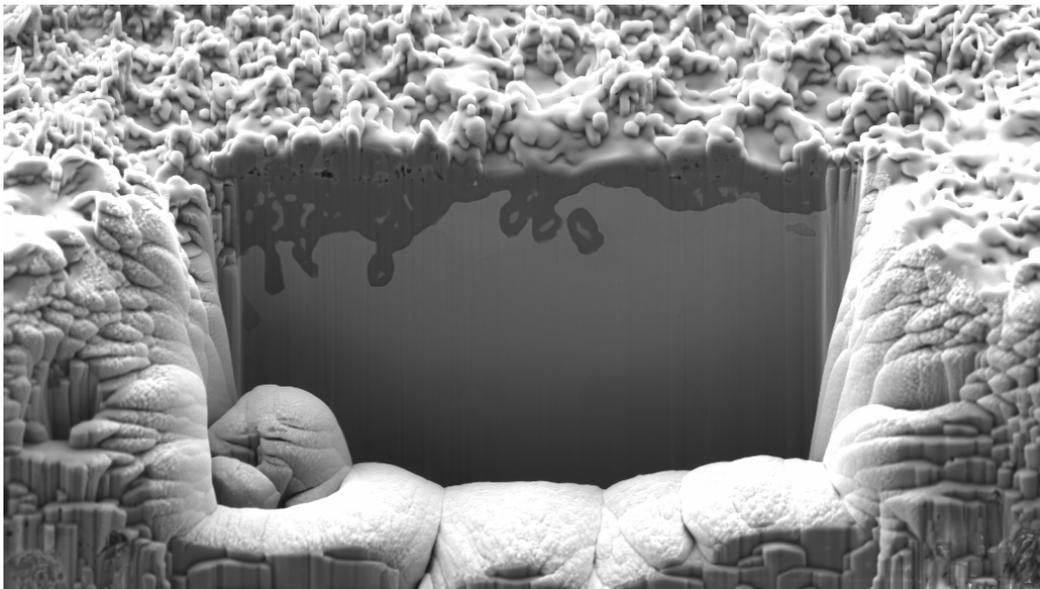




UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**Desarrollo y caracterización de recubrimientos  
MCrAlY obtenidos mediante técnicas láser para  
aplicaciones de barrera térmica en aceros inoxidables**



**TESIS DOCTORAL**

**Juan Carlos Pereira Falcón**

**DIRECTOR**

**Vicente Amigó Borrás**

**Valencia, Junio 2015**





Memoria presentada por Juan Carlos Pereira Falcón en la Escuela de  
Doctorado de la Universitat Politècnica de València, programa de  
Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial, para optar al título de doctor

Este trabajo ha sido desarrollado en el Instituto de Tecnología de Materiales y en el  
Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la UPV, mediante la  
ayuda del proyecto MAT2011-28492 del Ministerio de Economía y Productividad  
de España y la beca CD-3997-2011 de la Universidad de Carabobo en Venezuela



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



*A Jenny e Isabella por ser los pilares donde se ha fundado mi vida  
A mi Madre, Padre y Hermanos por darme educación, valores, cariño y ejemplo*



# *Agradecimientos*

*Quiero expresar mi agradecimiento a aquellos que han hecho posible esta aventura en España y esta tesis en particular.*

*En primer lugar a mi director de tesis, al Dr. Vicente Amigó Borrás, por su dedicación, apoyo, constancia y valiosos consejos.*

*A la Dra. María José Tobar Vidal (Universidade da Coruña, España) y al Dr. Conrado Ramos Moreira Afonso de la Universidade Federal de São Carlos (São Carlos, Brasil) por la estrecha colaboración técnica y profesional para llevar a cabo este proyecto.*

*Al Dr. Armando Yañez, al Dr. José Manuel Amado y al personal técnico del Centro de Investigacions Tecnológicas – CIT de la Universidade da Coruña, campus Ferrol en España, donde se ha llevado a cabo el procesado láser coaxial.*

*A la Universidad de Carabobo en Venezuela, mi alma máter, a la que debo mi formación como ingeniero, como profesor e investigador y como persona útil a la sociedad, por apoyar económicamente mi estancia en España durante estos tres años y medio.*

*Al personal técnico del ITM y del DIMM: Emilio, Inma, Fátima y Mari Carmen, así como al personal del servicio de microscopía de la UPV: Merche, Alicia, Manolo y José Luis por el cordial apoyo prestado a lo largo de este tiempo.*

