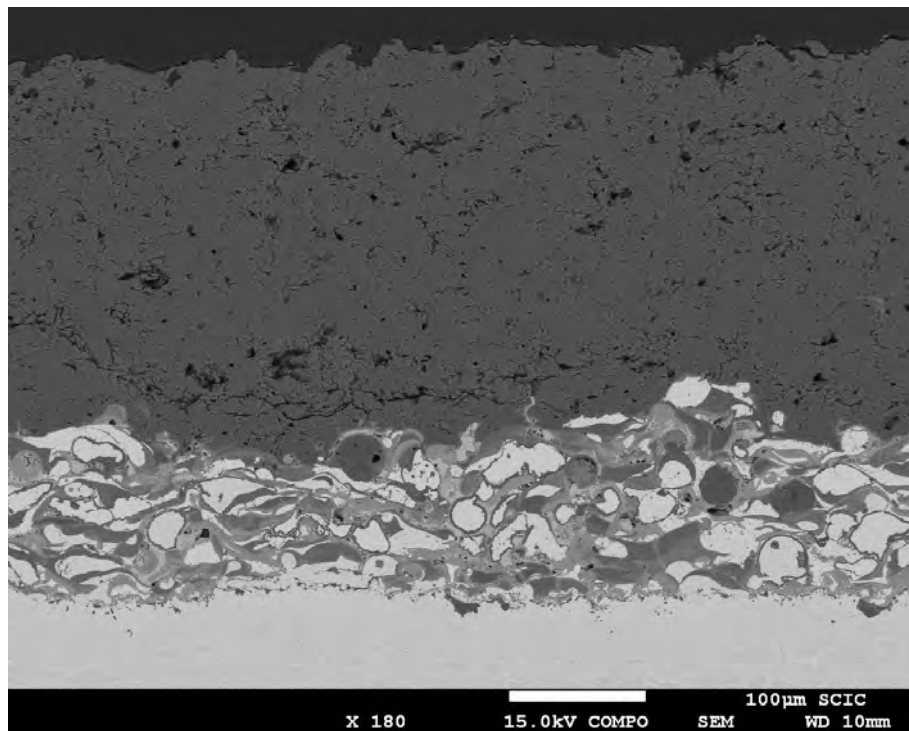
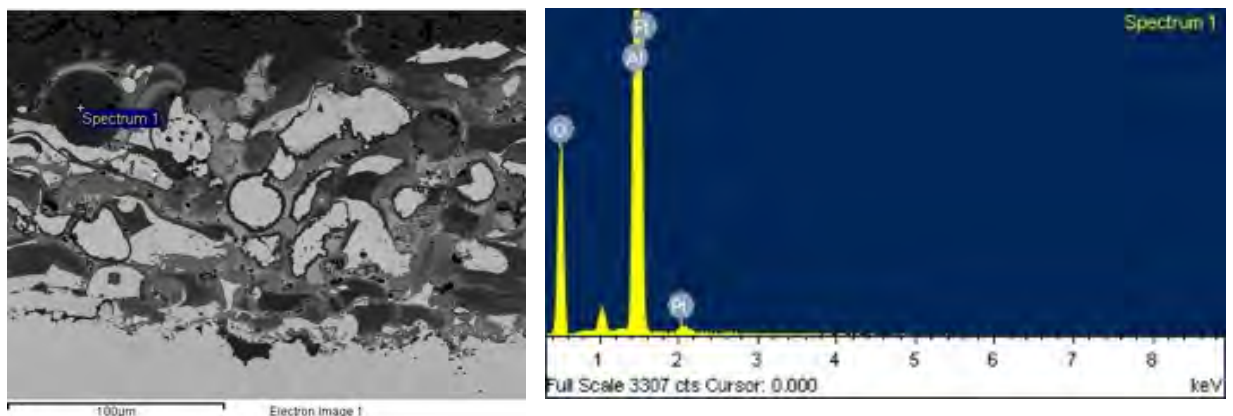
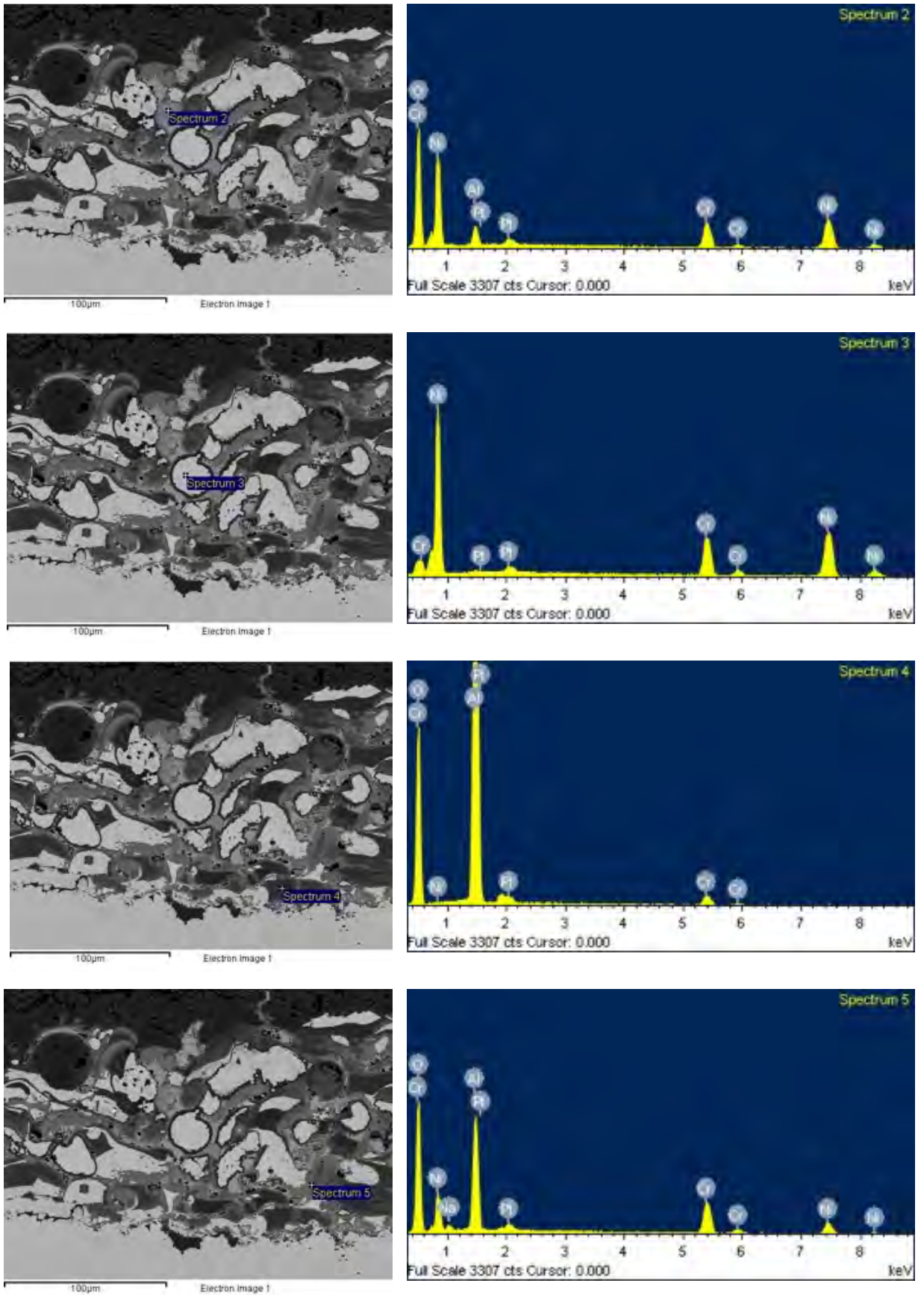
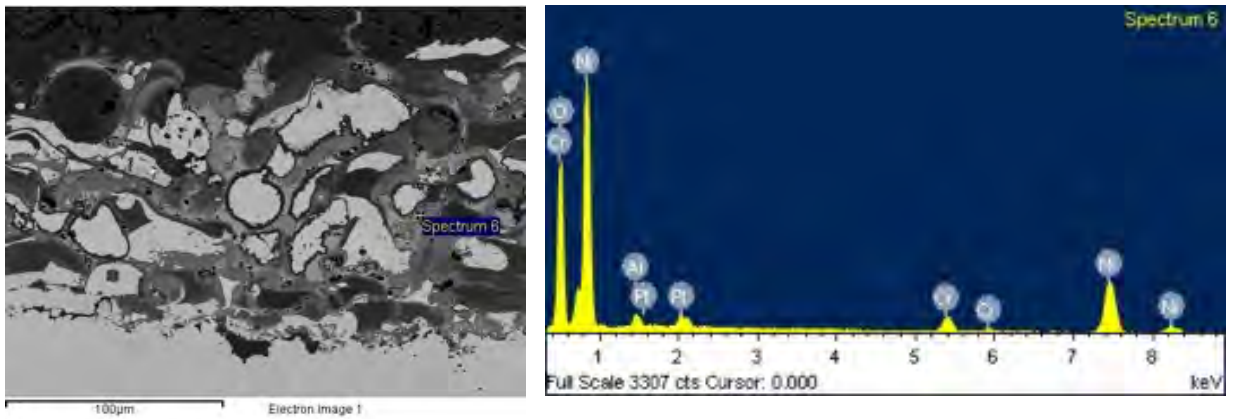


Figura 4.75. Imagen SEM de la muestra 14 1000°C durante 100 horas

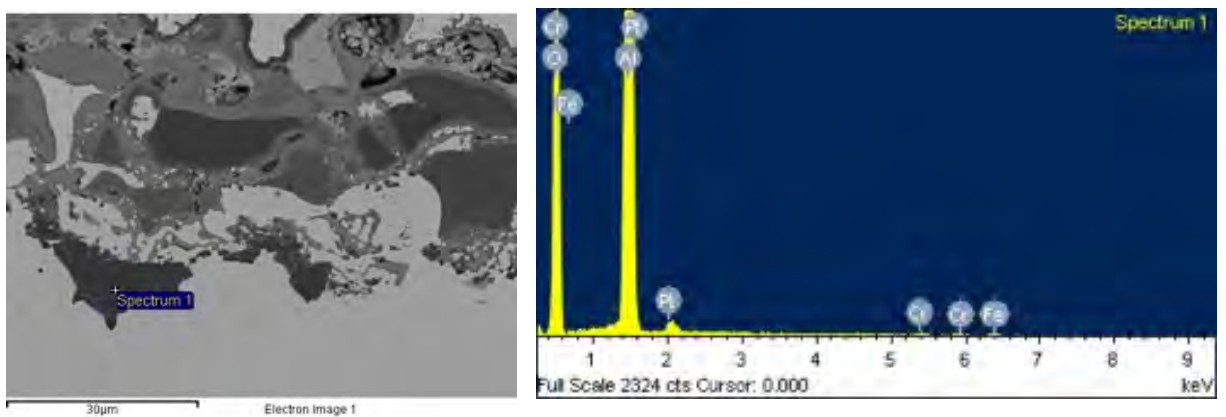
La capa cerámica de alúmina se conserva, aunque se observa una grieta próxima a la capa de enganche.

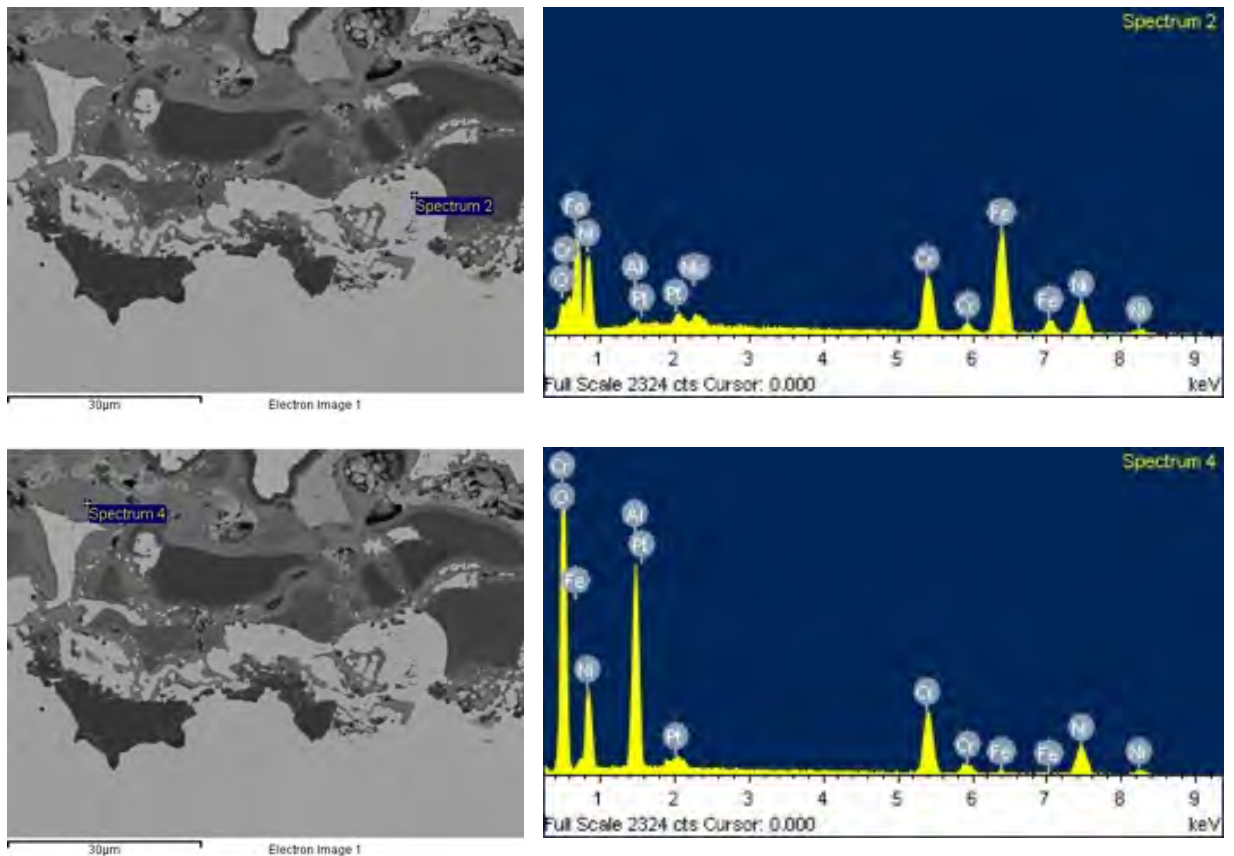






	O	Al	Cr	Ni
espectro 1	46,93	49,16	-	-
espectro 2	29,51	3,30	15,48	48,61
espectro 3	-	-	23,12	73,57
espectro 4	48,04	43,56	6,27	1,14
espectro 5	36,48	17,92	21,98	19,25
espectro 6	30,74	1,51	6,04	57,47





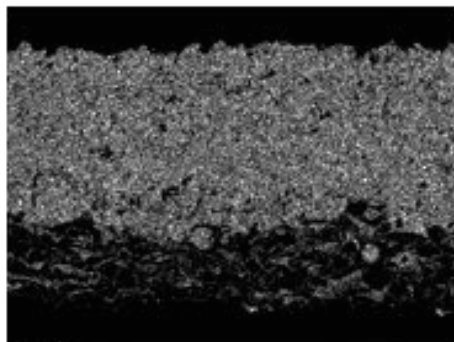
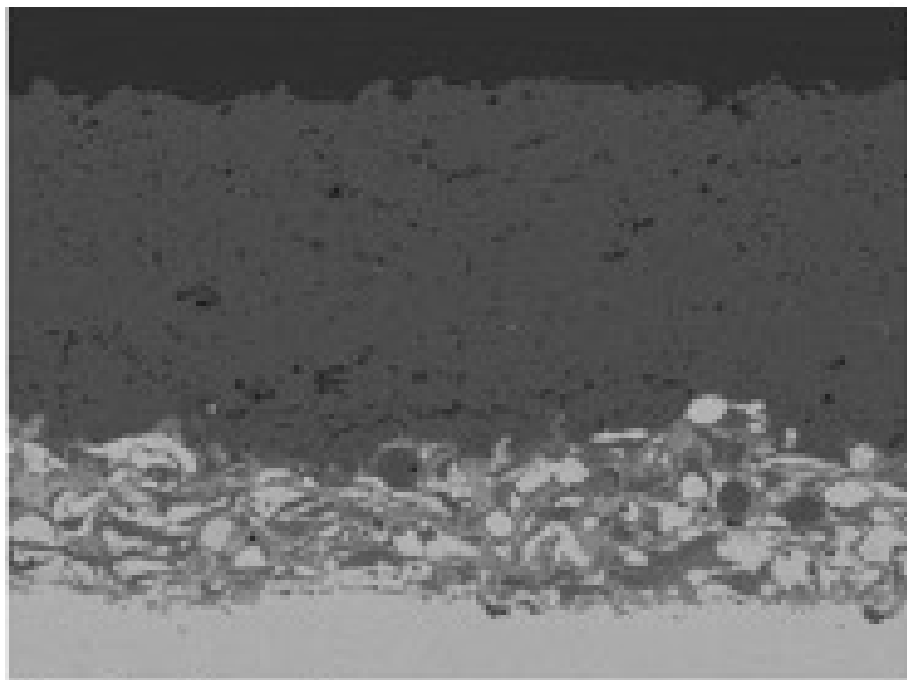
	O	Al	Cr	Fe	Ni	Mo
espectro 1	49,36	46,29	0,62	0,86	-	-
espectro 2	1,95	0,54	16,86	49,01	25,79	2,62
espectro 4	37,00	15,73	20,31	0,78	24,38	-

Figura 4.76. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 14 1000°C durante 100 horas

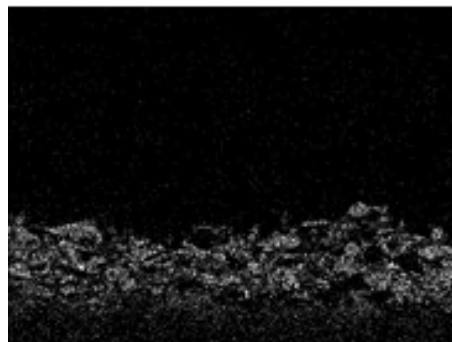
Se siguen observando las mismas fases metálicas y óxidos metálicos mixtos recubiertos por una red homogénea de alúmina.

No se observa oxidación del sustrato, aunque sí muy poca difusión de Fe cerca de la interfase sustrato-capa de enganche.

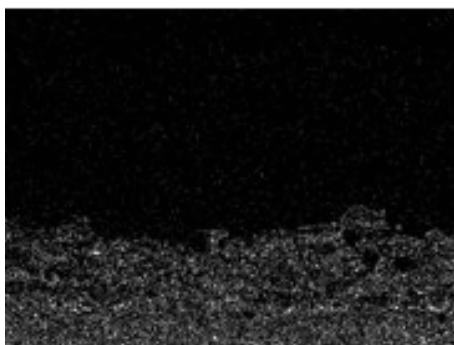
Mapping



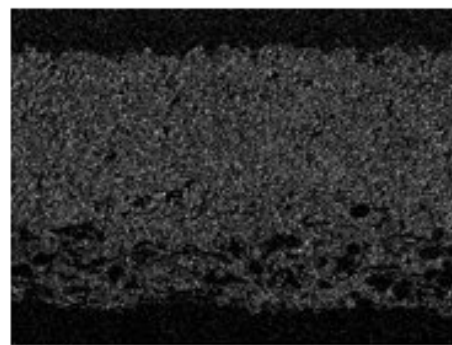
Al K α 1



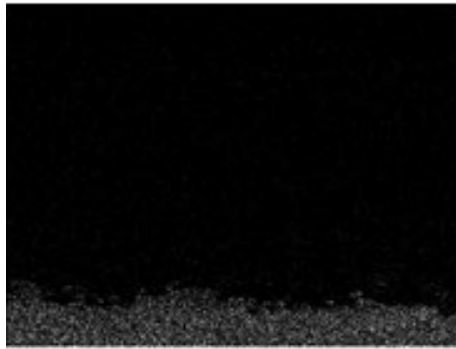
Ni K α 1



Cr K α 1



O K α 1



Fe Kα'

Figura 4.77. Mapping de la muestra 14 1000°C durante 100 horas

En el mapping se observa bien las fases metálicas Ni-Cr y algo de Al recubiertas por alúmina protectora. La alúmina se observa algo más dispersa si se compara con la alúmina micrométrica. No existen diferencias con respecto a la muestra 12.

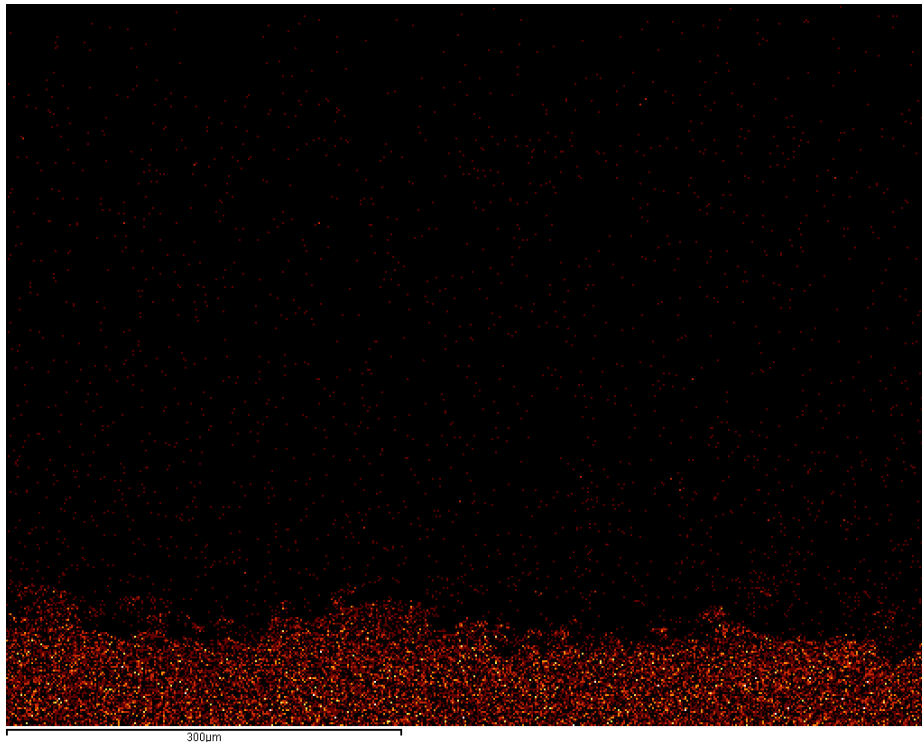


Figura 4.78. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 14 1000°C durante 100 horas

La difusión de Fe es de aproximadamente 40 micras.

4.4.1.3.3. Comparación de resultados

Las fases que aparecen son las mismas en todas las muestras. A medida que se añade alúmina en la capa de enganche, se observa en el mapping como la red homogénea y continua de la capa de enganche se hace más visible. Y como la difusión del hierro del sustrato a través de la capa de enganche disminuye. De la

misma manera que ofrece mayor resistencia a la difusión del oxígeno hacia el sustrato.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de difusión de hierro a través de la capa de enganche, proveniente del sustrato.

Tabla 4.27. Datos de difusión de Fe con alúmina micrométrica como material de refuerzo a 1000°C durante 100 horas

Muestra	Recubrimiento	Difusión de Fe (micras)
Muestra 1	NiCrAlY 0% + YSZ	50
Muestra 2	NiCrAlY 0% + Al ₂ O ₃	90
Muestra 3	NiCrAlY 5%Al ₂ O ₃ micrométrica +YSZ	50
Muestra 4	NiCrAlY 5%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	80
Muestra 7	NiCrAlY 10%Al ₂ O ₃ micrométrica + YSZ	40
Muestra 8	NiCrAlY 10%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	50
Muestra 11	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica +YSZ	20
Muestra 14	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	30

Tabla 4.28 .Datos de difusión de Fe con alúmina nanométrica como material de refuerzo a 1000°C durante 100 horas

Muestra	Recubrimiento	Difusión de Fe (micras)
Muestra 1	NiCrAlY 0% + YSZ	50
Muestra 2	NiCrAlY 0% + Al ₂ O ₃	90
Muestra 5	NiCrAlY 5%Al ₂ O ₃ nanométrica +YSZ	40
Muestra 6	NiCrAlY 5%Al ₂ O ₃ nanométrica + Al ₂ O ₃	-
Muestra 9	NiCrAlY 10%Al ₂ O ₃ nanométrica + YSZ	30
Muestra 10	NiCrAlY 10%Al ₂ O ₃ nanométrica + Al ₂ O ₃	60
Muestra 13	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ nanométrica +YSZ	25
Muestra 14	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ nanométrica + Al ₂ O ₃	40

La disminución de la difusión a medida que se introduce alúmina como material de refuerzo en la capa de enganche es evidente en cualquier caso.

Al comparar los resultados obtenidos entre la adición de alúmina micrométrica y nanométrica en los mismos porcentajes se observa una mayor resistencia a la oxidación de la alúmina nanométrica, y además, que la disminución de esta difusión no es tan acusada a medida que se añade dicho material de refuerzo.