*Y por último, a todos los que han sido compañeros y amigos durante este tiempo en Valencia: Marie-Pierre, Águeda, Alina, Marga, Lissette, Mutaz, Oscar, Kike, Juan José, Montse, Angélica, Ángel, Esther, Prakash. Por todos los buenos momentos que hemos pasado, por su amistad y por las palabras de ánimo.*



# RESUMEN

El proceso de plaqueado láser coaxial es una excelente herramienta para la obtención de recubrimientos de calidad, logrando la completa fusión y deposición de aleaciones con elevado punto de fusión sobre superficies 3D complejas. En este trabajo se han estudiado los parámetros de procesamiento láser coaxial de superaleaciones MCrAlY (donde M = Ni, Co, Fe o combinaciones entre ellos), comúnmente empleadas como recubrimientos de anclaje en sistemas de barrera térmica, entre ellas: NiCoCrAlYTa, NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY; logrando seleccionar una combinación de parámetros que permiten obtener recubrimientos por solape de cordones con adecuada relación de aspecto, mínima dilución, bajo nivel de porosidad y buena unión metalúrgica con el sustrato de acero inoxidable austenítico, utilizando un equipo láser Nd:YAG de 2.2 kW y un cabezal coaxial.

Los recubrimientos láser han sido caracterizados microestructuralmente con diversas técnicas, logrando identificar las fases que los constituyen y el tipo de microestructura obtenida con el procesamiento láser coaxial. Se han determinado sus propiedades mecánicas a través de ensayos de microdureza, nanoindentación instrumentada y de flexión a tres puntos. Se ha estudiado también el comportamiento de oxidación a alta temperatura de los recubrimientos y del acero inoxidable austenítico mediante ensayos de oxidación isotérmica a 1100 °C, logrando evaluar en detalle la morfología y composición de la superficie oxidada, la cinética de oxidación, así como la evolución del espesor, estructura y composición de las capas de óxido formadas en función del tiempo de oxidación. Por último, se ha realizado el estudio del comportamiento ante la fricción y el desgaste a temperatura ambiente y a elevada temperatura (500 °C), mediante ensayos tribológicos de desgaste por deslizamiento en seco, con la finalidad de obtener el coeficiente de rozamiento y evaluar la resistencia al desgaste que presentan los recubrimientos láser MCrAlY y su comparación con el comportamiento que presenta el sustrato.

Los resultados de la experimentación han permitido analizar la influencia del procesamiento láser coaxial en las propiedades mecánicas y el comportamiento a alta temperatura de recubrimientos MCrAlY, y su comparación con el acero inoxidable AISI 304 y recubrimientos similares obtenidos por procesos de proyección térmica utilizados en la actualidad. Los resultados indican que el plaqueado láser coaxial puede ser una buena alternativa a los procesos de proyección térmica, ya que se mejora la integridad microestructural, se disminuyen los defectos como la porosidad y la falta de unión metalúrgica, mejorando también el comportamiento ante la oxidación y el desgaste a elevadas temperaturas de los recubrimientos de anclaje MCrAlY que pueden ser utilizados en nuevos sistemas de barrera térmica.



# RESUM

El procés de plaquejat làser coaxial és una excel·lent eina per a l'obtenció de recobriments de qualitat, aconseguint la completa fusió i deposició d'aliatges amb elevat punt de fusió sobre superfícies 3D complexes. En aquest treball s'han estudiat els paràmetres de processament làser coaxial de superaliatges MCrAlY (on M = Ni, Co, Fe o combinacions entre ells), comunament emprades com recobriments d'ancoratge en sistemes de barrera tèrmica, entre elles: NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, NiCoCrAlY, NiCrAlY i CoNiCrAlY; aconseguint seleccionar una combinació de paràmetres que permeten obtenir recobriments per solapament de cordons amb adequada relació d'aspecte, mínima diluïció, baix nivell de porositat i bona unió metal·lúrgica amb el substrat d'acer inoxidable austenític, utilitzant un equip làser Nd:YAG de 2.2 kW i un capçal coaxial.