Señalar que en los porcentajes de 20% de alúmina nanométrica la difusión es superior a la obtenida con el mismo porcentaje con alúmina micrométrica. Se piensa que este porcentaje empieza a dar problema de generación de grietas en la capa de enganche, que en algún momento pueden llegar a la capa cerámica generando delaminación.

Por otra parte, a igualdad de porcentaje y granulometría de material de refuerzo, la difusión de Fe siempre es menor cuando la capa cerámica es YSZ.

4.4.1.4. Conductividad térmica

Se introducen las muestras de mayor tamaño en la mufla a 1000°C durante 100 horas para medir la conductividad térmica después del tratamiento térmico y observar si esta propiedad se modifica.

Al extraer las piezas de la mufla algunas muestras perdieron su recubrimiento cerámico o sufrió delaminación, por lo que fue imposible tomar datos de dicha propiedad física.



Figura 4.79. Imagen de la mufla con las muestras para determinar la conductividad térmica tras 100 horas a 1000°C

A continuación se muestran los datos de 10 ensayos de conductividad por las dos caras:

Tabla 4.29. Resultados de conductividad térmica ($W/m.K$) de las muestras tras 100 horas a $1000^{\circ}C$

Número de muestra										
1	5,900	5,768	5,940	5,688	5,667	5,637	5,769	5,715	5,626	5,645
2										
3	5,944	5,864	5,823	5,900	5,828	5,818	5,762	5,822	5,790	5,811
4										
5	6,974	6,800	6,708	6,712	7,067	7,202	7,075	6,920	6,623	6,676
6										
7	6,819	6,707	6,715	6,639	6,592	7,780	7,765	7,639	7,680	7,625
8										
9	6,577	6,386	6,355	6,242	6,250	6,231	6,243	6,128	6,435	6,125
10										
11	6,769	6,709	6,634	6,666	6,670	6,606	6,541	6,606	6,611	6,582
12	7,950	8,043	7,914	7,832	7,858	7,762	7,761	7,652	7,639	7,734
13										
14										

No se ha podido determinar la conductividad de la mitad de las muestras (con capa cerámica de alúmina, a excepción de la muestra 12) por haber perdido una o las dos capas cerámicas por delaminación o rotura ya que proporcionaban datos erróneos de conductividad.

Se cree que esta pérdida de capa cerámica puede ser debida a un enfriamiento brusco, o bien por las tensiones existentes en el proceso térmico por la diferencia de dilataciones o por el crecimiento de grietas. La capa cerámica de YSZ es más dúctil que la de alúmina, por tanto puede aguantar mejor estas tensiones.

Tras realizar la media aritmética de los 10 valores tomados, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 4.30. Conductividad térmica (W/m.K) a 1000°C durante 100 horas

Número de muestra	Detalle de la muestra	Conductividad térmica (W/m.K)
1	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃ +YSZ plasma	5,7355
2	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ plasma	-
3	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	5,8362
4	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	-
5	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	6,8757
6	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	-
7	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	7,1961
8	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	-
9	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	6,2972
10	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	-
11	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	6,6394
12	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	7,8145
13	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	-
14	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	-

Al igual que los datos de conductividad térmica obtenidos sin tratamiento térmico, a medida que aumenta la cantidad de alúmina como material de refuerzo en la capa de enganche, la conductividad aumenta. Por otra parte, la adición de un 20% de alúmina nano provoca la pérdida de la capa cerámica, incluso de YSZ, ya que el uso de materiales nanométricos en recubrimientos a alta temperatura generan microgrietas que desencadenan en rotura.

Se comparan los datos obtenidos en la siguiente tabla.

Tabla 4.31. Comparación de la conductividad térmica ((W/m.K) sin tratamiento térmico y a 1000°C durante 100 horas

Número de muestra	Detalle de la muestra	Conductividad térmica (W/m.K)	Conductividad térmica (W/m.K) a 1000°C 100 horas
1	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃ +YSZ plasma	5,19	5,7355
2	NiCrAlY + 0% Al ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ plasma	5,82	-
3	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	5,71	5,8362
4	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	6,21	-
5	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	6,02	6,8757
6	NiCrAlY + 5% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	8,27	-
7	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	5,85	7,1961
8	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	6,94	-
9	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	6,38	6,2972
10	NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	8,39	-
11	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro+YSZ plasma	6,31	6,6394
12	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ micro+Al ₂ O ₃ plasma	7,94	7,8145
13	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano+YSZ plasma	7,64	-
14	NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ nano+Al ₂ O ₃ plasma	8,99	-

De los resultados obtenidos se puede concluir que la conductividad térmica no ha variado sustancialmente después de un tratamiento térmico a alta temperatura y largo tiempo.

4.4.2. Comportamiento a 1200°C durante 100 horas

4.4.2.1. Tratamiento térmico en mufla

Las 14 muestras se introducen en una mufla a 1200°C durante 100 horas. El enfriamiento es lento.

En este caso fue imposible determinar el peso después del tratamiento térmico, ya que las muestras no tenían adherido la totalidad del recubrimiento cerámico, el cual se encontraba roto en pedazos (no delaminación de la capa cerámica). Inicialmente, se piensa que esto es debido a las tensiones que genera el aumento de espesor de los bordes de la muestra no recubiertos, provocando que la capa cerámica (más frágil que la aleación metálica) se rompa y se desprenda de la capa de enganche (que si está).



Figura 4.80. Imagen de las muestras en la mufla después de estar 100 horas a 1200°C

4.4.2.2. Análisis termogravimétrico

Únicamente se determina la cinética de la oxidación a las muestras cuyo recubrimiento cerámico es YSZ, ya que las muestras de alúmina ya perdían la capa cerámica a 1000°C.

Después de realizar el análisis termogravimétrico de la primera muestra (#13) a 1200°C durante 100 horas, los portamuestras se rompieron al sacar la muestra. Se decide por tanto, continuar la experimentación a 1200°C pero a 50 horas.

4.4.2.2.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica

Tabla 4.32. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 1 para 1200°C

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm ²)
muestra 1	7,45	18,45	4,10	487,285

Análisis termogravimétrico

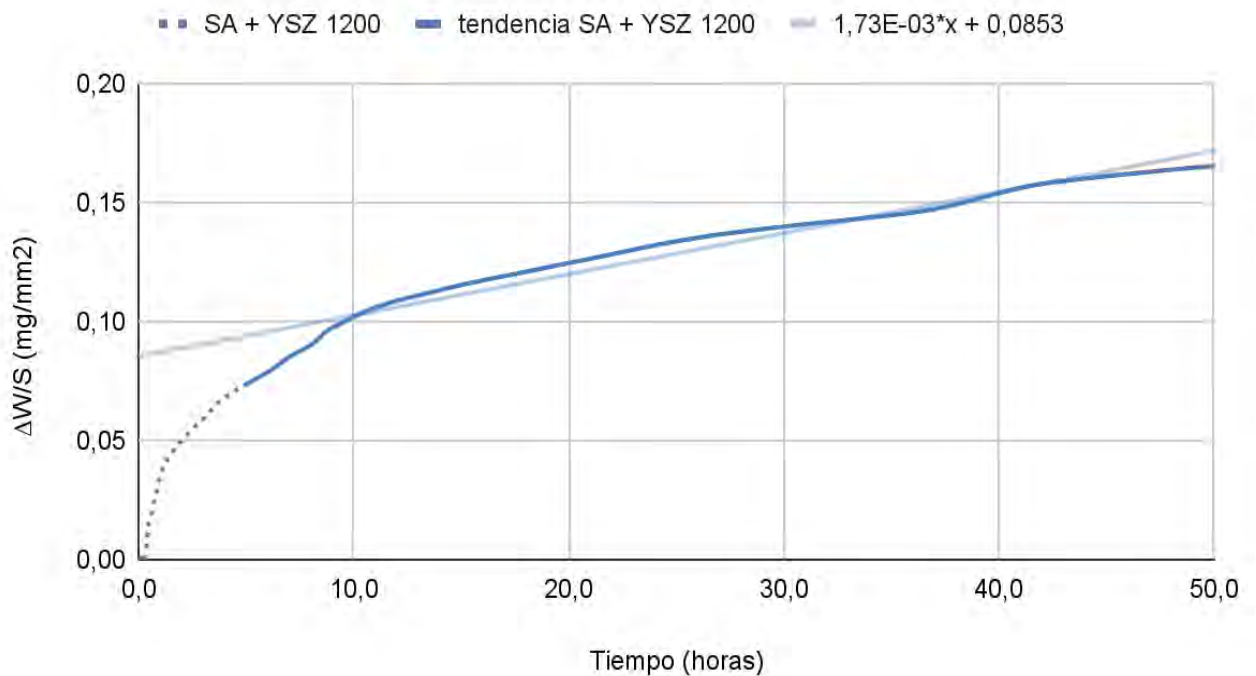


Figura 4.81. Cinética de la oxidación a 1200°C de la muestra 1 durante 50 horas

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la tabla.

Tabla 4.33. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 1 a 1200°C

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 0%Al ₂ O ₃ + YSZ	-	1,73E-03

El valor de la constante parabólica no se puede dar, ya que la curva no es parabólica.

4.4.2.2.2. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica

Tabla 4.34. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 11 para 1200°C

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm ²)
muestra 11	7,45	20,97	3,86	531,855

Análisis termogravimétrico

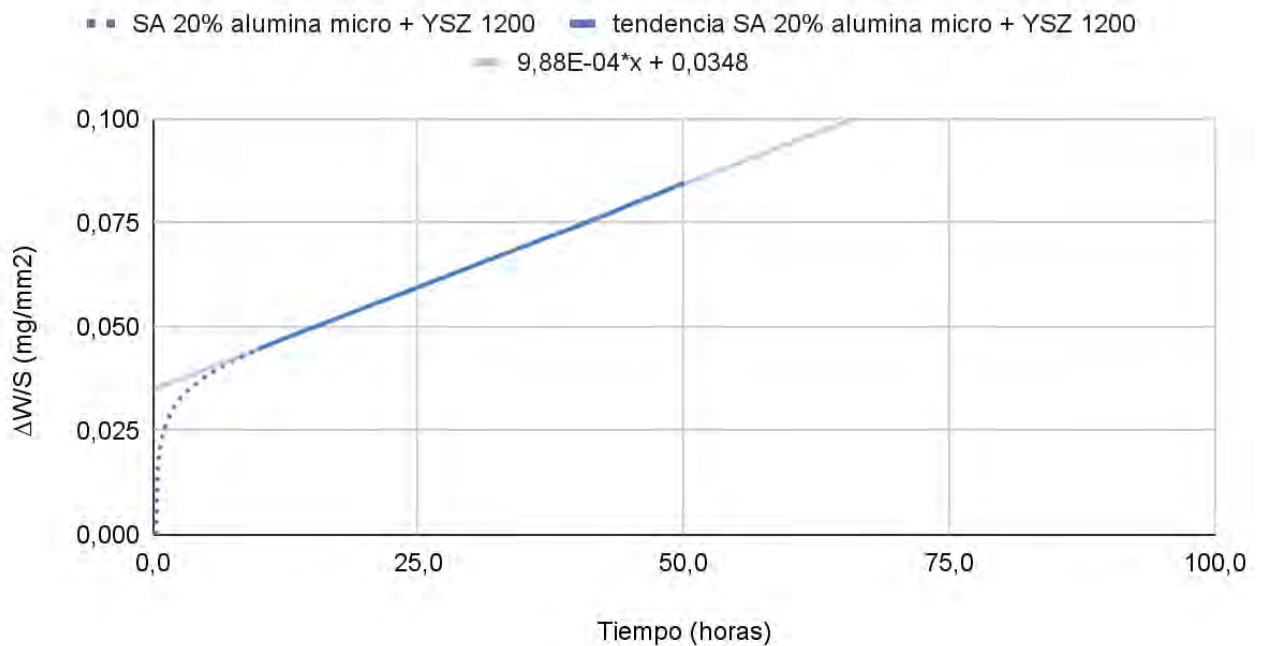


Figura 4.82. Cinética de la oxidación a 1200°C de la muestra 11 durante 50 horas

Tabla 4.35. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 11 a 1200°C

Recubrimiento	K_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	K_l ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica + YSZ	7,54E-06	9,88E-04

4.4.2.2.3. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica

Tabla 4.36. Datos para la determinación de la superficie de oxidación de la muestra 13

	Ancho(mm)	largo(mm)	altura(mm)	S(mm ²)
muestra 13	7,50	21,40	3,62	530,236

Análisis termogravimétrico

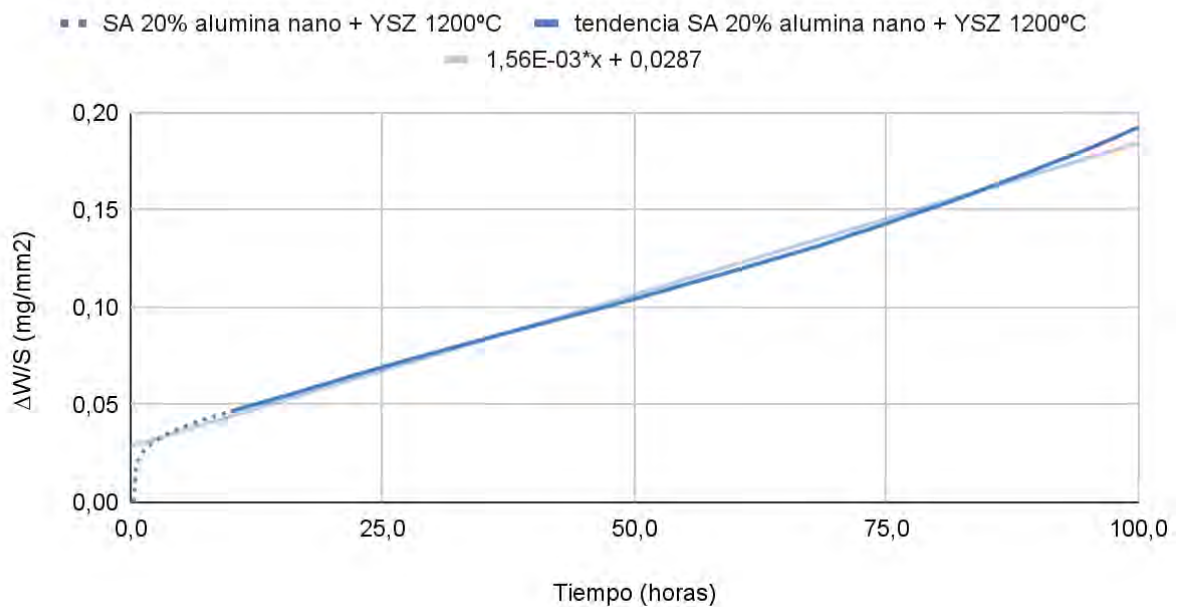


Figura 4.83. Cinética de la oxidación a 1200°C de la muestra 13 durante 100 horas

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla.

Tabla 4.37. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) a partir del ensayo termogravimétrico de la muestra 13

Recubrimiento	K_p (mg ² .mm ⁻⁴ .s ⁻¹)	K_l (mg ² .mm ⁻⁴ .s ⁻¹)
NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ nanométrica + YSZ	2,11E-06	1,56E-03

4.4.2.2.4. Comparación de resultados

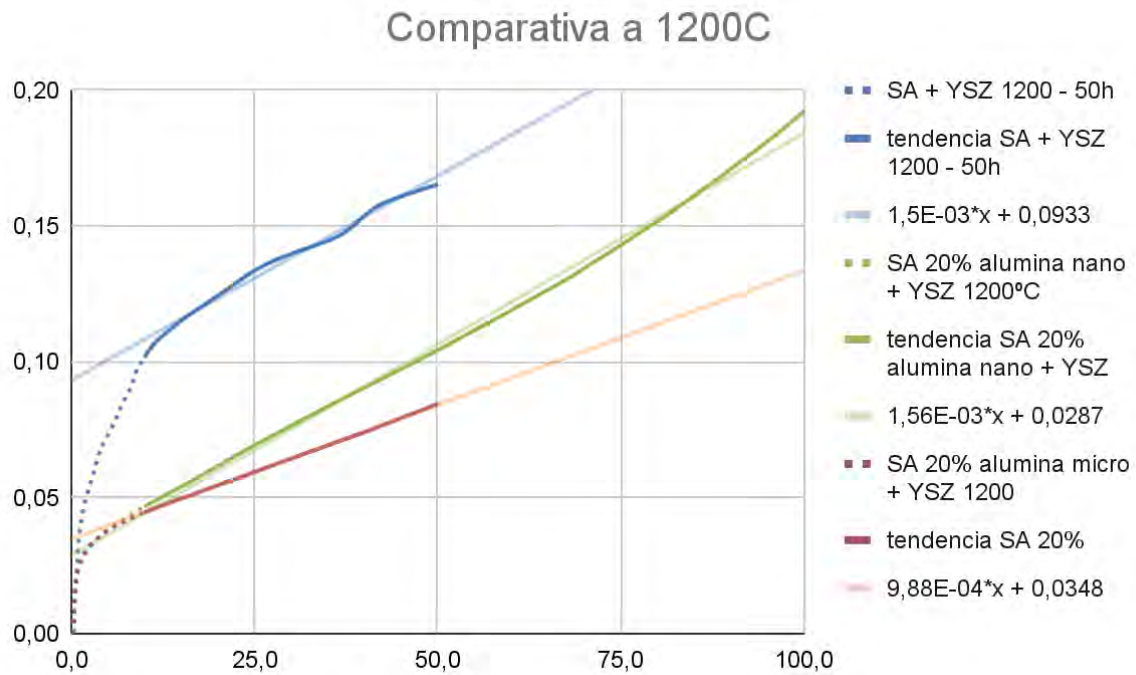


Figura 4.84. Cinética de la oxidación a 1200°C de las muestras

Se observa una mejoría en la cinética de oxidación con la adición de alúmina como material de refuerzo en la capa de enganche. De hecho, la muestra sin refuerzo experimenta una rápida ganancia de peso, y su desarrollo es poco lineal.

También se observa una mejora en la protección en la oxidación con la adición de alúmina micrométrica. Resultado que avala el uso de esta alúmina como material de refuerzo en la aleación NiCrAlY frente a la alúmina nanométrica por el no desprendimiento de la capa cerámica, ya que no se generan grietas.

4.4.2.3. Microscopía electrónica

4.4.2.3.1. Alúmina micrométrica como material de refuerzo

4.4.2.3.1.1. Muestra 1: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y YSZ como capa cerámica

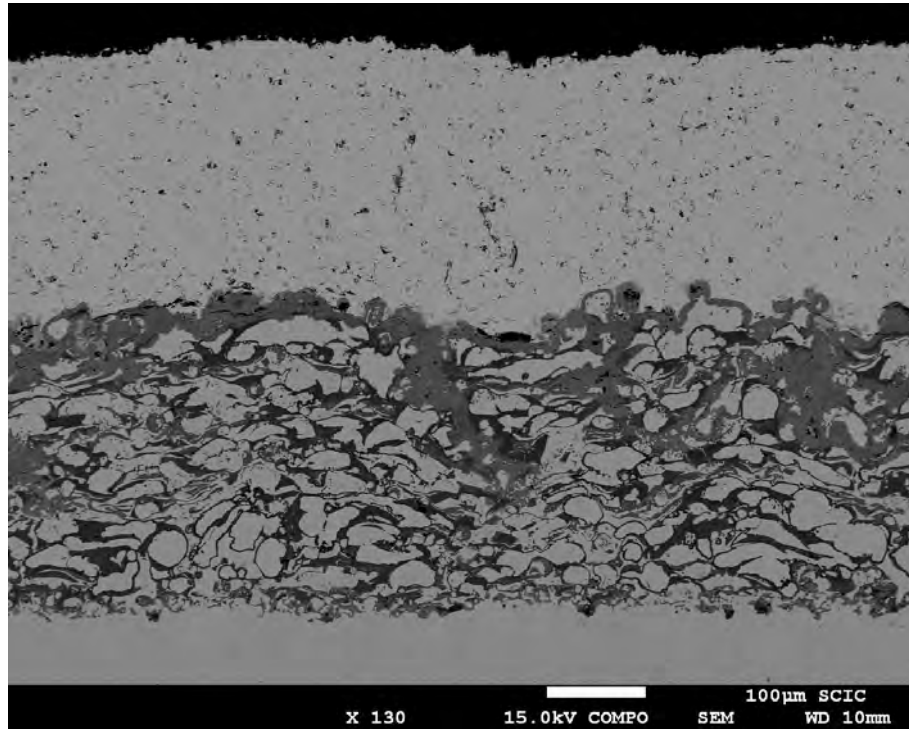


Figura 4.85. Imagen SEM de la muestra 1 1200°C durante 100 horas

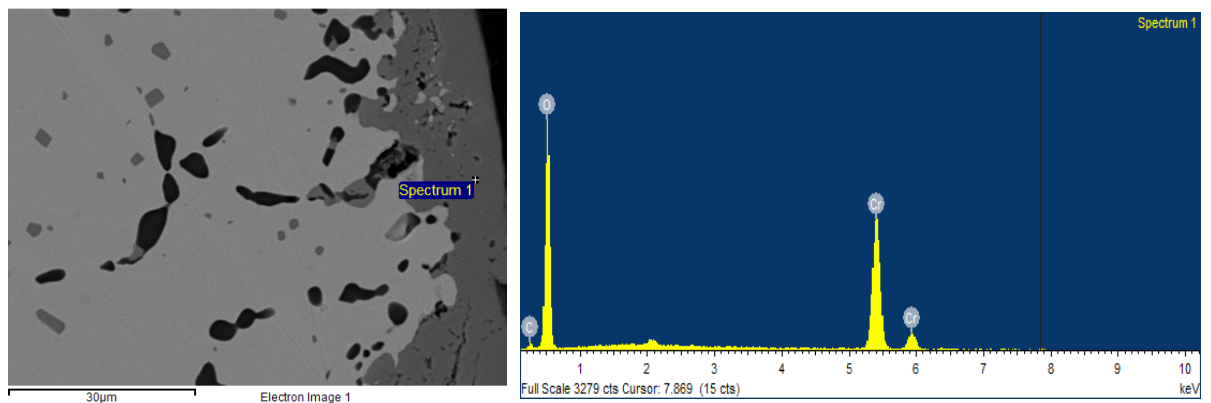


Figura 4.86. Espectro de las diferentes fases observadas en la interfase sustrato-capa de enganche de la muestra 1 1200°C durante 100 horas

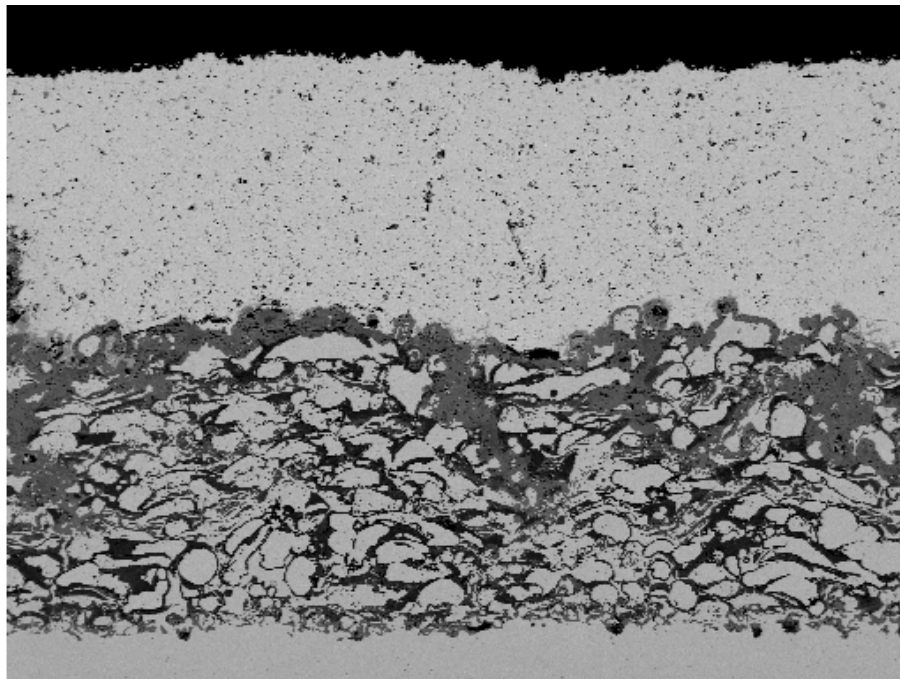
Se observa como la capa cerámica de YSZ permanece perfectamente adherida a la capa de enganche. La mayor ductilidad del óxido de circonio permite aguantar las tensiones que se derivan de los cambios de temperatura sin romperse.

Al aumentar la oxidación por el incremento de la temperatura de experimentación, el cromo tiende hacia la superficie, formando una capa en la interfase capa de enganche-capas cerámicas. Esta capa de óxido es preferencialmente de cromo con algo de aluminio y níquel. Esta, también penetra hacia el interior de la capa de enganche protegiendo la oxidación en interior de la capa. Se observa, la clara tendencia del cromo hacia el exterior para oxidarse y generar un óxido de protección.

La alúmina envuelve las fases metálicas Ni-Cr y los óxidos mixtos Ni-Cr-Al de forma homogénea por la capa de enganche.