Els recobriments làser han estat caracteritzats microestructuralment amb diverses tècniques, aconseguint identificar les fases que els constitueixen i el tipus de microestructura obtinguda amb el processat làser coaxial. S'han determinat les seves propietats mecàniques mitjançant assaigs de microdureza, nanoindentació i de flexió a tres punts. S'ha estudiat també el comportament d'oxidació a alta temperatura dels recobriments i de l'acer inoxidable austenític mitjançant assaigs d'oxidació isotèrmica a 1100 °C, aconseguint avaluar en detall la morfologia i composició de la superfície rovellada, la cinètica d'oxidació, així com la evolució del gruix, estructura i composició de les capes d'òxid formades en funció del temps d'oxidació. Finalment, s'ha realitzat l'estudi del comportament davant la fricció i el desgast a temperatura ambient i a elevada temperatura (500 °C), mitjançant assajos tribològics de desgast per lliscament en sec, amb la finalitat d'obtenir el coeficient de fricció i avaluar la resistència al desgast que presenten els recobriments làser MCrAlY i la seva comparació amb el comportament que presenta el substrat.

Els resultats de l'experimentació han permès analitzar la influència del processat làser coaxial en les propietats mecàniques i el comportament a alta temperatura de recobriments MCrAlY, i la seva comparació amb l'acer inoxidable AISI 304 i recobriments similars obtinguts per processos de projecció tèrmica, utilitzats actualment. Els resultats indiquen que el plaquejat làser coaxial pot ser una bona alternativa als processos de projecció tèrmica, ja que es millora la integritat microestructural, es disminueixen els defectes com la porositat i la falta d'unió metal·lúrgica, millorant també el comportament davant l'oxidació i el desgast a elevades temperatures dels recobriments d'ancoratge MCrAlY que poden ser utilitzats en nous sistemes de barrera tèrmica.



# ABSTRACT

The coaxial laser cladding process is an excellent tool to obtain quality coatings, achieving complete melting and deposition of alloys with high melting point on complex 3D surfaces. In this work we have studied the coaxial laser cladding parameters for MCrAlY coatings (where M = Ni, Co, Fe or combinations of these), commonly used as bond coats in thermal barrier systems, among them: NiCoCrAlYTa, NiCoCrAlY, NiCrAlY and CoNiCrAlY; selecting the laser parameters that allow to obtain overlapping coatings with adequate geometrical aspect ratio, minimum dilution, low porosity and good metallurgical bond with the austenitic stainless steel substrate, by using a 2.2 kW Nd:YAG laser equipment and coaxial head with annular nozzle.

The laser coatings have been characterized using various microstructural techniques, to identify their constituent phases and the type of microstructure obtained with coaxial laser processing. The mechanical properties were determined by three-point bending tests as well as micro hardness and nanoindentation tests. The high temperature oxidation behavior of the laser coatings and austenitic stainless steel substrate were studied through isothermal oxidation tests at 1100 °C. The morphology and chemical composition of the oxidized surface were evaluated in detail. The oxidation kinetics and the thermal growth oxide scale, thickness, structure and composition of the oxide layers formed according to the oxidation time were also studied. Finally, friction and wear behavior at room temperature and elevated temperature (500 °C) were studied by dry sliding tribological tests, in order to obtain the friction coefficient and wear resistance of MCrAlY laser cladding coatings and to compare their behavior with the substrate.

The experimental results, allowing to analyze the influence of coaxial laser processing on mechanical properties and high temperature behavior of MCrAlY laser coatings, as well as their comparison with the AISI 304 austenitic stainless steel and MCrAlY coatings obtained by thermal spray processes that are currently used in bond coats. The results indicate that the coaxial laser cladding may be a good alternative to thermal spray processes, because microstructural integrity is improved and defects such as porosity and lack of metallurgical bonding were decreased. These facts, along with the enhancement of the oxidation and the wear resistance of MCrAlY alloys at high temperature, make the coaxial laser process potentially useful to obtain MCrAlY bond coats for new generation of thermal barrier systems.



# Índice

<b>Prólogo.....</b>	<b>I</b>
<b>Agradecimientos .....</b>	<b>III</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>V</b>
<b>Resum .....</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>IX</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1.    Motivación .....	1
1.2.    Objetivos .....	3
1.2.1.    Objetivo general.....	3
1.2.2.    Objetivos específicos .....	3
1.3.    Estructura de la investigación.....	4
1.4.    Aportaciones de la investigación.....	7
<b>Panorama científico.....</b>	<b>9</b>
2.1.    Los recubrimientos de barrera térmica .....	9
2.2.    Las superaleaciones.....	13
2.2.1.    Superaleaciones base níquel .....	13