Se forma una pequeña capa óxido de cromo en la interfase sustrato-capas de enganche (cromia), ya que la oxidación ha llegado hasta el sustrato. De hecho en el sustrato se ha encontrado óxido de silicio (puntos negros pequeños) y de cromia (elemento del acero inoxidable utilizado en la experimentación).

Mapping



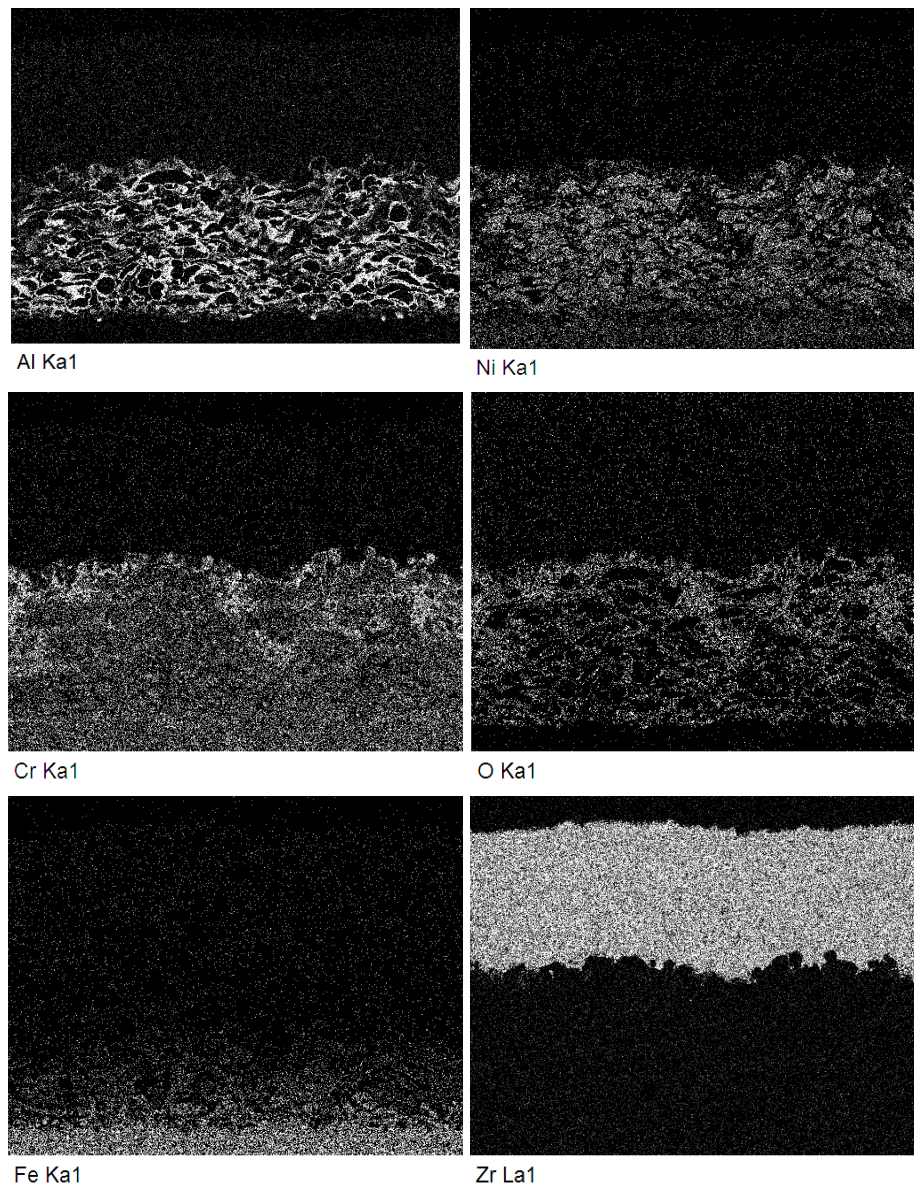


Figura 4.87. Mapping de la muestra 1 1200°C durante 100 horas

Del mapping cabe destacar la capa de óxido de cromo en la interfase capa de enganche-capla cerámica.

También es destacable, una visible difusión de Fe del sustrato en la capa de enganche.

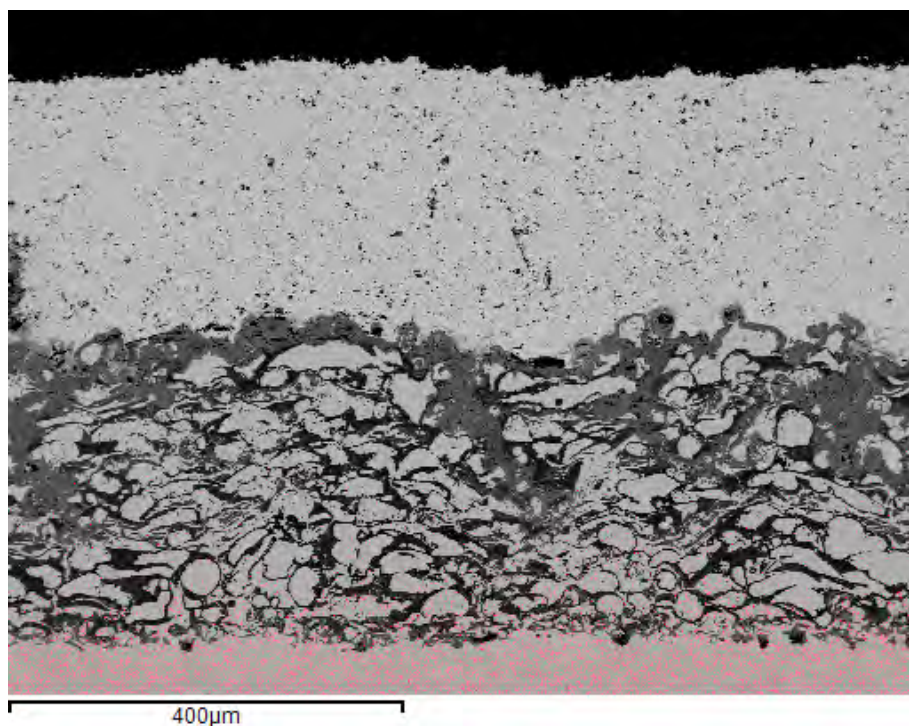


Figura 4.88. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 1 1200°C durante 100 horas

La difusión de Fe es superior a 1000 °C y es aproximadamente de 80 micras.

4.4.2.3.1.2. Muestra 2: Aleación NiCrAlY como capa de enganche y Al_2O_3 como capa cerámica

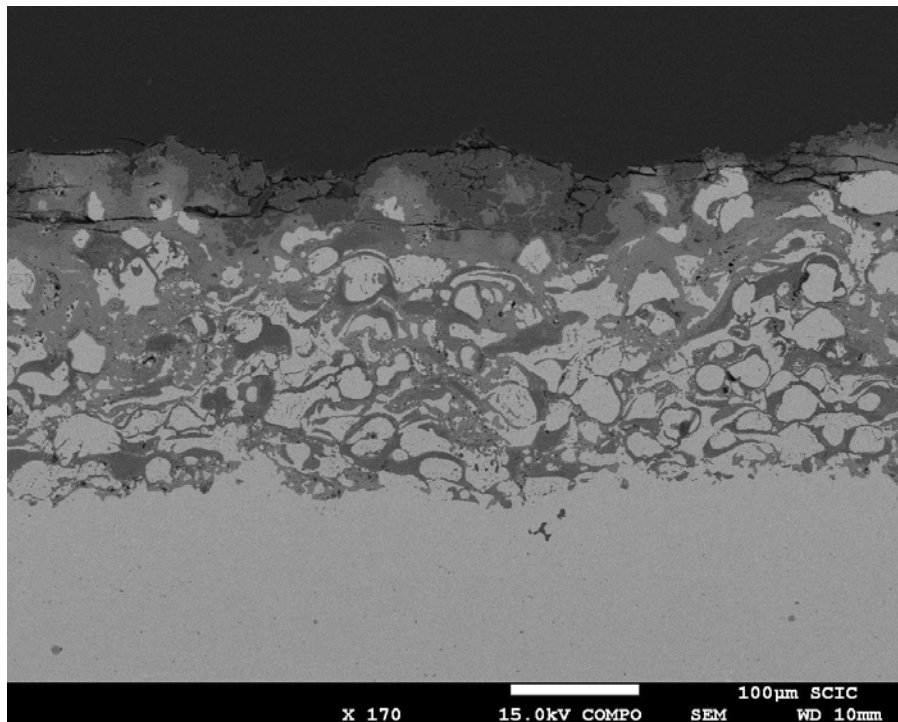


Figura 4.99. Imagen SEM de la muestra 2 a 1200°C durante 100 horas

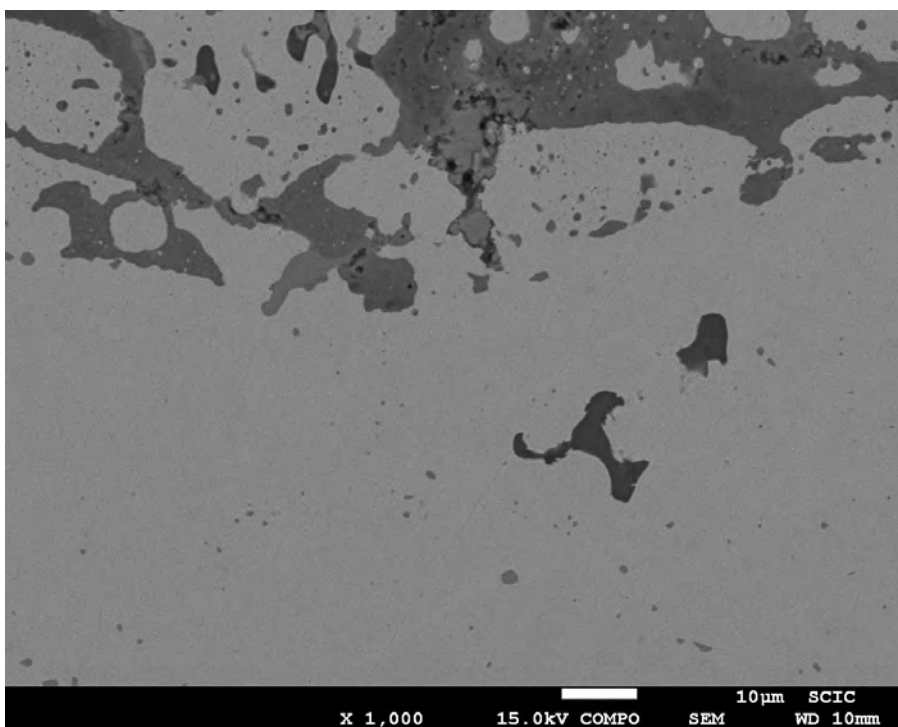


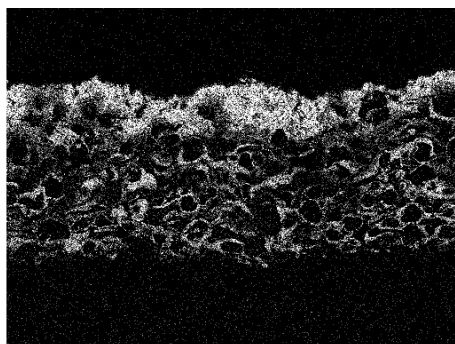
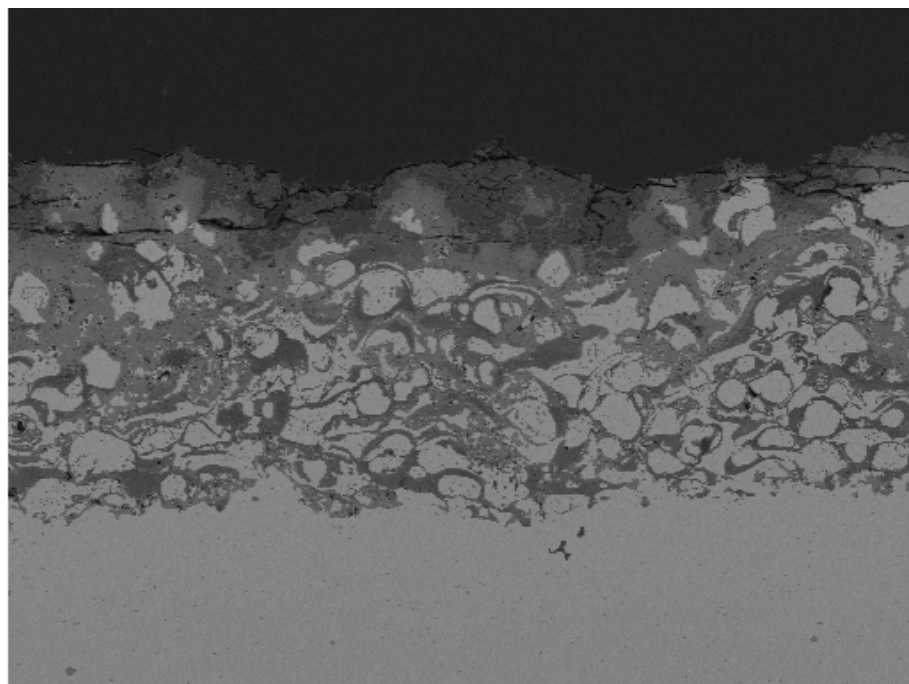
Figura 4.100. Imagen SEM de la muestra 2 a 1200°C durante 100 horas en la zona de la interfase sustrato-capa de enganche

Desprendimiento total de la capa cerámica de alúmina.

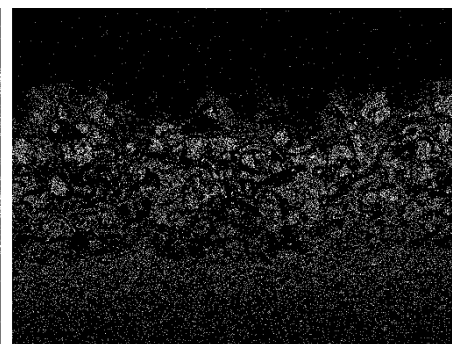
Generación de la capa de óxido de cromo en la interfase capa de enganche-capacerámica que también se introduce más hacia el interior de la capa de enganche. En comparación con la muestra anterior (capa cerámica de circonia) esta lengua no está tan delimitada, pero más repartida en la capa de enganche.

En la interfase sustrato-capac de enganche aparece cromia y óxido de silicio (presente en el sustrato-color negro de la imagen superior).

Mapping



Al Ka1



Ni Ka1

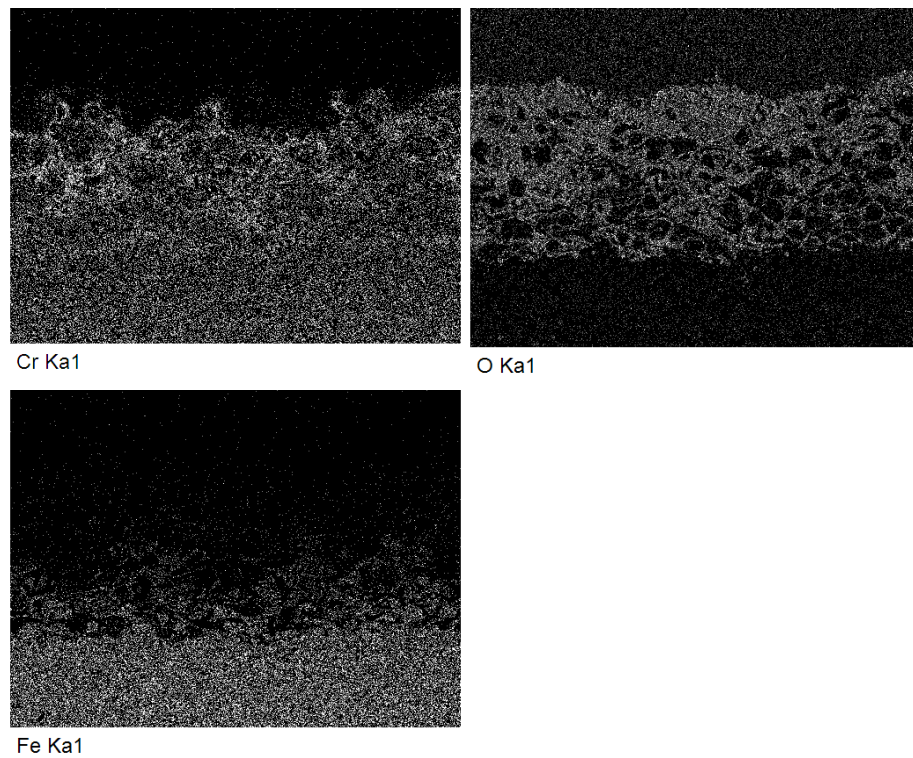


Figura 4.101. Mapping de la muestra 2 1200°C durante 100 horas

Se puede observar la alúmina que queda de la capa cerámica, así como la red protectora de las fases metálicas Ni-Cr.

El cromo aparece más agrupado ya que se ha generado la capa de óxido de cromo protectora.

La cantidad de oxígeno ha aumentado con respecto a la anterior muestra, al igual que la difusión de hierro del sustrato a través de la capa de enganche, lo que hace pensar que la capa cerámica de YSZ ofrece mayor resistencia al paso del oxígeno.

También se observa una mínima difusión de oxígeno en el sustrato, muy próximo a la interfase sustrato-capo de enganche.

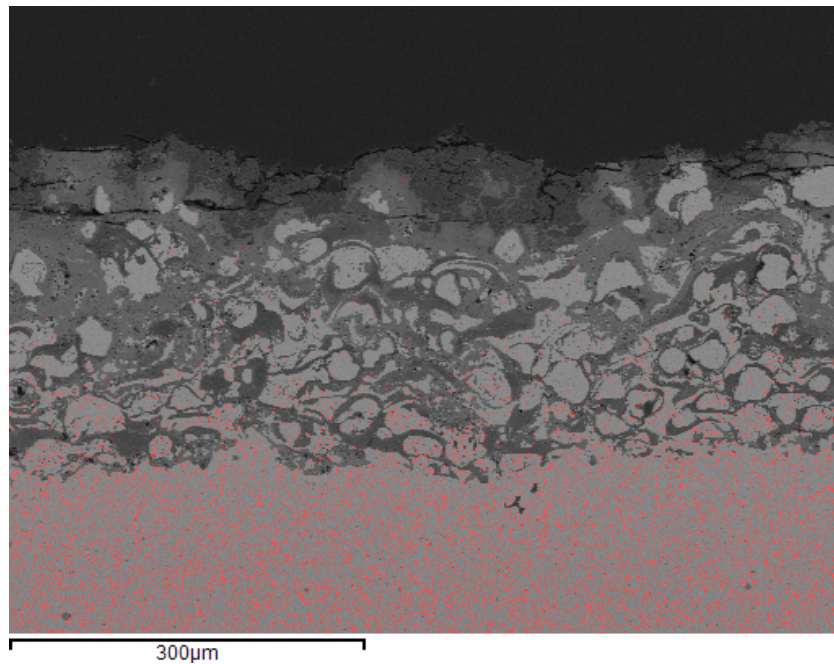


Figura 4.102. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 2 1200°C durante 100 horas

Difusión del Fe próxima a 150 micras.

4.4.2.3.1.3. Muestra 3: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica

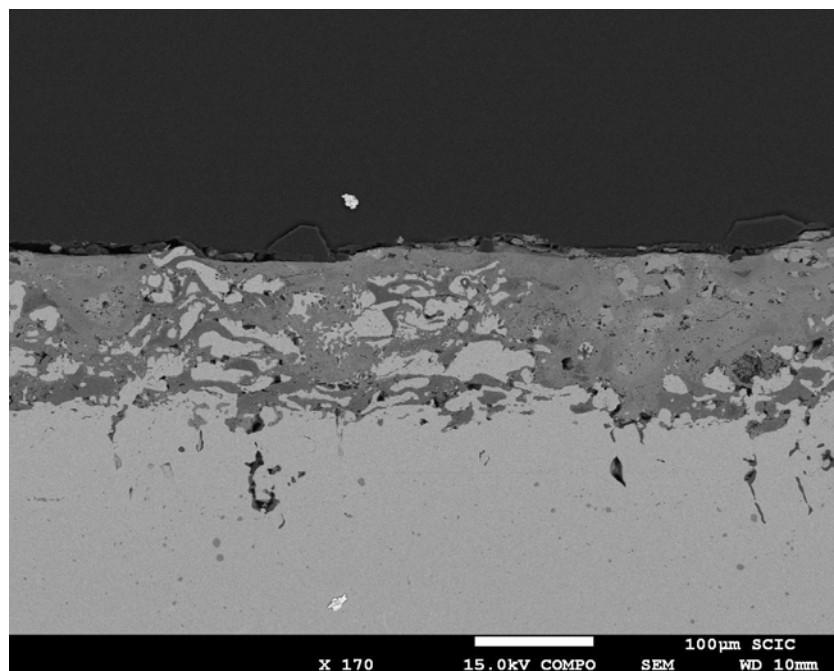


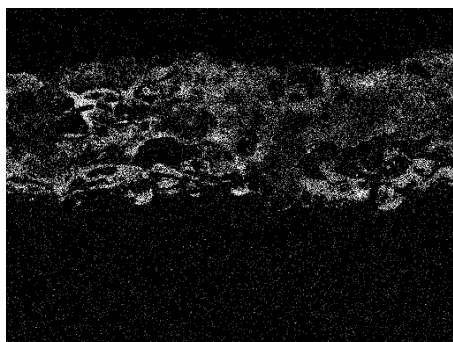
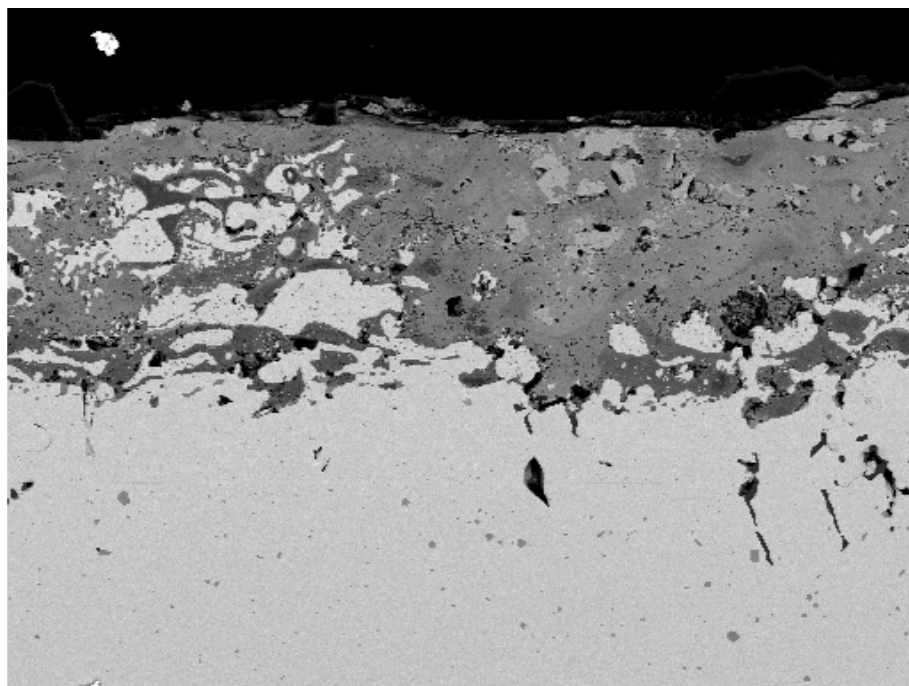
Figura 4.103. Imagen SEM de la muestra 3 a 1200°C durante 100 horas

Se ha desprendido totalmente la capa de YSZ.

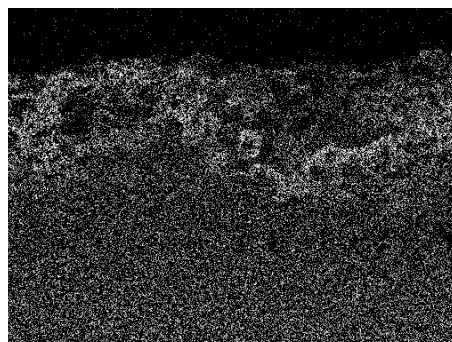
Existen fases metálicas envueltas en alumina. Esta se distribuye uniformemente en la capa de enganche. Y una gran masa gris de óxido de cromo preferentemente con Ni y Al, y otra gris más clara con mayor presencia de óxido de níquel.

Se observa como la capa de enganche ha sufrido una oxidación importante, oxidación que también ha llegado al sustrato ya que existen fases de óxido de silicio (negro alargado en el sustrato), que incluso han llegado a difundirse hacia la capa de enganche. Los puntos grises más redondeados en el sustrato son óxido de cromo.

Mapping



Al Ka1



Cr Ka1

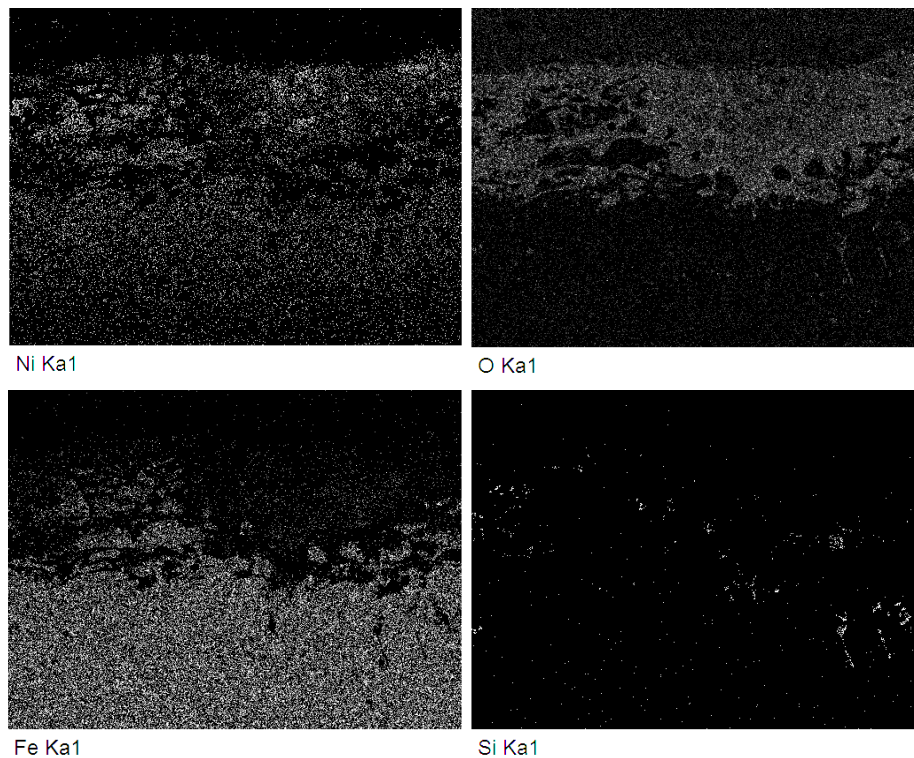


Figura 4.104. Mapping de la muestra 3 1200°C durante 100 horas

Del mapping se destaca la gran cantidad de oxígeno en la capa de enganche. Y la gran difusión de Fe del sustrato, hasta casi la superficie. El cromo se mueve hacia el exterior para formar una capa protectora de cromia. También se observa la presencia de óxido de silicio, elemento presente en el sustrato, es decir, existe difusión de oxígeno en el sustrato.

Al comparar este ensayo con la muestra 1, el resultado respecto a la oxidación de esta, es mucho peor en todo. Quizás, ha existido un desprendimiento de la capa cerámica durante el tratamiento térmico en la mufla, dejando la capa de enganche expuesta a la oxidación.

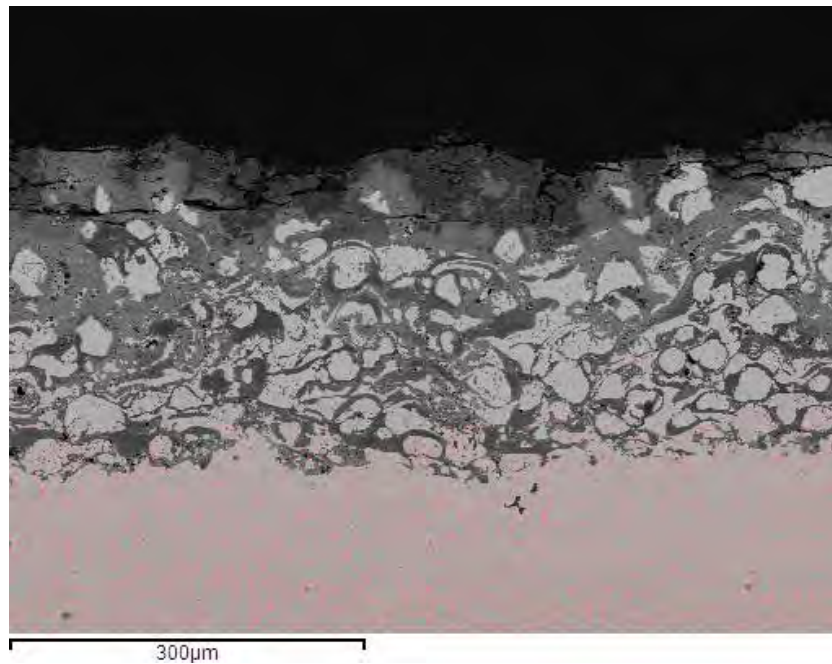


Figura 4.105. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 3 1200°C durante 100 horas

En este caso la medida de la difusión del Fe es de 150 micras. Se piensa que es por el desprendimiento de la capa.

4.4.2.3.1.4. Muestra 4: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 5% de alúmina micrométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

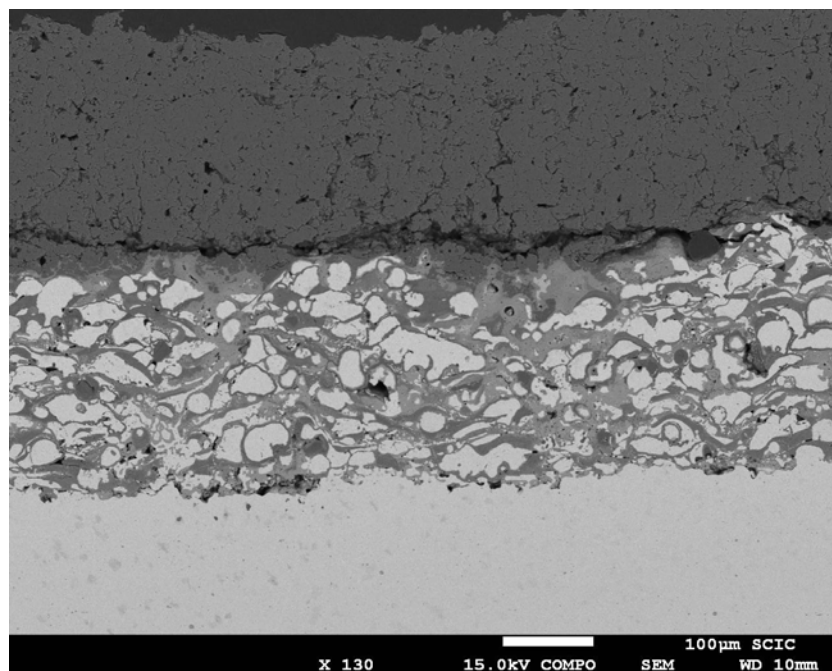


Figura 4.106. Imagen SEM de la muestra 4 a 1200°C durante 100 horas

4.4.2.3.1.5. Muestra 7: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica

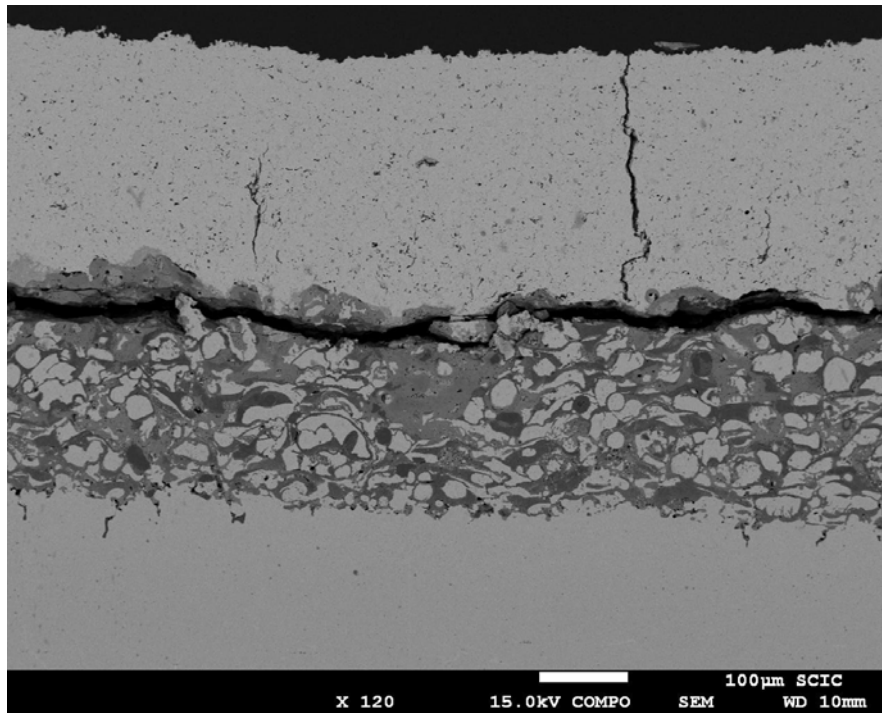


Figura 4.107. Imagen SEM de la muestra 7 a 1200°C durante 100 horas

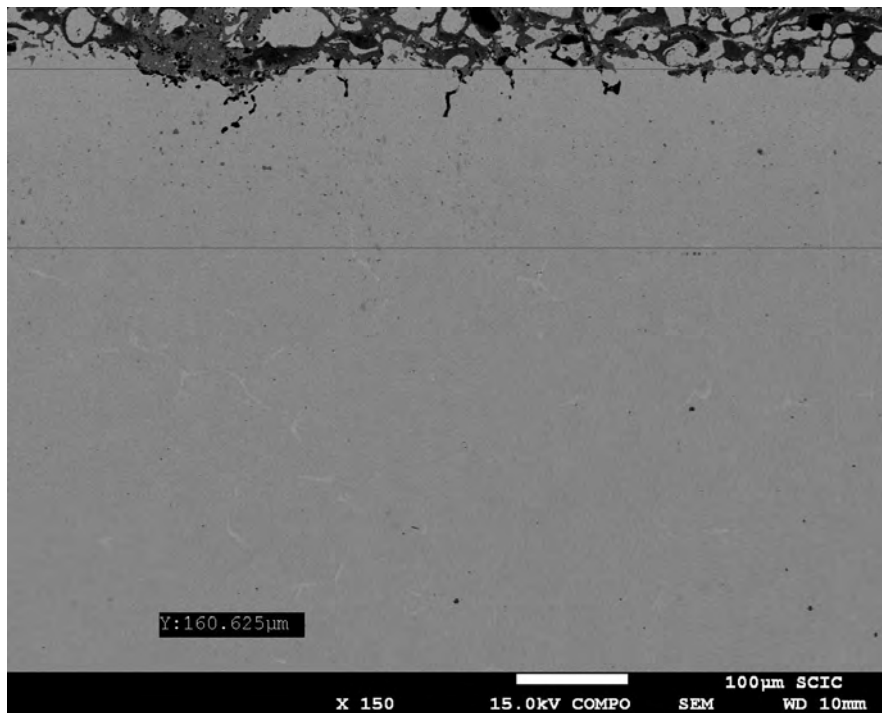


Figura 4.108. Imagen SEM de la muestra 7 a 1200°C durante 100 horas de la interfase sustrato-capas de enganche.

Aunque separada de la capa de enganche, la capa cerámica de YSZ permanece. Quizás la fractura se haya generado en el proceso de corte para preparar la muestra.

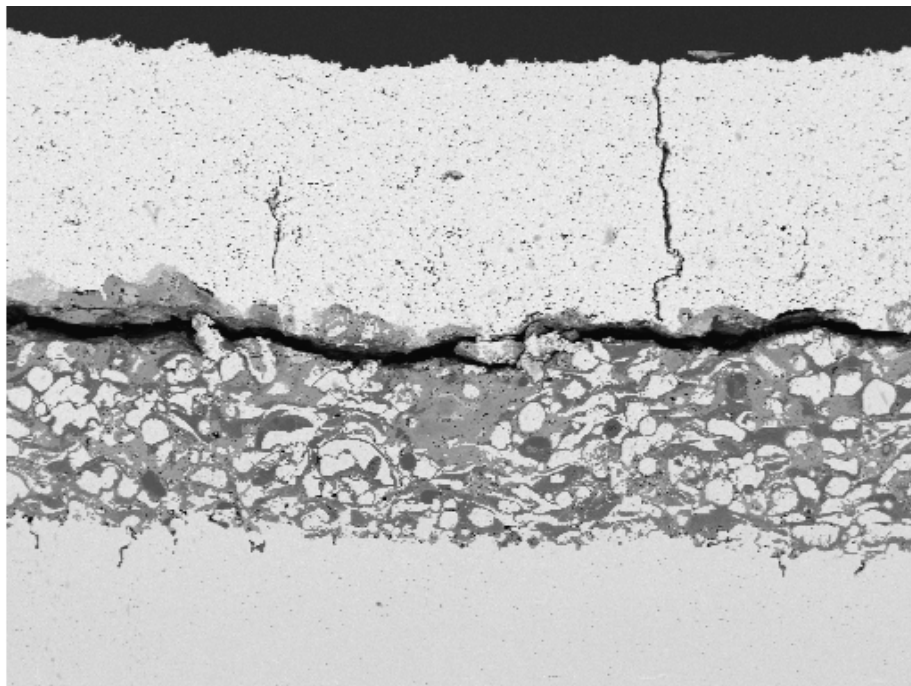
Se observa mayor presencia de partículas de alúmina que forman parte de la red homogénea protectora de las fases metálicas Ni-Cr.

La red de óxido de cromo protectora se encuentra en la interfase capa de enganche-capacerámica, introduciéndose hasta mitad de la capa de enganche.

La mayor presencia de las fases metálicas denotan que la adición de alúmina protege de la oxidación.

Al sustrato ha llegado oxígeno generando pequeñas partículas de óxido de cromo y aluminio (redondas y pequeñas), y también óxido de silicio (pequeñas partículas negras).

Mapping



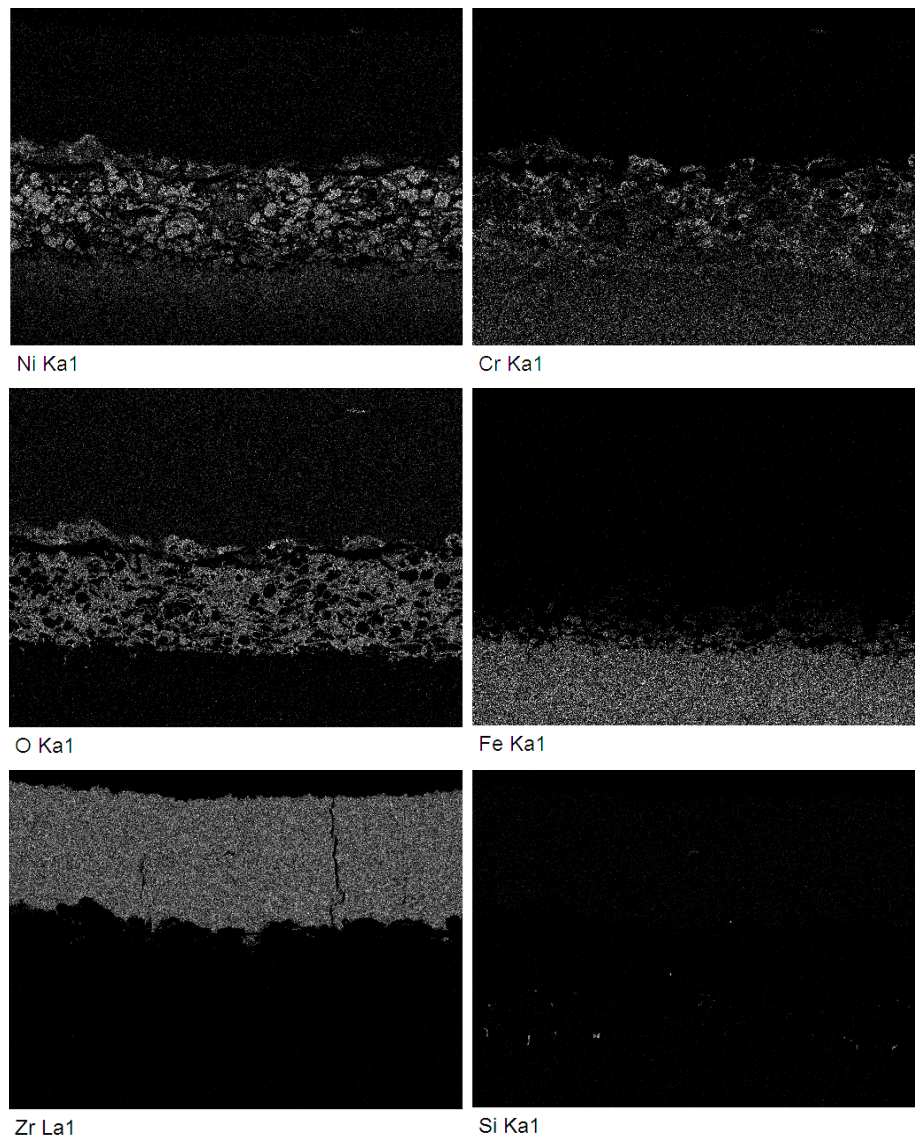


Figura 4.109. Mapping de la muestra 7 1200°C durante 100 horas

Se observa gran presencia de oxígeno en la capa de enganche, aunque se observan los huecos generados por las partículas de alúmina y por las fases metálicas Ni-Cr.

Existe difusión del Fe de sustrato, pero mucho menos que si no existiera la alúmina como material de refuerzo.

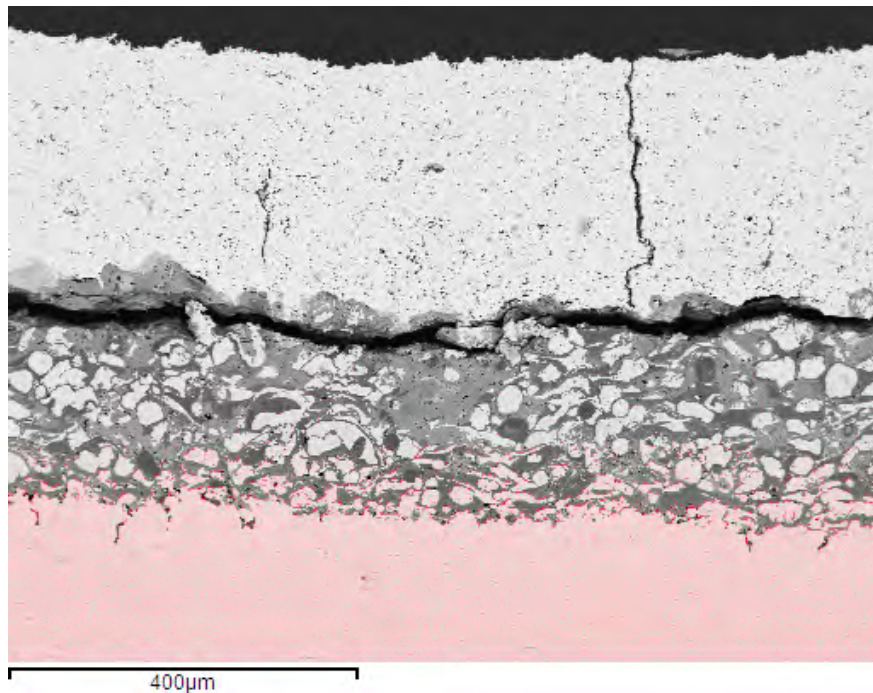


Figura 4.110. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 7 1200°C durante 100 horas

Se estima que la difusión del Fe es de aproximadamente 50 micras.

4.4.2.3.1.6. Muestra 8: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 10% de alúmina micrométrica y Al₂O₃ como capa cerámica

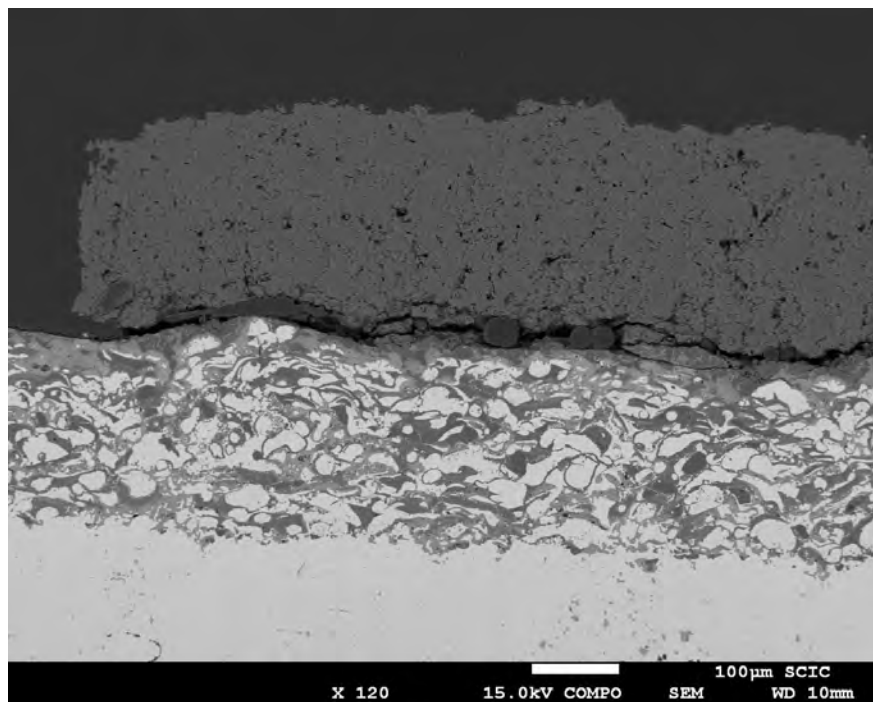
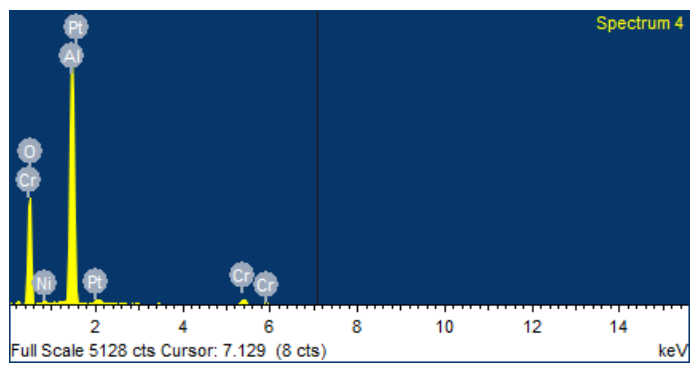
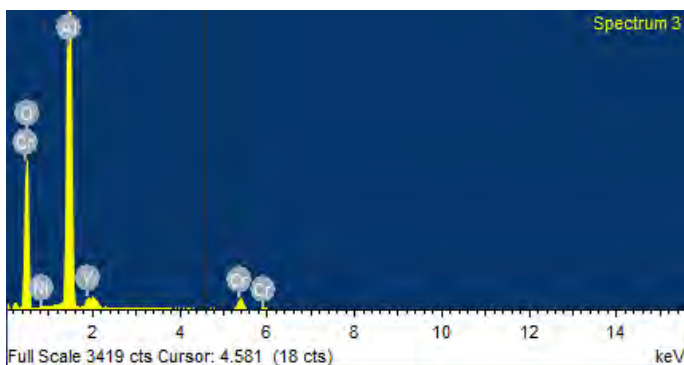
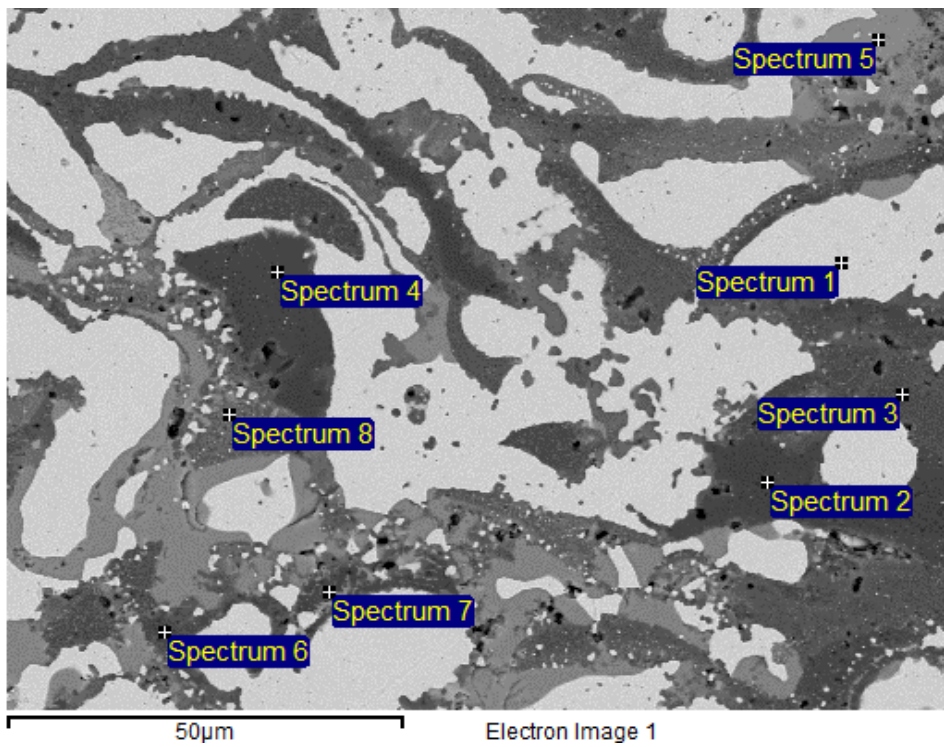
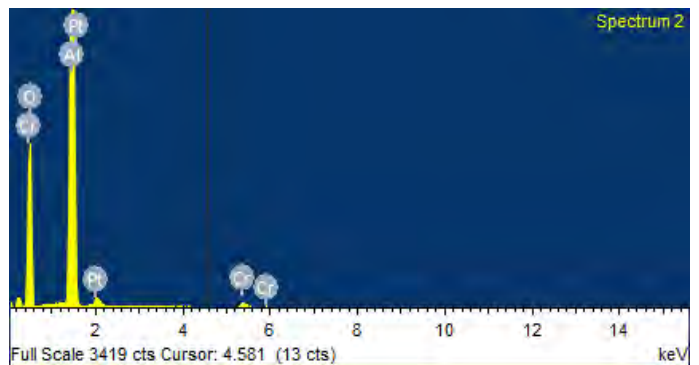
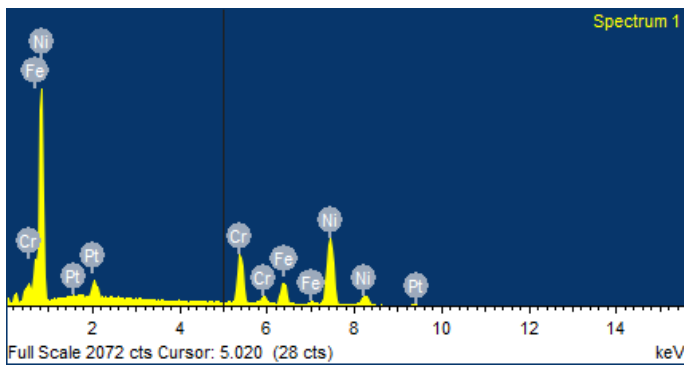


Figura 4.111. Imagen SEM de la muestra 8 a 1200°C durante 100 horas



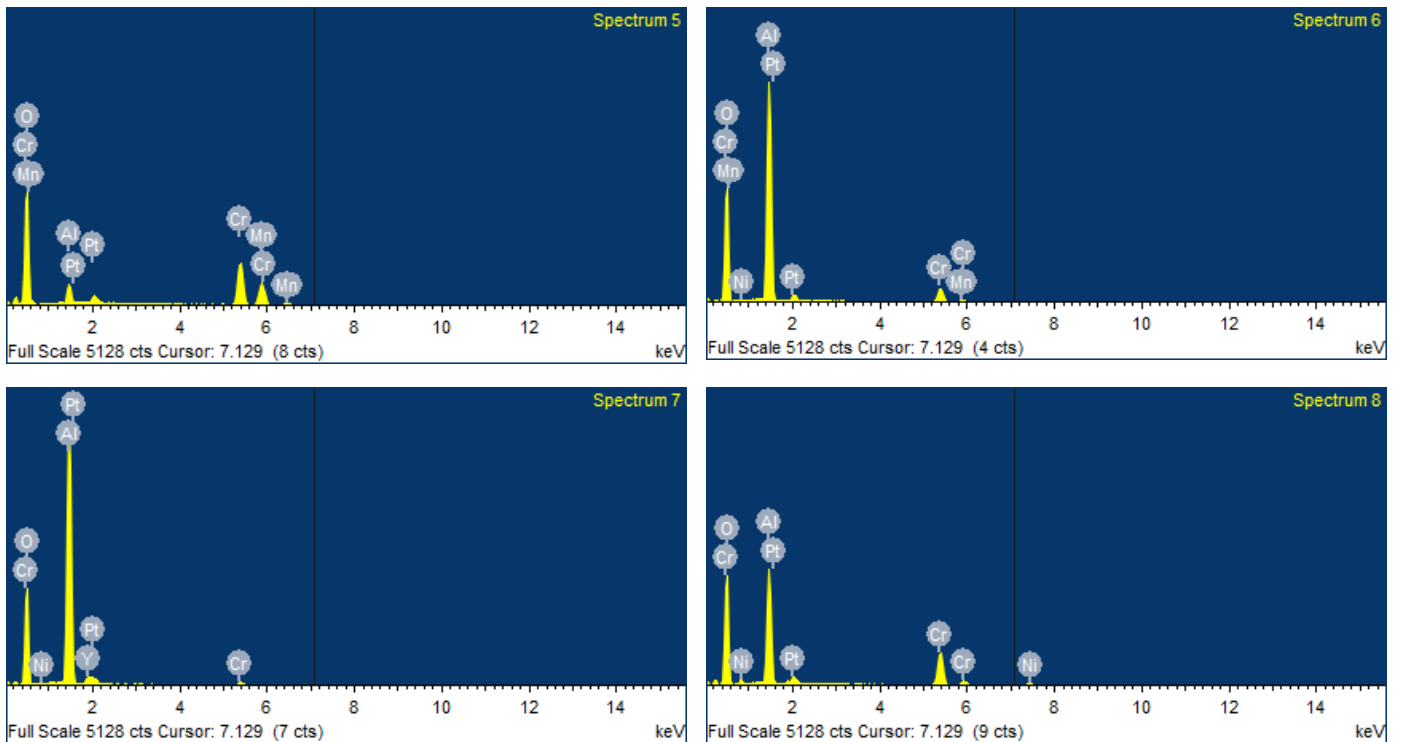
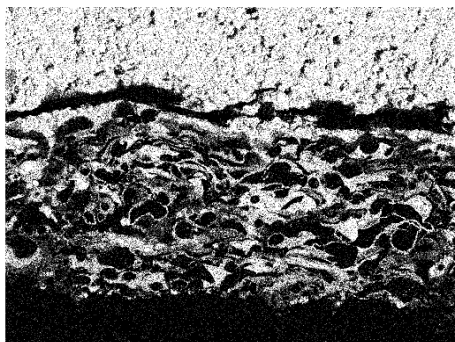
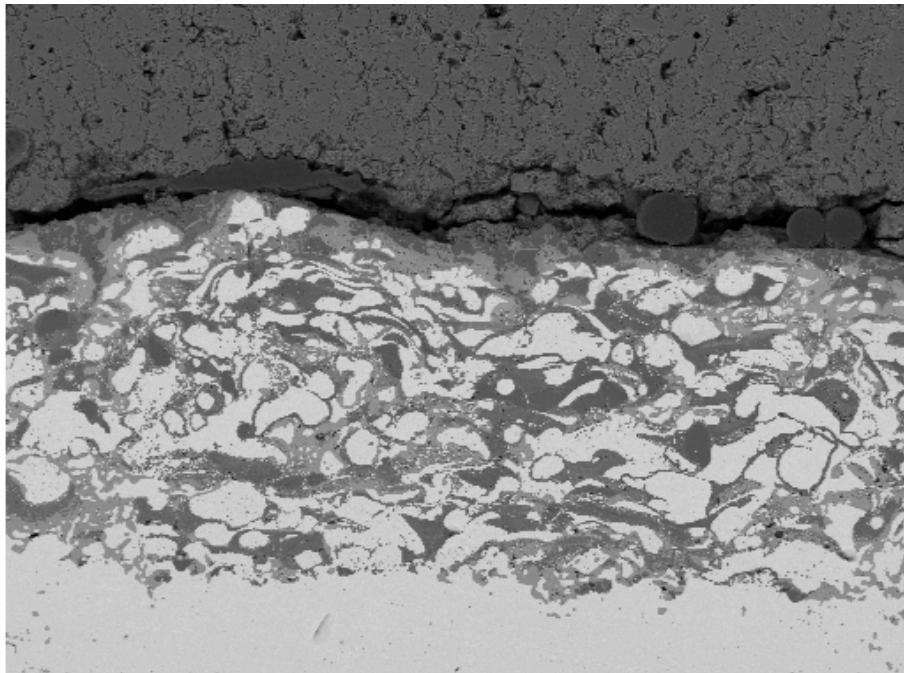


Figura 4.112. Espectro de las diferentes fases observadas en la interfase sustrato-capa de enganche de la muestra 8 1200°C durante 100 horas

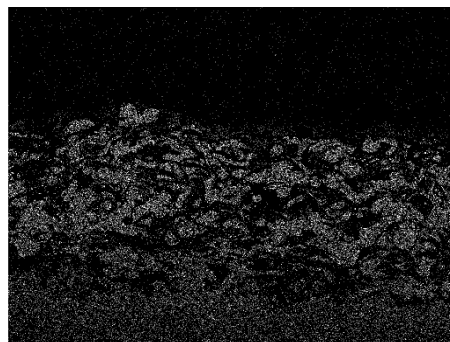
Se piensa que la capa cerámica se ha roto durante el proceso de corte. Se observan las mismas fases.

Se observa cierta oxidación del sustrato (presencia de partículas de óxidos de cromo aluminio).

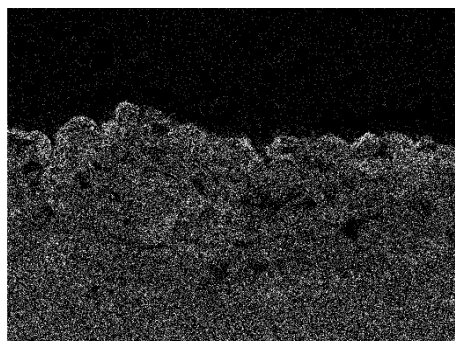
Mapping



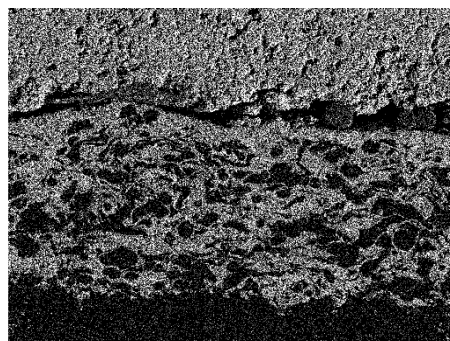
Al Ka1



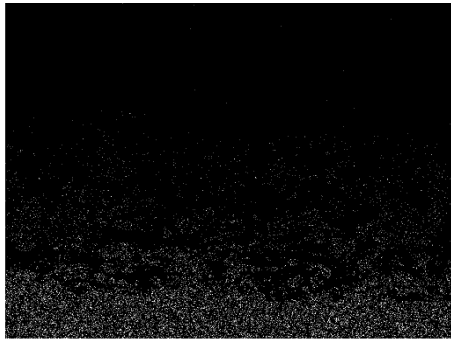
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1



Fe Ka1

Figura 4.113. Mapping de la muestra 8 1200°C durante 100 horas

En el mapping se pueden observar los huecos que deja el oxígeno (fases metálicas sin oxidar). La red visible de alúmina que recubre las fases metálicas redondeadas. Mayor presencia de óxidos mixtos y sobre todo de óxido de cromo.

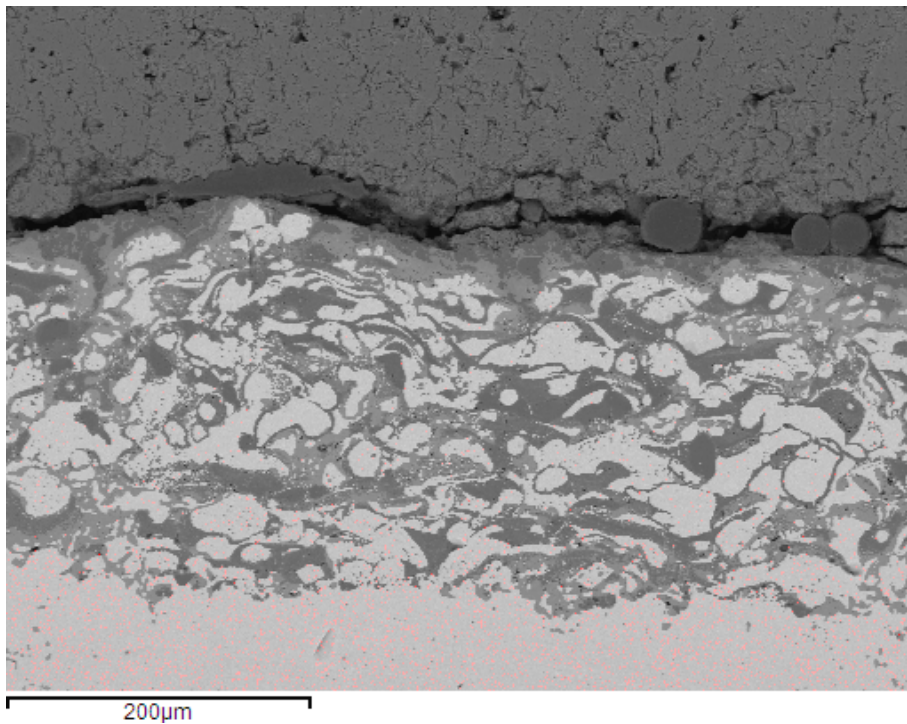
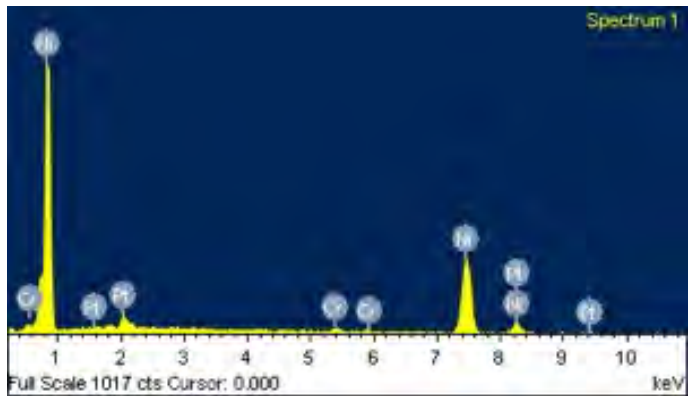
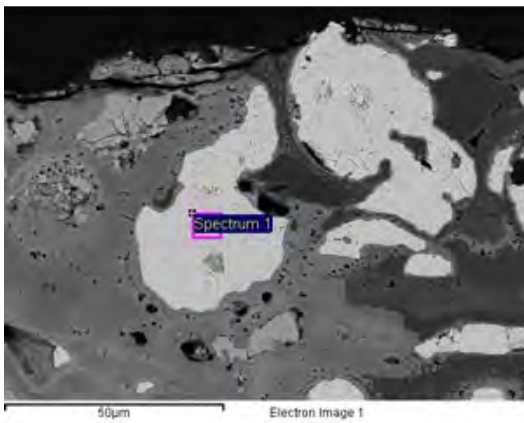
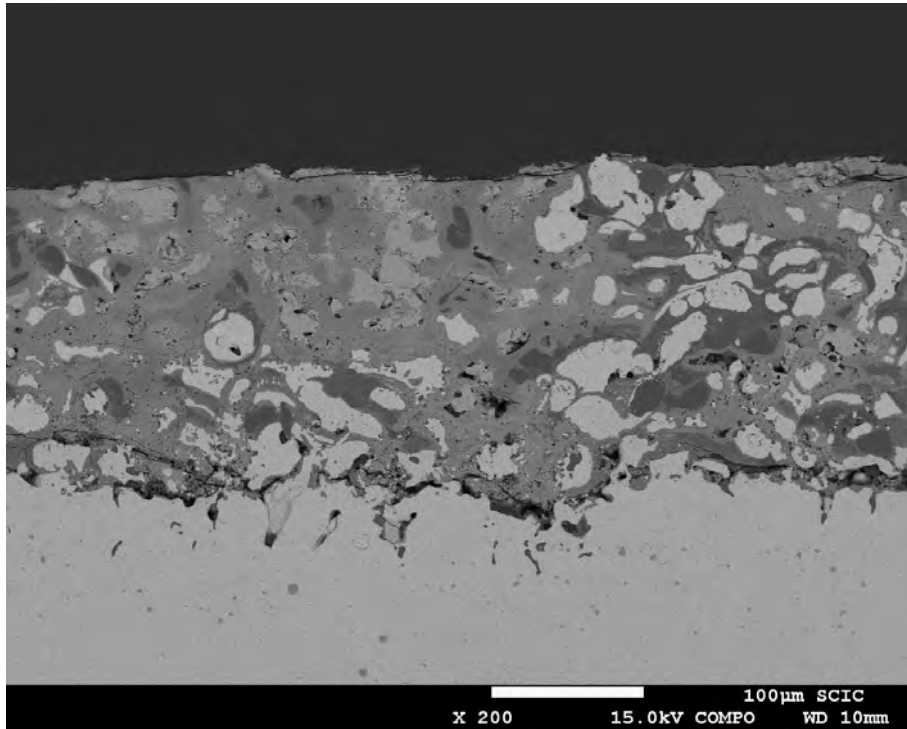
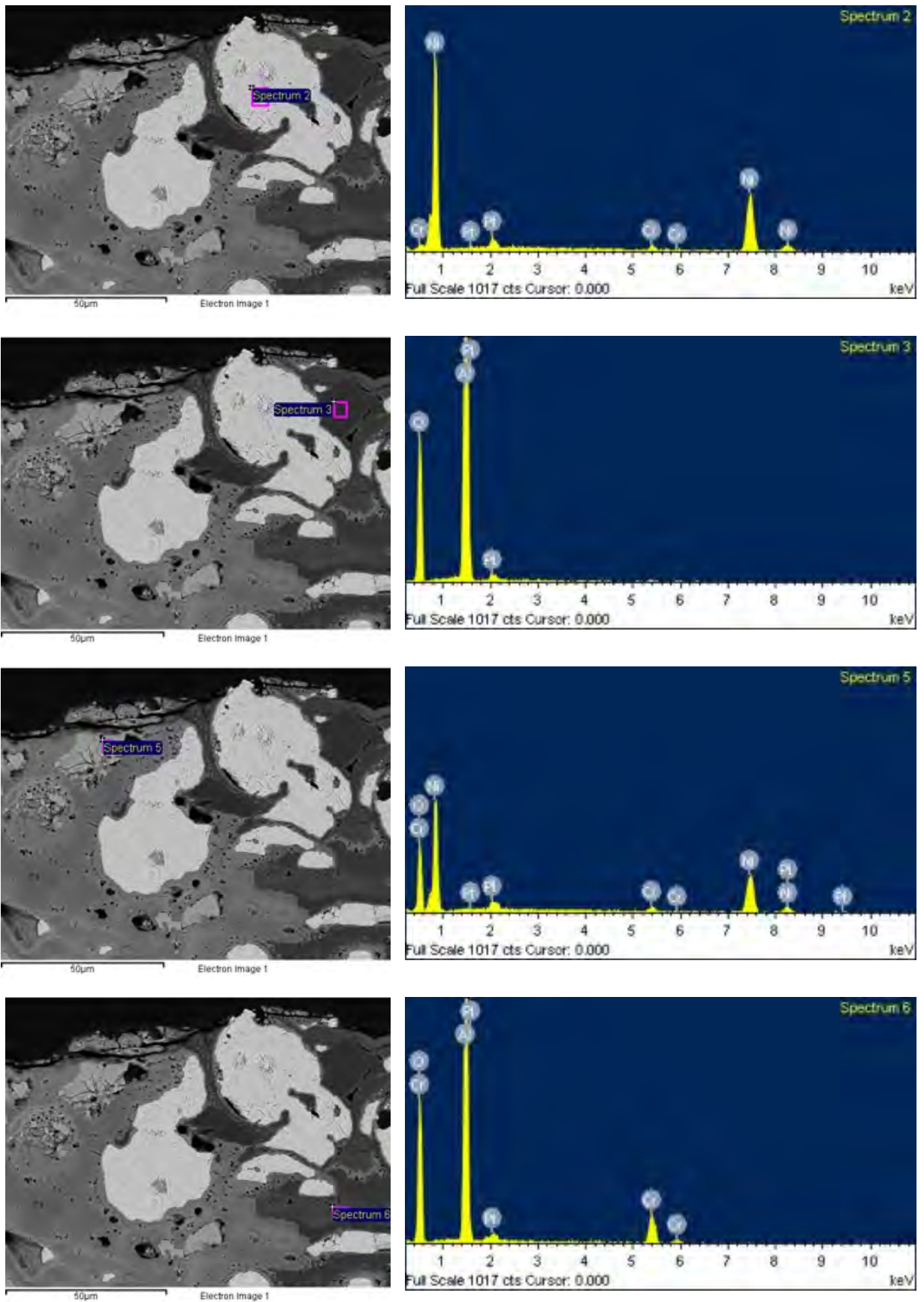


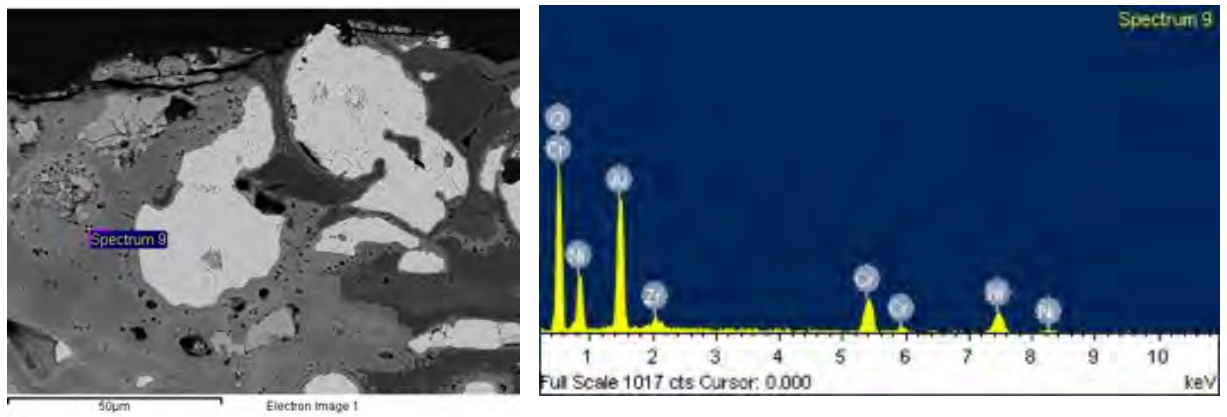
Figura 4.114 Mapping para observar la difusión de Fe muestra 8 1200°C durante 100 horas

Poca difusión del hierro (menor que con 5%) y aproximadamente de 50 micras.

4.4.2.3.1.7. Muestra 11: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina micrométrica y YSZ como capa cerámica



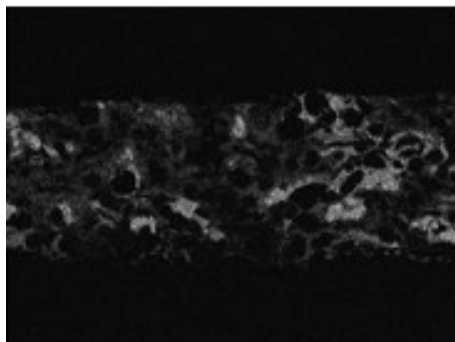
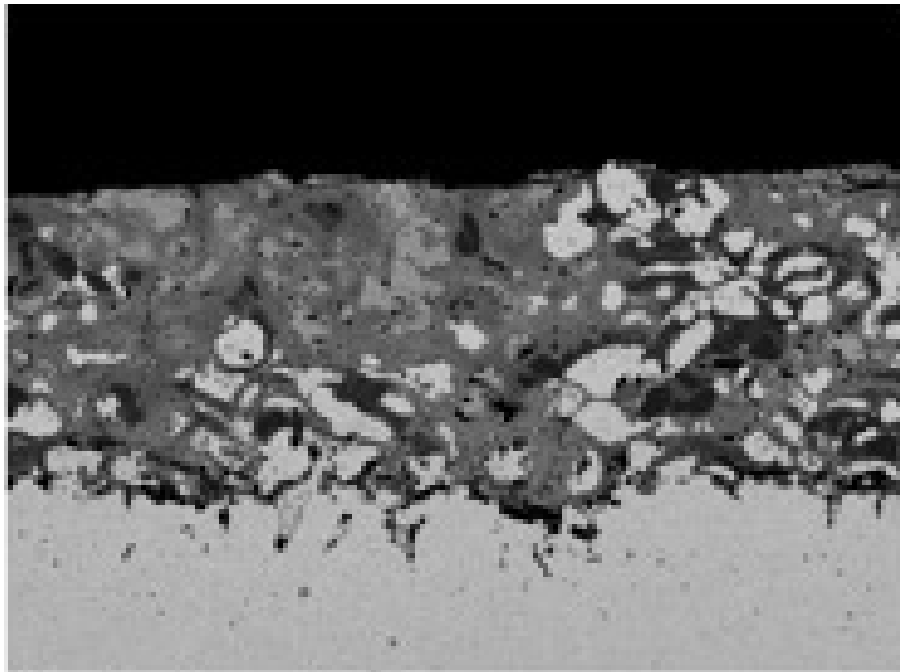




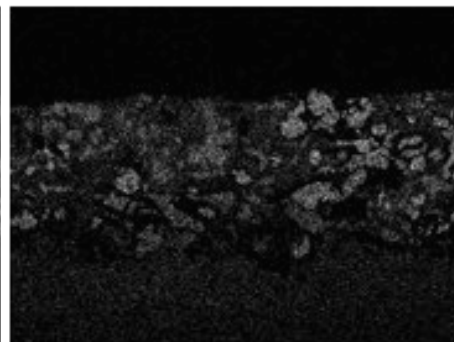
	O	Al	Cr	Ni
espectro 1	-	-	20,02	97,98
espectro 2	-	-	3,28	96,43
espectro 3	58,53	41,47	-	-
espectro 5	30,54	-	2,92	66,54
espectro 6	53,63	29,87	16,51	-
espectro 9	45,47	15,40	15,86	23,26

Figura 4.115. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 11 1200°C durante 100 horas

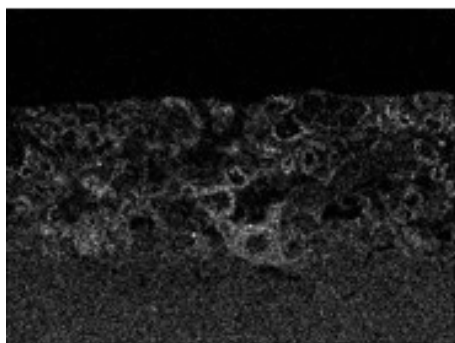
Mapping



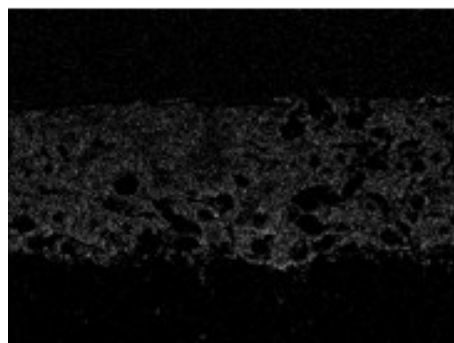
Al Ka1



Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1

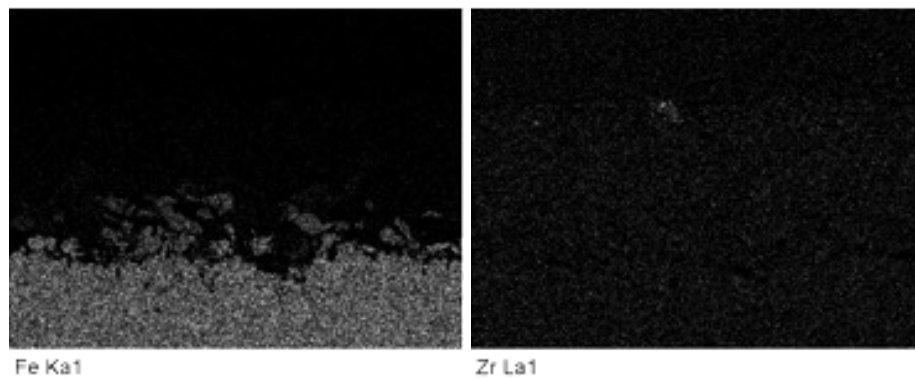


Figura 4.116. Mapping de la muestra 11 1000°C durante 100 horas

Desprendimiento de la capa cerámica de YSZ.

El óxido mixto mayoritariamente de cromo con presencia de níquel y aluminio se encuentra presente en toda la capa de enganche cerámica.

La mayor presencia de alúmina permite que el aluminio presente en la capa de enganche se emplee en recubrir partes metálicas. También ayuda el aluminio aportado.

Mayor difusión de Fe que la muestra 7 a través de la capa de enganche.

Se observa oxidación en el sustrato, con la presencia de óxido de silicio (puntos negros) y otros óxidos fundamentalmente de Cr (gris).

Estos datos hacen pensar que la capa cerámica se ha desprendido en el proceso térmico.

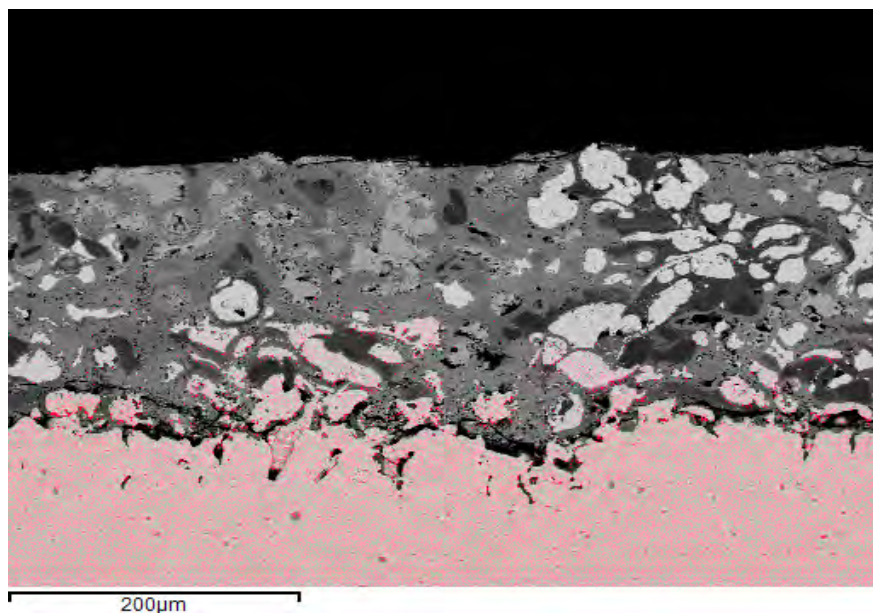


Figura 4.117. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 11 1200°C durante 100 horas

La difusión de Fe es aproximadamente de 70 micras.

4.4.2.3.1.8. Muestra 12 Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina micrométrica y Al_2O_3 como capa cerámica

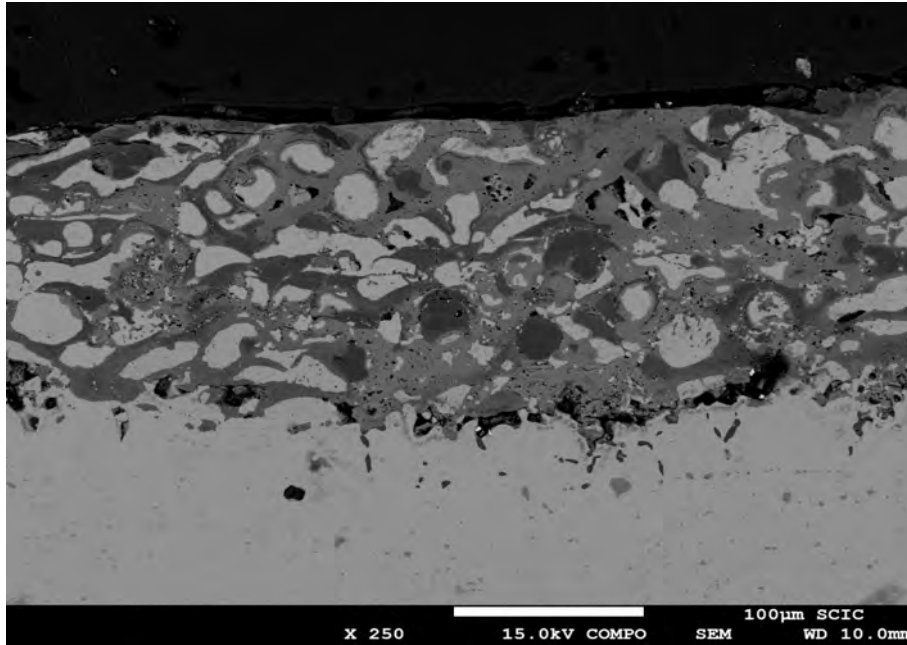
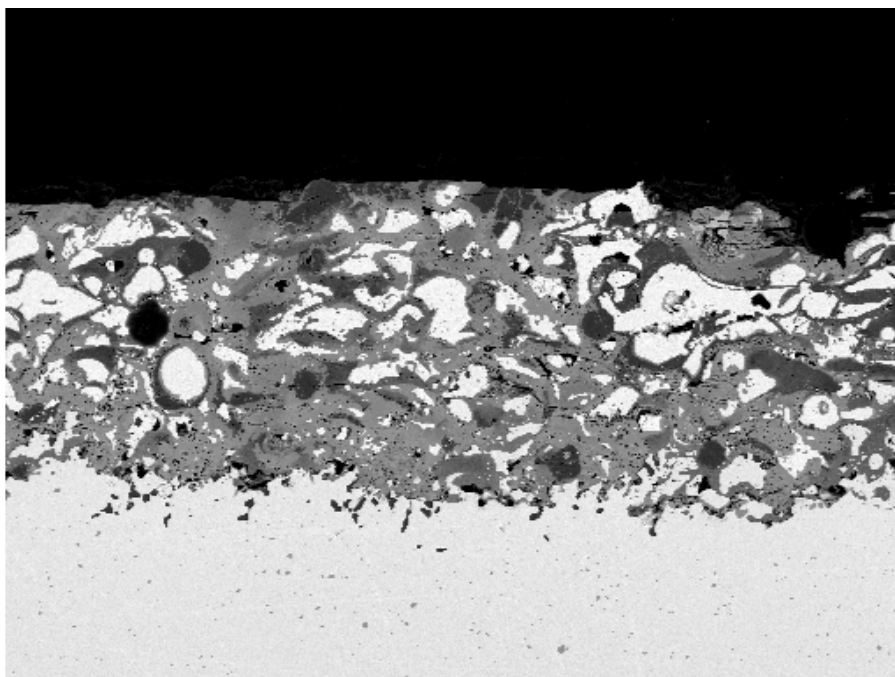


Figura 4.118. Imagen SEM de la muestra 12 1200°C durante 100 horas

Mapping



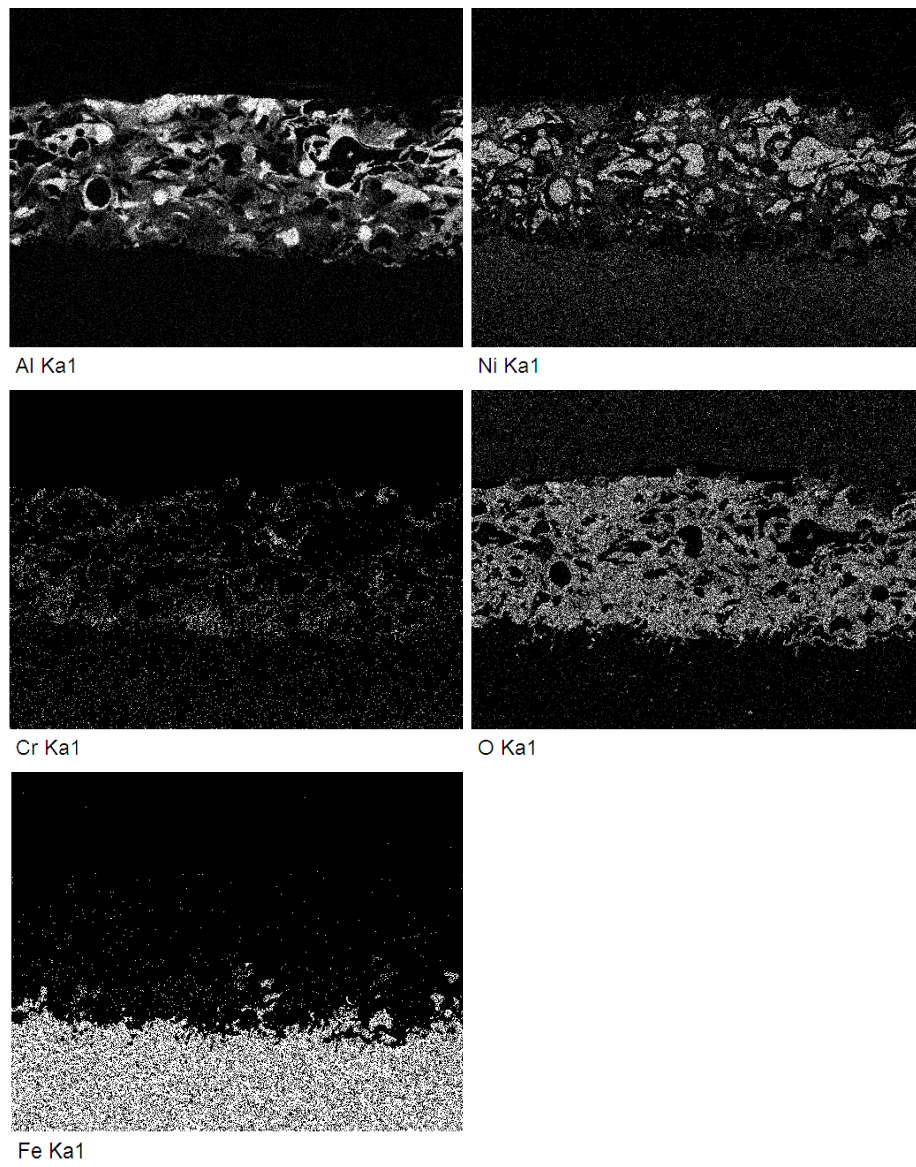


Figura 4.119. Mapping de la muestra 12 1200°C durante 100 horas

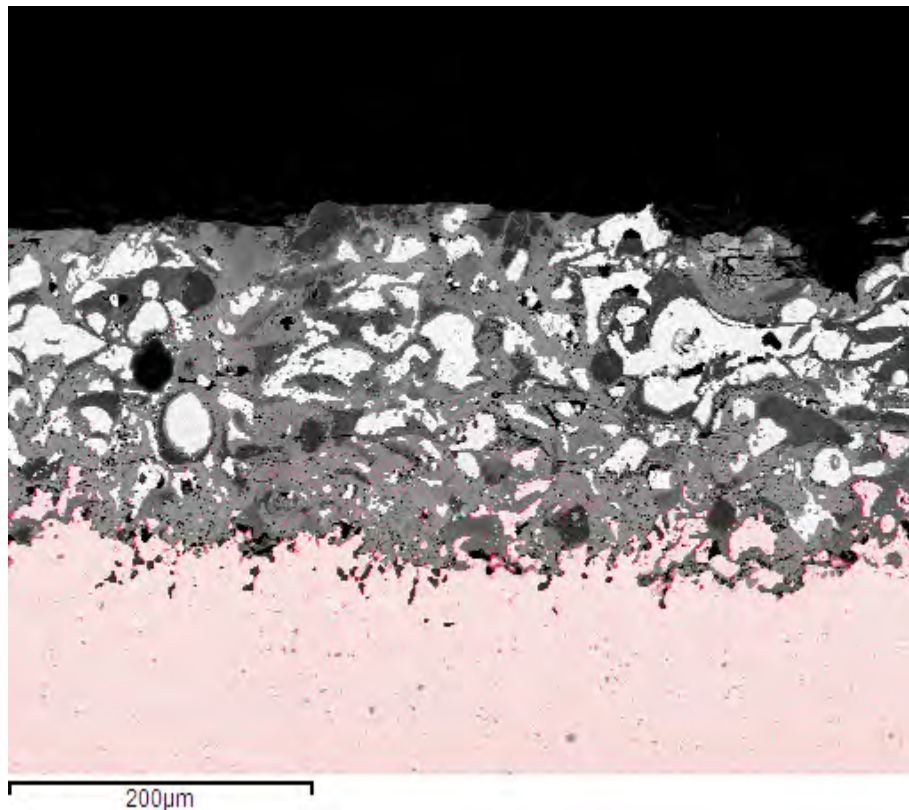


Figura 4.120. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 12 1200°C durante 100 horas

Desprendimiento de la capa cerámica, aunque se observan restos de alúmina.

Se observa una oxidación uniforme en la capa de enganche. Aunque el aluminio migra hacia la capa cerámica para formar alúmina. Se observan partículas de microalúmina de refuerzo bien definidas.

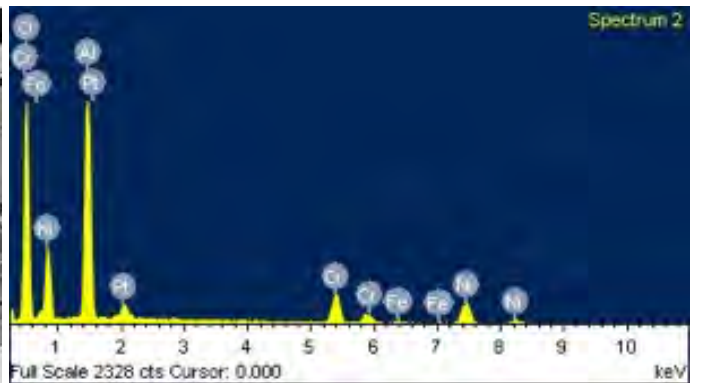
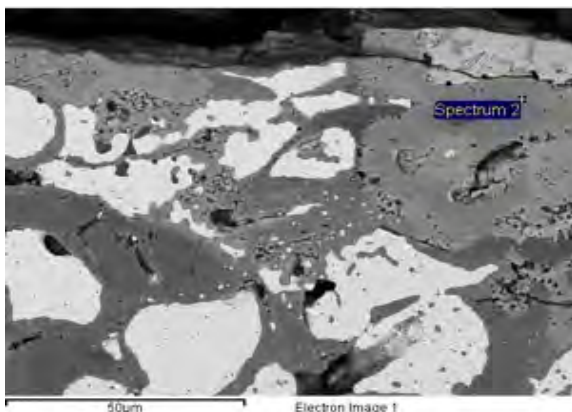
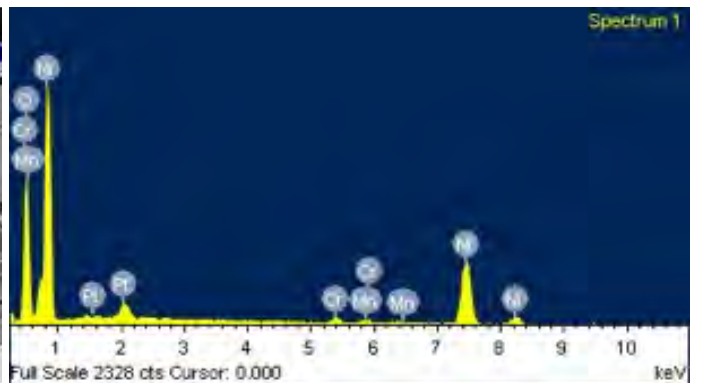
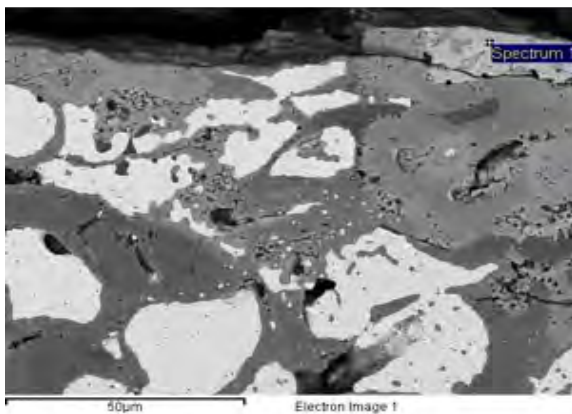
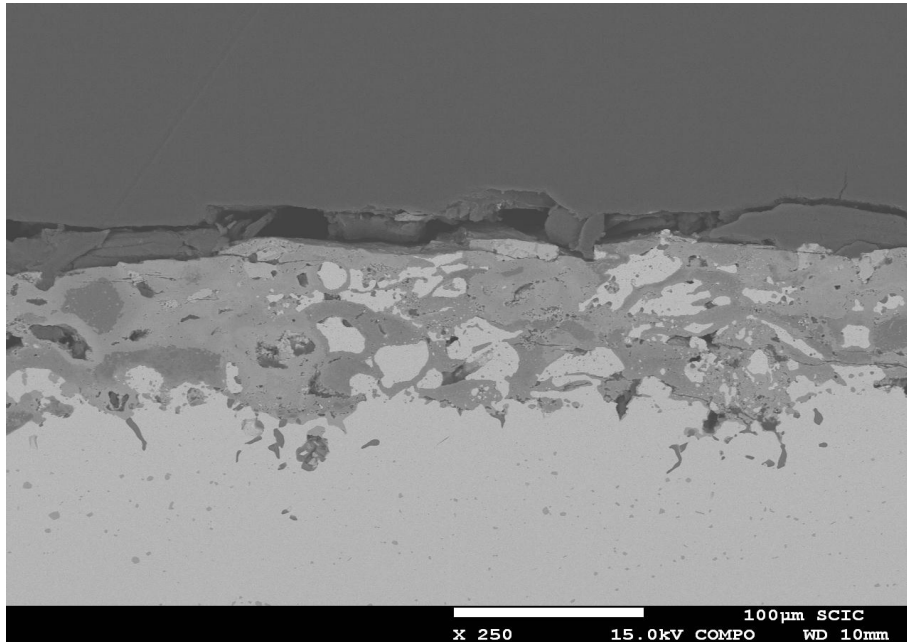
Además del aluminio se produce también una difusión significativa del cromo para formar óxidos mixtos de cromo con pequeños porcentajes de Al y Ni, y Fe si existiera difusión de este. La mayor presencia de esta fase con respecto a la muestra 8 y 4 hace pensar que la capa cerámica se ha desprendido durante el proceso térmico.

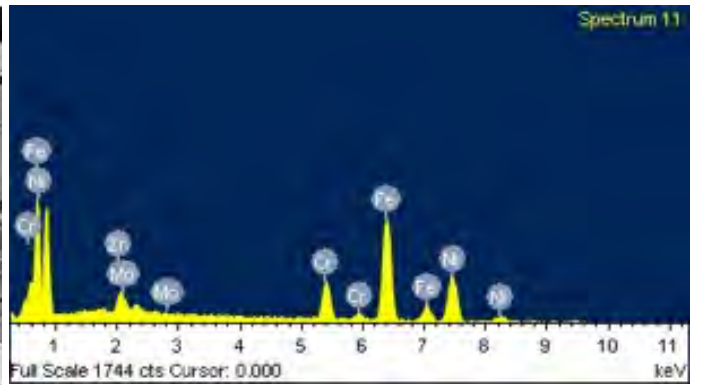
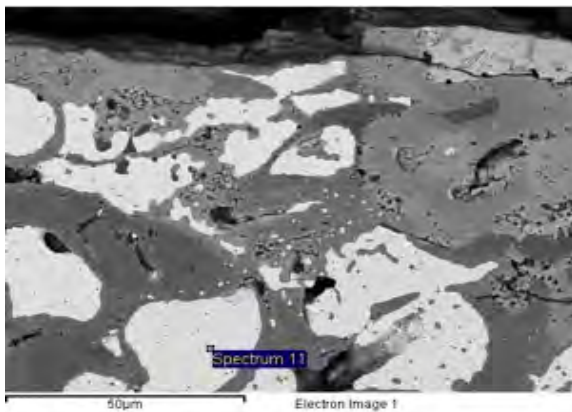
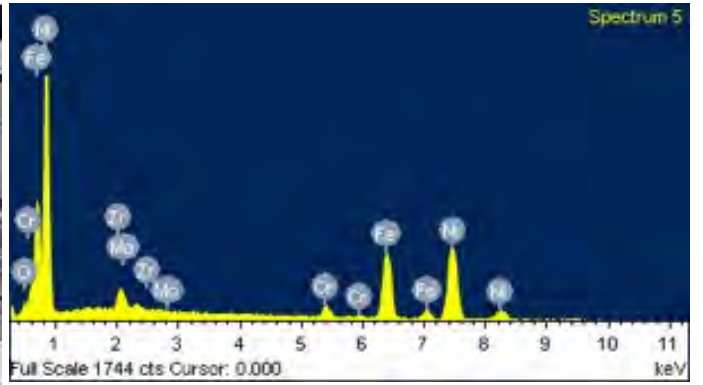
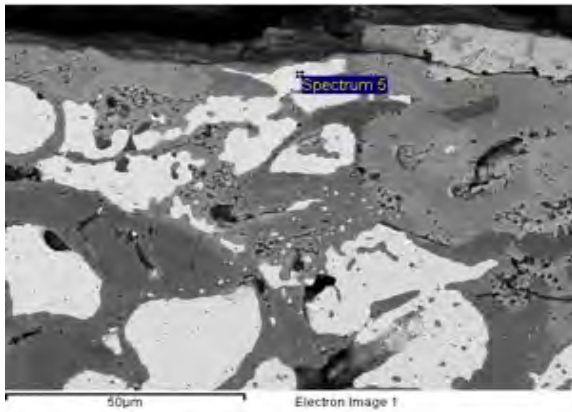
Existe oxidación en el sustrato, ya que se observa las pequeñas partículas negras de óxido de silicio en la interfase sustrato-capla de enganche. También aparecen óxidos de cromo y aluminio.

La difusión del Fe es de aproximadamente 90 micras.

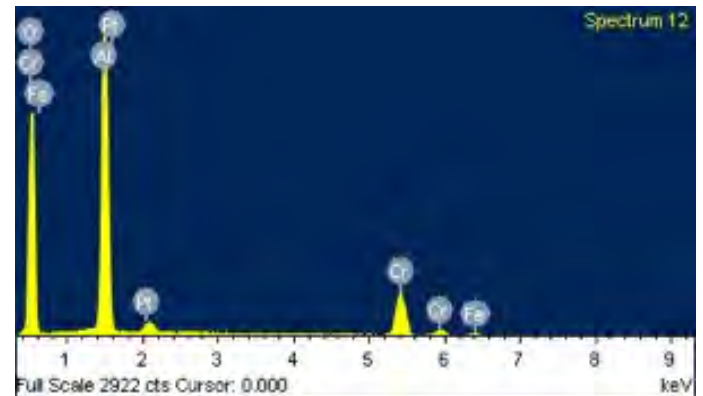
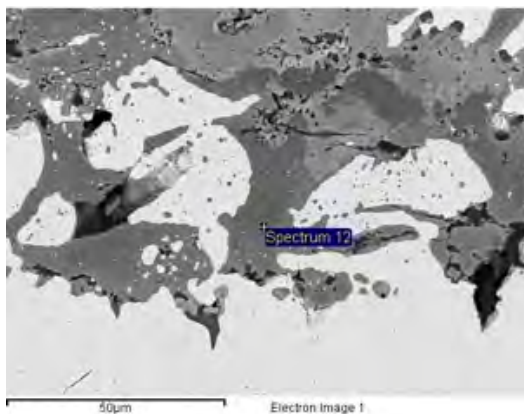
4.4.2.3.2. Alúmina nanométrica como material de refuerzo

4.4.2.3.2.1. Muestra 13: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% alúmina nanométrica y YSZ como capa cerámica





	O	Al	Cr	Mn	Ni	Fe	Mo
espectro 1	36,14	-	1,86	1,23	60,78	-	-
espectro 2	50,09	18,83	10,38	-	19,79	0,96	-
espectro 5	3,00	-	3,31	-	60,49	30,17	1,42
espectro 11	-	-	11,03	-	37,00	50,07	1,89



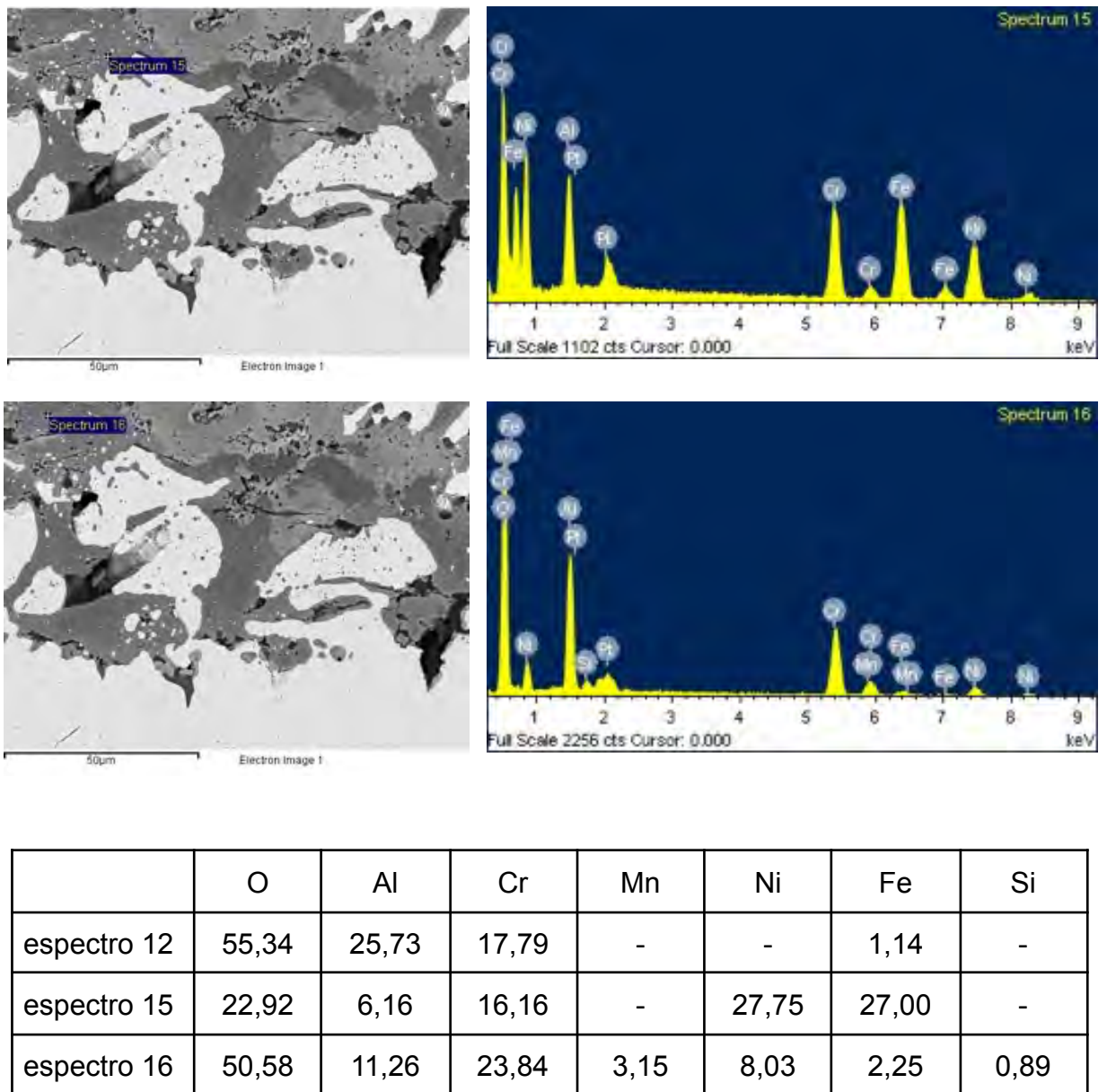
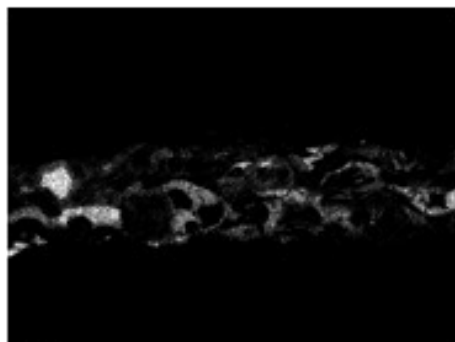
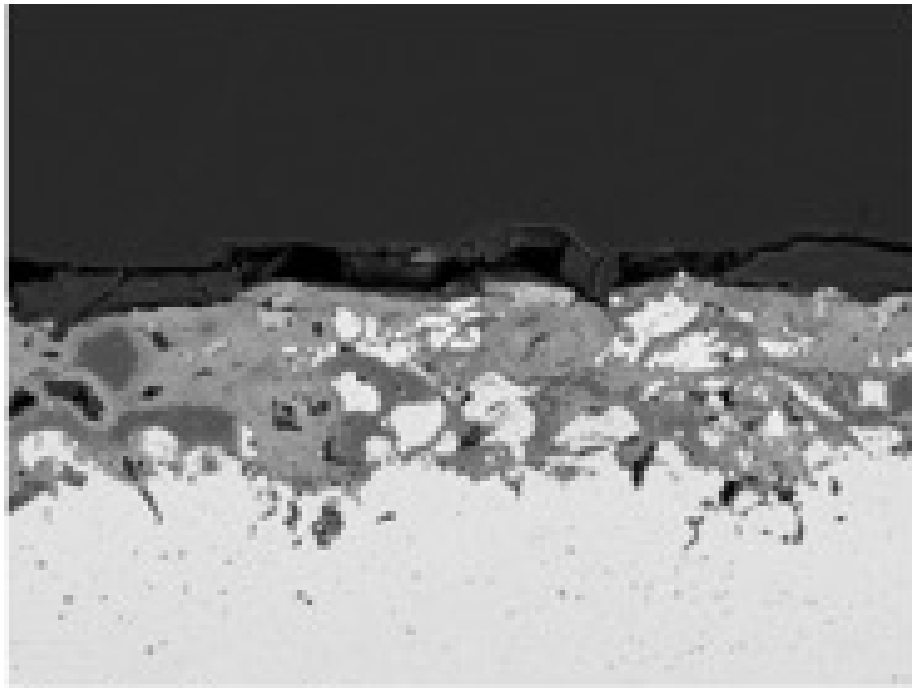
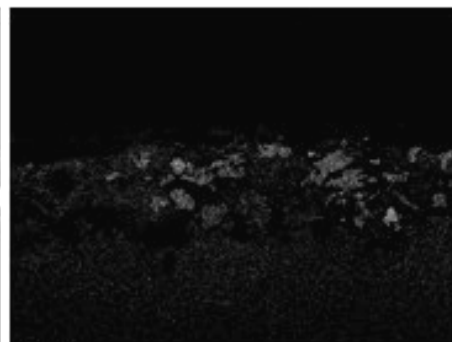


Figura 4.121. Micrografía SEM con análisis EDS de la muestra 13 1200°C durante 100 horas

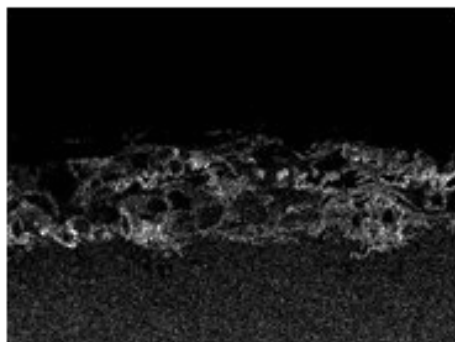
Mapping



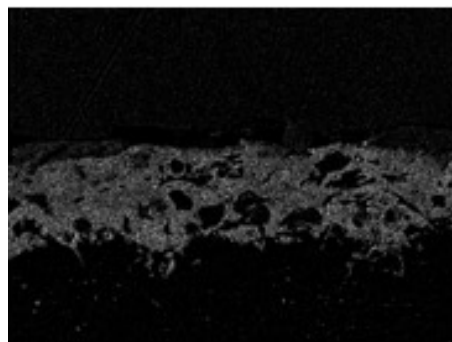
Al Ka1



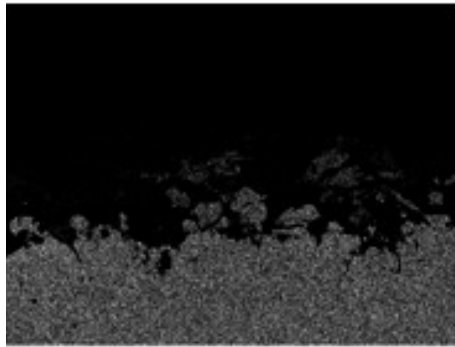
Ni Ka1



Cr Ka1



O Ka1



Fe Ka1

Figura 4.122. Mapping de la muestra 13 1200°C durante 100 horas

Gran oxidación de la capa de enganche. Pocas zonas redondeadas pertenecientes a las fases metálicas. Oxidación que también ha sufrido el sustrato.

Hace pensar que ha existido un desprendimiento de la capa cerámica durante el proceso térmico. Los materiales nanoestructurados generan microgrietas que pueden desencadenar en rotura del material.

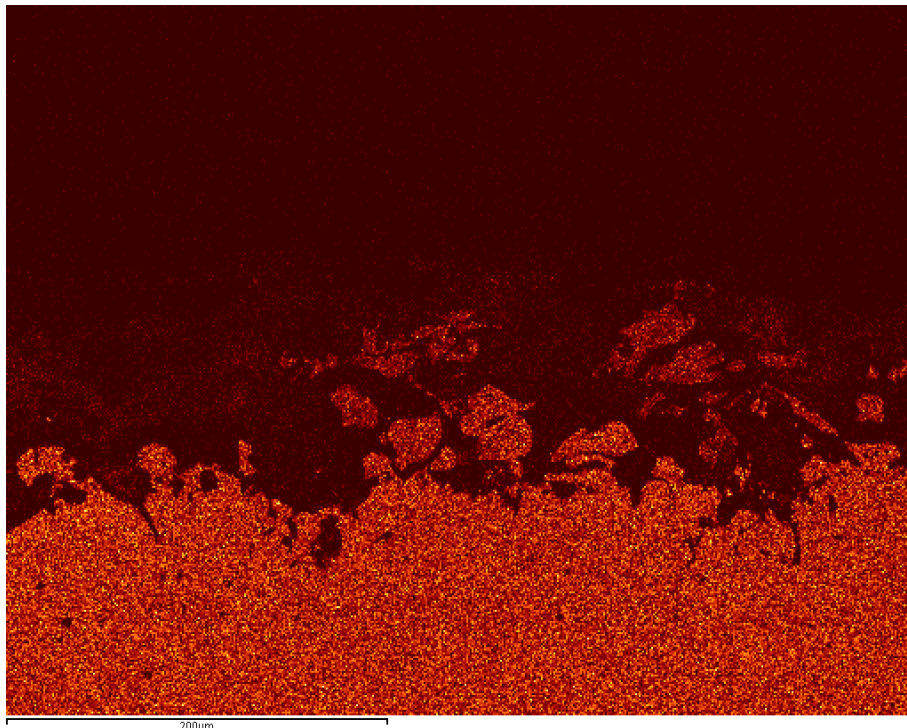
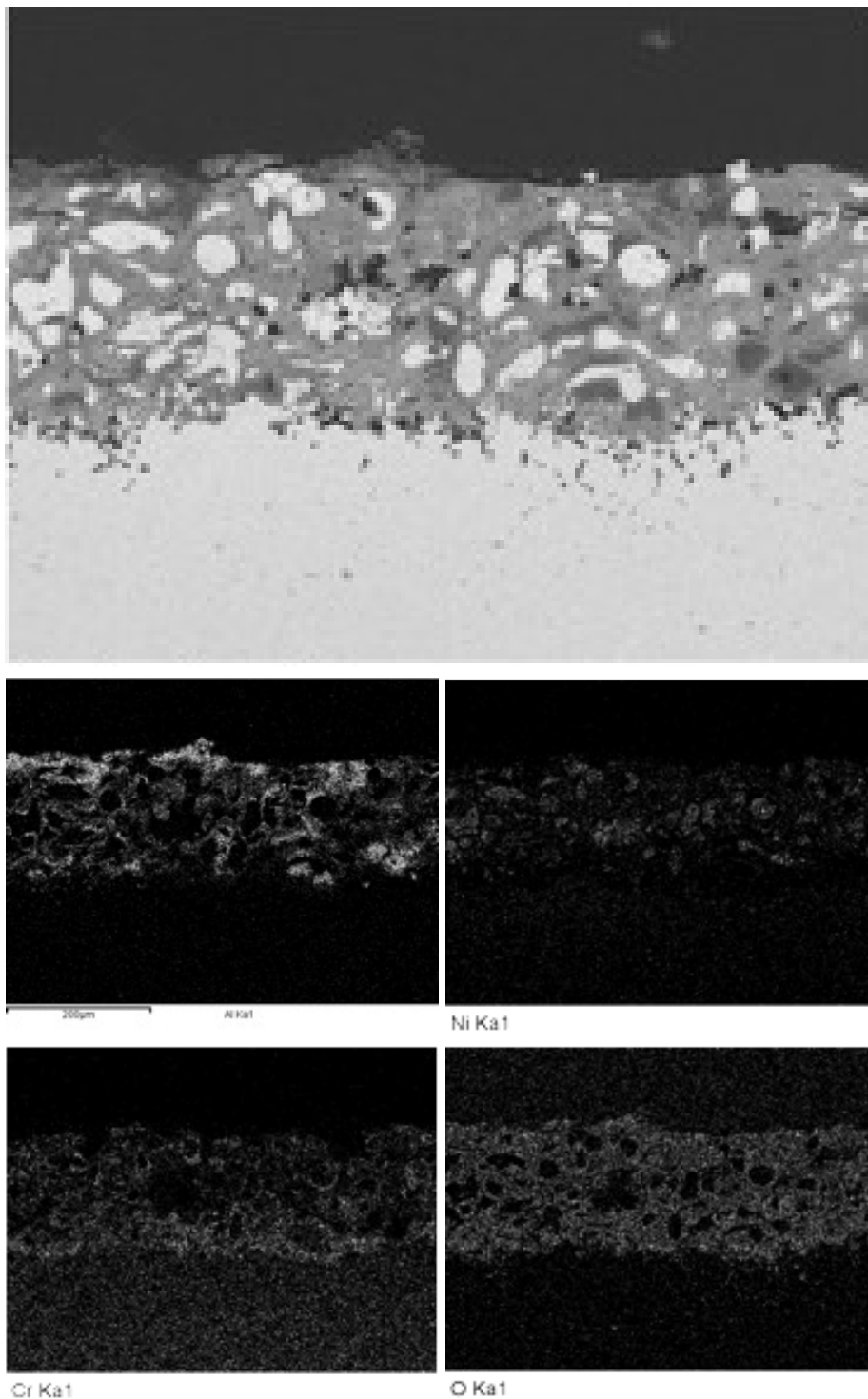


Figura 4.123. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 13 1200°C durante 100 horas

La difusión del hierro a través de la capa de enganche ha sido muy importante. Aproximadamente 150 micras.

4.4.2.3.2.2. Muestra 14: Aleación NiCrAlY como capa de enganche con 20% de alúmina nanométrica y Al₂O₃ como capa cerámica

Mapping



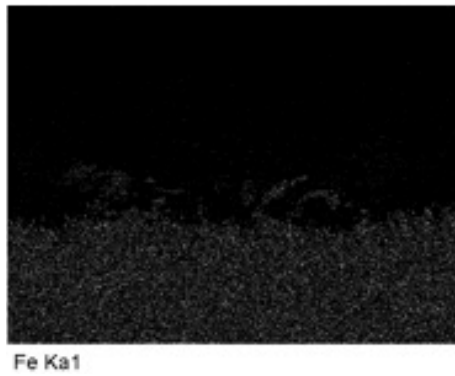


Figura 4.124. Mapping de la muestra 14 1200°C durante 100 horas

Se observa el desprendimiento de la capa cerámica. Mayor cantidad de fases redondeadas de metales Ni-Cr. Bien definida por la red de alúmina y por los huecos del oxígeno.

Se observa oxidación del sustrato por la presencia de óxido de silicio y óxido de cromo y aluminio en la interfase sustrato-capa de enganche.

Menor difusión de Fe que la muestra anterior (capa cerámica de YSZ).

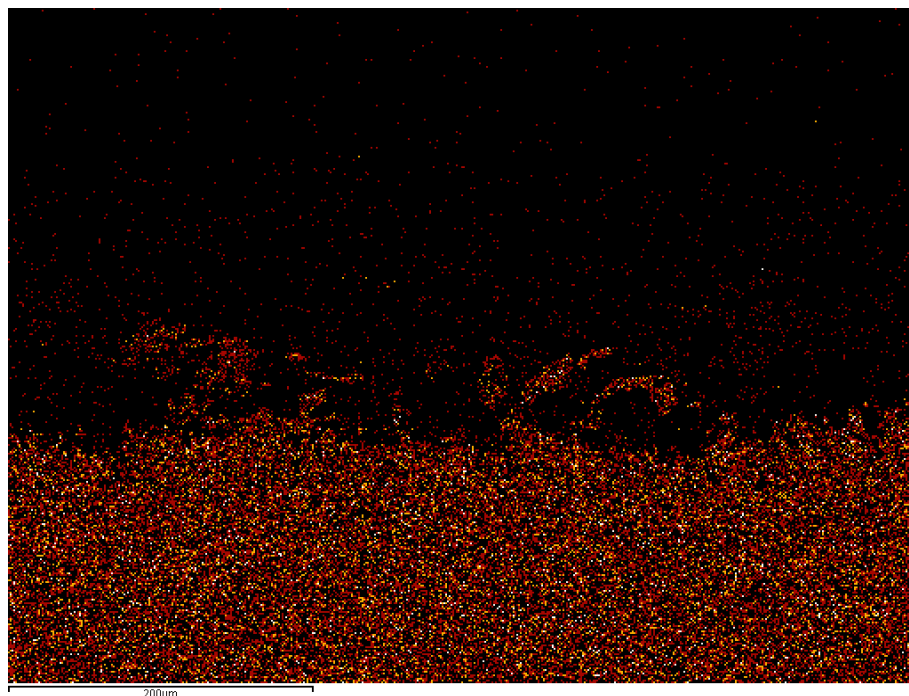


Figura 4.125. Mapping para observar la difusión de Fe muestra 14 1200°C durante 100 horas

4.4.2.3.3. Comparación de resultados

Tabla 4.38. Datos de difusión de Fe con alúmina micrométrica como material de refuerzo a 1200°C durante 100 horas

Muestra	Recubrimiento	Difusión de Fe (micras)
Muestra 1	NiCrAlY 0% + YSZ	80
Muestra 2	NiCrAlY 0% + Al ₂ O ₃	150
Muestra 3	NiCrAlY 5%Al ₂ O ₃ micrométrica +YSZ	160
Muestra 4	NiCrAlY 5%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	-
Muestra 7	NiCrAlY 10%Al ₂ O ₃ micrométrica + YSZ	50
Muestra 8	NiCrAlY 10%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	50
Muestra 11	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica +YSZ	70
Muestra 12	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	90

Tabla 4.39. Datos de difusión de Fe con alúmina nanométrica como material de refuerzo a 1200°C durante 100 horas

Muestra	Recubrimiento	Difusión de Fe (micras)
Muestra 1	NiCrAlY 0% + YSZ	80
Muestra 2	NiCrAlY 0% + Al ₂ O ₃	150
Muestra 13	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica +YSZ	150
Muestra 14	NiCrAlY 20%Al ₂ O ₃ micrométrica + Al ₂ O ₃	60

Se observa la misma tendencia que en los ensayos a 1000°C:

- Reducción de la oxidación con la adición de alúmina en la capa de enganche.
- Mejores datos de oxidación con la capa cerámica de YSZ.

- Pérdida de la capa cerámica de Al_2O_3 por diferencias en el coeficiente de expansión.
- Mejores datos de oxidación a bajos porcentajes de alúmina nanométrica.
- La utilización de lumina nanométrica a porcentajes entre 10 y 20% genera desprendimiento por rotura de la capa por crecimiento de microgrietas.

Por otra parte, las muestras con material nanométrico fueron las que sufrieron mayor la pérdida de la capa cerámica a esta temperatura, por lo que no se han incluido más imágenes de SEM.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN

De los objetivos marcados se puede concluir:

- Se puede utilizar la técnica de proyección térmica por oxifuel para proyectar la capa de enganche en las TBC's, ya que la adherencia al sustrato ha sido excelente. Esto permite abaratar costes del proceso, ya que esta tecnología es más barata que la proyección por plasma utilizada.
- La utilización de alúmina como capa cerámica no mejora la comúnmente utilizada YSZ. Ya que esta capa se desprende con facilidad de la capa de enganche por las tensiones generadas por los diferentes coeficientes de expansión térmica). Se aprecia que a mayor porcentaje de alúmina micrométrica, la capa cerámica no se desprende, debido a que el material de refuerzo contrarresta las tensiones derivadas de la dilatación.
- La adición de alúmina en la capa de enganche mejora la resistencia a la oxidación del sistema TBC's a alta temperatura tanto a 1000°C como a 1200°C durante 100 horas de exposición térmica.
- Con el aumento del material cerámico de refuerzo en la capa de enganche empeora la conductividad térmica del sistema, de igual manera para las dos capas cerámicas estudiadas. Aunque la conductividad es mayor cuando se utiliza alúmina nanométrica frente a la micrométrica a igualdad de porcentaje de adición.
- La adición de la alúmina nanométrica en la capa de enganche en porcentaje superior al 10% empeora el sistema, ya que la adherencia de la capa cerámica disminuye por la generación de fisuras que terminan desprendiendo la capa cerámica.
- Con un porcentaje por debajo de 10% la alúmina nanométrica en la capa de enganche, la oxidación es casi comparable a mayores porcentajes de alúmina micrométrica, en lo referido a la difusión de hierro del sustrato a través de la capa de enganche.

Propuestas de investigación:

La investigación puede transcurrir en la obtención de un porcentaje óptimo de alúmina micrométrica capaz de contrarrestar las tensiones generadas por los diferentes coeficientes de expansión térmica entre la capa de enganche y la capa cerámica de alúmina. Y que este porcentaje no penalice en exceso la conductividad térmica, si esta propiedad es muy crítica para la utilización del sistema en proceso. El menor coste de la alúmina frente al del óxido de circonio estabilizado con itria hace interesante este estudio para abaratar costes.

También se puede estudiar la obtención de un óptimo en la adición de alúmina nanométrica en la capa de enganche para que la capa cerámica no se desprenda.

El buen funcionamiento de esta alúmina frente a la oxidación proporciona unos datos de conductividad térmica más bajos por el menor aporte requerido.

CAPÍTULO 6: REFERENCIAS

- Abelló Linde, S.A. (s. f.). *Proyección Térmica de superficies Gases Técnicos para mejorar la Productividad y la Calidad*.
- Agüero, A. (2007). Surface engineering and environmental issues. *Revista de Metalurgia*, 43(1), 63-75. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i1.53>
- Ahmad, B., & Fox, P. (1999). STEM Analysis of the Transient Oxidation of a Ni-20Cr Alloy at High Temperature. *Oxidation of Metals*, 52(1/2), 113-138. <https://doi.org/10.1023/A:1018827108376>
- ASM International (Ed.). (1990). *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* (10th edition). ASM International.
- Bachorczyk Nagy, R., & Fordham, R. J. (2005). Long-Term, Cyclic Oxidation Behaviour of Alumina- and Chromia-Forming Alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 237-240, 1107-1114. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.237-240.1107>
- Badini, C., & Laurella, F. (2001). Oxidation of FeCrAl alloy: Influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism. *Surface and Coatings Technology*, 135(2-3), 291-298. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00989-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00989-0)
- Badrour, L., Moya, E. G., Bernardini, J., & Moya, F. (1986). Bulk diffusion of ¹¹⁰Ag tracer in Al₂O₃. *Scripta Metallurgica*, 20(9), 1217-1222. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90034-7](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90034-7)
- Bayer Corporation. (2000). Operator ' s Manual. Vacuum, 1–18.
- Bellés Segarra, J., Habib, K. A., & Vila Pastor, C. (2016). *Desarrollo y optimización de recubrimientos de aleación MCrAlY con dispersión de cargas cerámicas obtenidos por proyección térmica sostenible para aplicaciones de resistencia a oxidación a altas temperaturas*. Tesis doctoral - Universitat Jaume I. Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals. Departament d'Enginyeria de Sistemes Industrials i Disseny, 2016.
- Berthod, P. (2005). Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy. *Oxidation of Metals*, 64(3-4), 235-252. <https://doi.org/10.1007/s11085-005-6562-8>
- Bettrige, D. F. (1991). SURFACE ENGINEERING IN THE AERO ENGINE INDUSTRY: PAST, PRESENT AND FUTURE. En *Surface engineering and heat treatment* (Morton, P.H., pp. 43-79). Institute of Metals. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:25036789
- Birks, N., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (2006). *Introduction to the high temperature oxidation of metals*. Cambridge university press.

- Boone, D. H. (1986). Physical vapour deposition processes. *Materials Science and Technology*, 2(3), 220-224. <https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.3.220>
- Bose, S. (2018). *High Temperature Coatings* (Second Edition). Elsevier/ Butterworth-Heinemann, an imprint of Elsevier.
- British Coatings Federation, (2009). Bringing the World to Life. Sustainable Development Policy. Public Report. Obtenido de http://www.coatings.org.uk/Sustainability_Policy.aspx.
- Bunshah, R. F. (2001). *Handbook of hard coatings: Deposition technologies, properties and applications*. Noyes Publications; William Andrew Pub. http://www.123library.org/book_details/?id=49255
- Bunshah, R., & Weissmantel, C. (2000). *Handbook of hard coatings*. William Andrew Publishing, Norwich, NY (US). <https://www.osti.gov/biblio/20050627-handbook-hard-coatings>
- Bürgel, R. (1986). Coating service experience with industrial gas turbines. *Materials Science and Technology*, 2(3), 302-308. <https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.3.302>
- Cervera González, I. (2011). *Desarrollo y optimización de recubrimientos de superaleaciones con adición de cargas cerámicas y elementos reactivos obtenidos por proyección térmica para aplicaciones de resistencia a oxidación a alta temperatura y desgaste*. Universitat Jaume I, [Departament d'Enginyeria de Sistemes Industrials i Disseny].
- Choi, H., Yoon, B., Kim, H., & Lee, C. (2002). Isothermal oxidation of air plasma spray NiCrAlY bond coatings. *Surface and Coatings Technology*, 150(2-3), 297-308. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01557-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01557-2)
- Clarke, D. R., Oechsner, M., & Padture, N. P. (2012). Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*, 37(10), 891-898. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232>
- Claussen, N., Ruhle, M., & Heuer, A. H. (1983). *Science and technology of zirconia II*. American Ceramic Society, Inc.
- Clyne, T. W., & Withers, P. J. (1993). *An Introduction to Metal Matrix Composites* (1.^a ed.). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511623080>
- Coker, E. N. (2013). *The oxidation of aluminum at high temperature studied by Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry*. (Report N.º SAND2013-8424). Sandia National Laboratories. <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc833953/m1/1/>
- Cotell, C. M., Smidt, J., & Sprague, J. A. (1994). *ASM handbook. Vol. 5: Surface engineering*. ASM International.

- Cotell, C. M., Sprague, J. A., & Smidt, F. A. (Eds.). (1994). *Surface Engineering* (Vol. 5). ASM International.
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v05.9781627081702>
- Cutler, A. J. B., Flatley, T., & Hay, K. A. (1981). FIRE-SIDE CORROSION IN POWER STATION BOILERS. *Metallurgist and materials technologist*, 13, 69-72, 81.
- de Ron, A. J. (1998). Sustainable production: The ultimate result of a continuous improvement. *International Journal of Production Economics*, 56-57, 99-110.
[https://doi.org/10.1016/S0925-5273\(98\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0925-5273(98)00005-X)
- Dearnaley, G. (1986). Ion Implantation and Ion Assisted Coatings for Wear Resistance in Metals. *Surface Engineering*, 2(3), 213-222.
<https://doi.org/10.1179/sur.1986.2.3.213>
- Delaunay, D., Huntz, A. M., & Lacombe, P. (1980). Mechanical stresses developed in high temperature resistant alloys during isothermal and cyclic oxidation treatments: The influence of yttrium additions on oxide scale adherence. *Corrosion Science*, 20(10), 1109-1117.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(80\)90141-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90141-9)
- Eastwood, M. D., & Haapala, K. R. (2015). An induction hardening process model to assist sustainability assessment of a steel bevel gear. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 80(5-8), 1113-1125. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7053-y>
- Elliott, P., & Hampton, A. F. (1980). The influence of ternary additions of W, Mo, Ti, Ta, and Nb on the isothermal and cyclic oxidation of Ni-10Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 14(5), 449-468. <https://doi.org/10.1007/BF00603612>
- England, G. (2011). *Nature of Thermal Spray Coatings*.
<https://www.gordonengland.co.uk/tsc.htm>
- Evans, A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (2001). Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*, 46(5), 505-553.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00020-7)
- Fernández Domene, R. M., Sánchez Tovar, R., & Lucas Granados, B. (2018). *Corrosión*. Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Ghafouri-Azar, R., Mostaghimi, J., & Chandra, S. (2006). Modeling development of residual stresses in thermal spray coatings. *Computational Materials Science*, 35(1), 13-26. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.02.007>
- Goldbaum, D., Poirier, D., Irissou, E., Legoux, J.-G., & Moreau, C. (2015). Review on Cold Spray Process and Technology US Patents. En J.

- Villafuerte (Ed.), *Modern Cold Spray* (pp. 403-429). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16772-5_12
- Habib, K. A., Damra, M. S., Carpio, J. J., Cervera, I., & Saura, J. J. (2012). *Oxidation Behaviour of a NiCrAlY Coating Deposited on AISI 304 and AISI 316 Stainless Steels by Flame Thermal Spraying Technique (oxyfuel OF)*. <https://doi.org/10.13140/2.1.3086.6563>
- Habib, K. A., Damra, M. S., Carpio, J. J., Cervera, I., & Saura, J. J. (2014). Performance of NiCrAlY Coatings Deposited by Oxyfuel Thermal Spraying in High Temperature Chlorine Environment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(10), 3511-3522. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1160-z>
- Habib, K. A., Saura, J. J., Ferrer, C., Damra, M. S., & Cervera, I. (2011). Oxidation behaviour at 1123 K of AISI 304-Ni/Al-Al₂O₃/TiO₂ multilayer system deposited by flame spray. *Revista de Metalurgia*, 47(2), 126-137. <https://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.1003>
- Habib, K. A., Saura, J. J., Ferrer, C., Damra, M. S., Giménez, E., & Cabedo, L. (2006). Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 1436-1443. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.011>
- Hardwicke, C. U., & Lau, Y.-C. (2013). Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(5), 564-576. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9904-0>
- Heuer, A. H., & Claussen, N. (1984). *Science and technology of zirconia II*. American Ceramic Society. <http://books.google.com/books?id=DeFGAQAAIAAJ>
- Heuer, A. H., Hovis, D. B., Smialek, J. L., & Gleeson, B. (2011). Alumina Scale Formation: A New Perspective: Alumina Scale Formation: A New Perspective. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, s146-s153. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04573.x>
- Higuera-Hidalgo, V., Belzunce-Varela, F. J., & Riba-López, J. (2005). Oxidación cíclica de un acero refractario AISI 310 a alta temperatura en atmósferas con contenidos de oxígeno variables. *Revista de Metalurgia*, 41(3), 204-211. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2005.v41.i3.206>
- Hillner, E. (s. f.). *Corrosion of zirconium-base alloys—An overview, Zirconium in the Nuclear Industry*. 211-235.
- Hine, N., Frensch, K., Foulkes, M., Finnis, M., & Heuer, A. (2010). *Point defects and diffusion in Al₂O₃*. 2010, X24.005.

- Honey, F. J., Kedward, E. C., & Wride, V. (1986). The development of electrodeposits for high-temperature oxidation/corrosion resistance. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6), 2593-2597. <https://doi.org/10.1116/1.573732>
- Hurley, J. P., & Kleven, P. L. (s. f.). *Very-High-Temperature Corrosion of Chromia- and Alumina- Forming Alloys in Coal Combustion Systems*.
- Jena, A. K., & Chaturvedi, M. C. (1984a). The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *Journal of Materials Science*, 19(10), 3121-3139. <https://doi.org/10.1007/BF00549796>
- Jena, A. K., & Chaturvedi, M. C. (1984b). The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *Journal of Materials Science*, 19(10), 3121-3139. <https://doi.org/10.1007/BF00549796>
- Jia, K., & Fischer, T. E. (1996). Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides. *Wear*, 200(1-2), 206-214. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07277-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07277-8)
- Jia, K., & Fischer, T. E. (1997). Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides. *Wear*, 203-204, 310-318. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07423-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07423-6)
- J.R. Davis & Associates, ASM International, & Thermal Spray Society Training Committee. (2004). *Handbook of thermal spray technology*. ASM International. <http://www.books24x7.com/marc.asp?bookid=42651>
- Kalinchak, V. V., Orlovskaya, S. G., & Gryzunova, T. V. (2003). Stable and Critical Modes of High-Temperature Oxidation of a Tungsten Conductor in Air. *High Temperature*, 41(3), 408-411. <https://doi.org/10.1023/A:1024255030006>
- Kear, B. H., Kalman, Z., Sadangi, R. K., Skandan, G., Colaizzi, J., & Mayo, W. E. (2000a). Plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃/TiO₂ powders and coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 9(4), 483-487. <https://doi.org/10.1007/BF02608550>
- Kear, B. H., Kalman, Z., Sadangi, R. K., Skandan, G., Colaizzi, J., & Mayo, W. E. (2000b). Plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃/TiO₂ powders and coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 9(4), 483-487. <https://doi.org/10.1007/BF02608550>
- Khanna, A. S. (2002). *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*. ASM International.
- Kircher, T. A., & Courtright, E. L. (1992). Engineering limitations of MoSi₂ coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 155(1-2), 67-74.

- Knuutila, J., Ahmaniemi, S., & Mäntylä, T. (1999). Wet abrasion and slurry erosion resistance of thermally sprayed oxide coatings. *Wear*, 232(2), 207-212. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00147-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00147-7)
- Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). *International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study*. <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>
- Kofstad, P. (1988). High temperature corrosion. *Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, 1988*.
- Kuniooshi, C. T., Correa, O. V., & Ramanathan, L. V. (2006). High temperature oxidation and erosion–oxidation behaviour of HVOF sprayed Ni–20Cr, WC–20Cr–7Ni and Cr₃C₂–Ni–20Cr coatings. *Surface Engineering*, 22(2), 121-127. <https://doi.org/10.1179/174329406X98403>
- Lai, G. Y. (1990). *High temperature corrosion of engineering alloys*. <https://www.osti.gov/biblio/5465166-high-temperature-corrosion-engineering-alloys>
- Lai, G. Y. (2007). *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. ASM International.
- Leal Cano, D. (2020). *Influencia de la adición de AL2O3 sobre el comportamiento tribológico de recubrimientos NiCrBSi depositados mediante proyección térmica (OXY-FUEL)*. Universitat Jaume I.
- Levi, C. G. (2004). Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(1), 77-91. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.03.009>
- Lide, D. R. (2006). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition*.
- Lima, C. R. C., & Guilemany, J. M. (2007). Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4694-4701. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.005>
- Lima, R. S., & Marple, B. R. (2007a). Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1), 40-63. <https://doi.org/10.1007/s11666-006-9010-7>
- Lima, R. S., & Marple, B. R. (2007b). Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1), 40-63. <https://doi.org/10.1007/s11666-006-9010-7>

- Lima, R. S., & Marple, B. R. (2008). Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects. *Materials Science and Engineering: A*, 485(1-2), 182-193. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.07.082>
- López, F. J., & Alvarez, R. C. (2012). Development of sintered MCrAlY alloys for aeronautical applications. *Sintering-Methods and Products*, 47-72.
- Lloyd Cooke, P., & Paul Lowden, P. (2005). Taking the mystery out of GT hot-section coatings. COMBINED CYCLE Journal's Outage Handbook.
- Matthews, S., Hyland, M., & James, B. (2003). Microhardness variation in relation to carbide development in heat treated Cr3C2–NiCr thermal spray coatings. *Acta Materialia*, 51(14), 4267-4277.
- Mauer, G., Vaßen, R., & Stöver, D. (2007). Controlling the oxygen contents in vacuum plasma sprayed metal alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4796-4799. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.008>
- Meetham, G. W. (1986). Use of protective coatings in aero gas turbine engines. *Materials Science and Technology*, 2(3), 290-294. <https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.3.290>
- Meetham, G. W., & Voorde, M. H. (2000). *Materials for High Temperature Engineering Applications*. Springer Berlin Heidelberg. <https://public.ebookcentral.proquest.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3089823>
- Meier, G. H., & Pettit, F. S. (1989). High-temperature corrosion of alumina-forming coatings for superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 39-40, 1-17. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(89\)90036-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(89)90036-4)
- Meier, G., & Thompson, A. (1991). *Environmental Effects in Niobium Base Alloys and Other Selected Intermetallic Compounds*. PITTSBURGH UNIV PA DEPT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING.
- Miller, R. A. (1997). Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions. *Journal of thermal spray technology*, 6(1), 35-42.
- Miyazaki, A., Hirasawa, J., Gunji, M., & Furukimi, O. (2002). *Heat-Resistant Ferritic Stainless Steel with High Formability for Automotive Exhaust Gas Systems*. 2002-01-2126. <https://doi.org/10.4271/2002-01-2126>
- Monceau, D., & Pieraggi, B. (1998). Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. *Oxidation of Metals*, 50(5/6), 477-493. <https://doi.org/10.1023/A:1018860909826>

- Moskowitz, L., & Trelewicz, K. (1997). HVOF coatings for heavy-wear, high-impact applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6(3), 294-299. <https://doi.org/10.1007/s11666-997-0061-1>
- Mostaghimi, J., Chandra, S., Ghafouri-Azar, R., & Dolatabadi, A. (2003). Modeling thermal spray coating processes: A powerful tool in design and optimization. *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00686-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00686-2)
- Natarajan, K. A., Riemer, S. C., & Iwasaki, I. (1984). Influence of pyrrhotite on the corrosive wear of grinding balls in magnetite ore grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 13(1), 73-81. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(84\)90012-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(84)90012-7)
- Nicholls, J. R. (2000). Designing oxidation-resistant coatings. *JOM*, 52(1), 28-35. <https://doi.org/10.1007/s11837-000-0112-2>
- Nicoll, A. R., Gruner, H., Prince, R., & Wuest, G. (1985). Thermal Spray Coatings for High Temperature Protection. *Surface Engineering*, 1(1), 59-71. <https://doi.org/10.1179/sur.1985.1.1.59>
- Nishino, Y., Krauss, A. R., Lin, Y., & Gruen, D. M. (1996). Initial oxidation of zirconium and Zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature. *Journal of nuclear materials*, 228(3), 346-353.
- Oakey, J. E., Minchener, A. J., & Hodges, N. J. (1991). The use of high-chlorine coals in industrial boilers. *Journal of the Institute of Energy; (UK)*, 63:458. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/5708481>
- Oerlikon Metco. (s. f.). *Thermal Spray Equipment Guide—2014*. 40.
- Okamoto, H., & Massalski, T. (1994). Binary alloy phase diagrams requiring further studies. *Journal of phase equilibria*, 15(5), 500-521.
- Osorio, J. D., Toro, A., & Hernandez-Ortiz, J. P. (2012). Thermal barrier coatings for gas turbine applications: Failure mechanisms and key microstructural features. *Dyna*, 79(176), 149-158.
- Palaniswamy, E., & Manoharan, N. (2008). CERAMIC COATED COMBUSTION CHAMBER FOR IMPROVING IC ENGINE PERFORMANCE. *International Journal on Design and Manufacturing Technologies*, 2(1), 22-25. <https://doi.org/10.18000/ijodam.70023>
- PAREEK, V. K., OZEKIN, A., MUMFORD, J. D., & RAMANARAYANAN, T. A. (1997). Transport of sulfur through preformed spinel films on low alloy Fe—Cr steels. *Journal of Materials Science Letters*, 16(2), 128-130. <https://doi.org/10.1023/A:1018542010472>
- Partes, K., Giolli, C., Borgioli, F., Bardi, U., Seefeld, T., & Vollertsen, F. (2008). High temperature behaviour of NiCrAlY coatings made by laser cladding.

- Surface and Coatings Technology*, 202(10), 2208-2213.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.010>
- Pasandideh-Fard, M., Pershin, V., Chandra, S., & Mostaghimi, J. (2002). Splat Shapes in a Thermal Spray Coating Process: Simulations and Experiments. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(2), 206-217.
<https://doi.org/10.1361/105996302770348862>
- Pawlowski, L. (2008). *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470754085>
- Pint, B. A. (1996). Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect. *Oxidation of Metals*, 45(1-2), 1-37. <https://doi.org/10.1007/BF01046818>
- Pint, B. A., Distefano, J. R., & Wright, I. G. (2006). Oxidation resistance: One barrier to moving beyond Ni-base superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 415(1-2), 255-263.
- Pomeroy, M. J. (2005). Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. *Materials & Design*, 26(3), 223-231.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.02.005>
- Pozzo, R. L., & Iwasaki, I. (1987a). An Electrochemical Study of Pyrrhotite-Grinding Media Interaction under Abrasive Conditions. *CORROSION*, 43(3), 159-164. <https://doi.org/10.5006/1.3583129>
- Pozzo, R. L., & Iwasaki, I. (1987b). Effect of pyrite and pyrrhotite on the corrosive wear of grinding media. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 4(3), 166-171. <https://doi.org/10.1007/BF03402686>
- Pozzo, R. L., & Iwasaki, I. (1989). Pyrite-Pyrrhotite Grinding Media Interactions and Their Effects on Media Wear and Flotation. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(6), 1734. <https://doi.org/10.1149/1.2097001>
- Raessi, M., & Mostaghimi, J. (2005). Three-Dimensional Modelling of Density Variation Due to Phase Change in Complex Free Surface Flows. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 47(6), 507-531.
<https://doi.org/10.1080/10407790590928964>
- Rahmel, A. (1988). High temperature corrosion. Von P. Kofstad. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London – New York, 1988. 558 S., zahlr. Abb. u. Tab., Preis: £ 68.00. *Materials and Corrosion*, 39(7), 354-354.
<https://doi.org/10.1002/maco.19880390713>
- Ramanarayanan, T. A., Raghavan, M., & Petkovic-Luton, R. (1984). Metallic yttrium additions to high temperature alloys: Influence on Al₂O₃ scale properties. *Oxidation of Metals*, 22(3-4), 83-100.
<https://doi.org/10.1007/BF00656898>

- Rapp, B. (2006). Coatings improve efficiency: The hotter the gas, the greater the turbine efficiency. But high temperatures require a thermal barrier coating to shield metal parts. *Materials Today*, 9(7), 6. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71555-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71555-3)
- Reed, R. C. (2008). *The superalloys: Fundamentals and applications*. Cambridge university press.
- Richard, C. S., Béranger, G., Lu, J., & Flavenot, J. F. (1996). The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings. *Surface and Coatings Technology*, 82(1-2), 99-109. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02640-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02640-1)
- Rühle, M., Claussen, N., Heuer, A. H., & American Ceramic Society (Eds.). (1984). *Science and technology of zirconia II*. American Ceramic Society.
- Sabol, G., McDonald, S., & Airey, G. (1974). Microstructure of the oxide films formed on zirconium-based alloys. *Zirconium in Nuclear Applications*, 435-448.
- Salimijazi, H. R., Pershin, L., Coyle, T. W., Mostaghimi, J., Chandra, S., Lau, Y. C., Rosenzweig, L., & Moran, E. (2007). Measuring Substrate Temperature Variation During Application of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(4), 580-587. <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9050-7>
- Sato, J., Omori, T., Oikawa, K., Ohnuma, I., Kainuma, R., & Ishida, K. (2006). Cobalt-Base High-Temperature Alloys. *Science*, 312(5770), 90-91. <https://doi.org/10.1126/science.1121738>
- Saura, J. J., Ameen, K. H., Roselló, C. F., Damra, M. S., González, I. C., Giménez, E., & Mas, L. C. (2008). Propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos alumina/titania proyectados por oxifuel (spray llama). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47(1), 7-12.
- Schilke, P., Foster, A., & Pepe, J. (1991). *Advanced gas turbine materials and coatings*.
- Schütze, M., Holmes, D. R., & Schütze, M. (1997). *Protective oxide scales and their breakdown*. Wiley.
- Sedriks, A. J. (1996). *Corrosion of stainless steels* (2nd ed). Wiley.
- Shaw, L. L., Goberman, D., Ren, R., Gell, M., Jiang, S., Wang, Y., Xiao, T. D., & Strutt, P. R. (2000). The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions. *Surface and Coatings Technology*, 130(1), 1-8. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00673-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00673-3)

- Sims, C. T. (1984). A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists. *Superalloys 1984 (Fifth International Symposium)*, 399-419. https://doi.org/10.7449/1984/Superalloys_1984_399_419
- Smith, J., & Boone, D. (1990). Platinum modified aluminides-present status. *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, 79085, V005T12A010.
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2006). *Foundations of materials science and engineering*. Mcgraw-Hill Publishing.
- Smolik, G. R., Petti, D. A., & Schuetz, S. T. (2000). Oxidation and volatilization of TZM alloy in air. *Journal of Nuclear Materials*, 283-287, 1458-1462. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00303-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00303-2)
- Somiya, S., Aldinger, F., Spriggs, R. M., Uchino, K., Koumoto, K., & Kaneno, M. (2003). *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*. Elsevier Science.
- Sulzer Metco. (2012). *An Introduction to Thermal Spray*. 24.
- Tabares, J. A. M. (2012). UNA VISIÓN GENERAL DE LOS CERÁMICOS DE CIRCONA – ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y APLICACIONES. *Revista Colombiana de Materiales*, 2, Article 2. <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/view/11289>
- Thorpe, M. L. (1993). Thermal spray: Industry in transition. *Advanced Materials and Processes; (United States)*, 143:5. <https://www.osti.gov/biblio/6345768-thermal-spray-industry-transition>
- Vázquez Vaamonde, A. J., & Damborenea, J. J. de. (2001). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Velho, L., & Bartlett, R. (1972). Diffusivity and solubility of oxygen in platinum and Pt-Ni alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(1), 65-72.
- Villa, M., Dosta, S., Fernández, J., & Guilemany, J. M. (2012). La proyección fría (CGs): Una alternativa a las tecnologías convencionales de deposición. *Revista de Metalurgia*, 48(3), 175-191. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1111>
- Wang, F., & Geng, S. (2003). High Temperature Oxidation and Corrosion Resistant Nanocrystalline Coatings. *Surface Engineering*, 19(1), 32-36. <https://doi.org/10.1179/026708402225010056>
- Wang, X., Zhang, J.-L., Zhou, H.-X., & Miao, K.-S. (2006). Study on microstructure and oxidation resistance properties at elevated temperature of FeCrAl coatings produced by high velocity arc spraying. *Hangkong Cailiao Xuebao(Journal of Aeronautical Materials)*, 26(3), 75-78.

- Wang, Y.-Y., Li, C.-J., & Ohmori, A. (2006). Examination of factors influencing the bond strength of high velocity oxy-fuel sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(9), 2923-2928. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.11.040>
- Weiss, B., & Stickler, R. (1972). Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(4), 851-866. <https://doi.org/10.1007/BF02647659>
- Welding Institute of Canada (Ed.). (1986). *Advances in thermal spraying: ITSC '86: proceedings of the Eleventh International Thermal Spraying Conference, Montreal, Canada, 8-12 September, 1986*. Pergamon Press.
- Wood, G., & Stott, F. (1987). Oxidation of alloys. *Materials Science and Technology*, 3(7), 519-530.
- Wragg, J. D. (1981). The Development of Gas Turbine Materials. G. W. Meetham (Editor). Applied Science Publishers, London. 1981. 306 pp. Illustrated. £20.00. *The Aeronautical Journal* (1968), 85(850), 470-470. Cambridge Core. <https://doi.org/10.1017/S0001924000030372>
- Wu, Y. N., Qin, M., Feng, Z. C., Liang, Y., Sun, C., & Wang, F. H. (2003). Improved oxidation resistance of NiCrAlY coatings. *Materials Letters*, 57(16-17), 2404-2408. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01244-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01244-2)
- Xu, C. H., Ma, X. Q., Shi, S. Q., & Woo, C. H. (2004). Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750°C. *Materials Science and Engineering: A*, 371(1-2), 45-50. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00287-9)
- Young, D. J. (2008). *High temperature oxidation and corrosion of metals* (1st ed). Elsevier.
- Young, E. W. A., & de Wit, J. H. W. (1986). An¹⁸O tracer study on the growth mechanism of alumina scales on NiAl and NiAlY alloys. *Oxidation of Metals*, 26(5-6), 351-361. <https://doi.org/10.1007/BF00659341>