2.2.2.	Superalaciones base Cobalto .....	20
2.2.3.	Fases, cristalografía y microestructura típica en las aleaciones MCrAlY .	22
2.2.4.	Diagramas térmicos de aleaciones MCrAlY .....	24
2.3.	Oxidación a alta temperatura en recubrimientos MCrAlY .....	25
2.4.	Fricción y desgaste en recubrimientos MCrAlY .....	29
2.5.	Técnicas de procesamiento láser.....	33
2.5.1.	Plaqueo láser coaxial .....	33
2.5.2.	Refusión láser.....	38
<b>Planificación de la investigación .....</b>		<b>41</b>
3.1.	Fase I: Selección y caracterización de materiales de partida .....	42
3.2.	Fase II: Estudio de los parámetros de procesamiento láser .....	44
3.3.	Fase III: Obtención de recubrimientos extensos.....	50
3.4.	Fase IV: Caracterización microestructural de los recubrimientos .....	53
3.5.	Fase V: Caracterización tecnológica de los recubrimientos .....	54
3.5.1.	Evaluación de propiedades mecánicas en los recubrimientos .....	54
3.5.2.	Evaluación del comportamiento ante la oxidación a alta temperatura .....	57
3.5.3.	Evaluación del comportamiento a fricción y desgaste a baja y alta temperatura .....	59
<b>Desarrollo experimental .....</b>		<b>63</b>
4.1.	Caracterización de los materiales de partida.....	63
4.1.1.	Granulometría de los polvos MCrAlY .....	63
4.1.2.	Morfología de los polvos MCrAlY .....	65
4.1.3.	Difracción de rayos X de los polvos MCrAlY .....	68
4.2.	Equipamiento y procesamiento láser .....	68
4.3.	Caracterización microestructural.....	70
4.3.1.	Preparación metalográfica de los recubrimientos.....	70
4.3.2.	Microscopía óptica .....	73
4.3.3.	Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo.....	74
4.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión .....	75
4.4.	Caracterización tecnológica de los recubrimientos.....	77
4.4.1.	Propiedades mecánicas.....	77

4.4.2.	Ensayos de oxidación a alta temperatura .....	83
4.4.3.	Ensayos de fricción y desgaste a alta temperatura .....	85
<b>Resultados .....</b>	<b>91</b>	
5.1.	Estudio de los parámetros de procesado láser .....	91
5.1.1.	Geometría y dilución en los cordones NiCoCrAlYTa .....	92
5.1.2.	Geometría y dilución en los cordones NiCoCrAlY .....	95
5.1.3.	Geometría y dilución en los cordones NiCrAlY .....	98
5.1.4.	Geometría y dilución en los cordones CoNiCrAlY .....	101
5.2.	Obtención de recubrimientos extensos por solape de cordones .....	104
5.3.	Caracterización microestructural de los recubrimientos.....	105
5.3.1.	Microscopía óptica.....	106
5.3.2.	Microscopía electrónica de barrido.....	107
5.3.3.	Indexación de fases mediante difracción de rayos X .....	109
5.3.4.	Microscopía electrónica de transmisión.....	111
5.4.	Propiedades mecánicas de los recubrimientos láser .....	112
5.4.1.	Microdureza.....	112
5.4.2.	Nanoindentación.....	113
5.4.3.	Ensayos de flexión a tres puntos.....	118
5.5.	Comportamiento de oxidación isotérmica a alta temperatura .....	121
5.6.	Comportamiento de fricción y desgaste a alta temperatura.....	128
<b>Análisis y discusión de resultados .....</b>	<b>133</b>	
6.1.	Selección de los parámetros de procesado láser.....	133
6.1.1.	Influencia de los parámetros de procesado en la geometría de cordones.	134
6.1.2.	Influencia de los parámetros de procesado en la dilución de cordones....	135
6.2.	Análisis microestructural de los recubrimientos .....	140
6.2.1.	Recubrimiento NiCoCrAlY .....	140
6.2.2.	Recubrimiento NiCrAlY .....	144
6.2.3.	Recubrimiento CoNiCrAlY .....	146
6.3.	Influencia del procesado láser coaxial en las propiedades mecánicas de recubrimientos MCrAlY .....	149
6.3.1.	Perfil de microdureza.....	149

6.3.2.	Módulo elástico y dureza medida por nanoindentación .....	151
6.3.3.	Influencia del procesado láser y la orientación del plaqueado en la resistencia a flexión de recubrimientos MCrAlY .....	158
6.4.	Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos MCrAlY .....	166
6.4.1.	Análisis de la superficie oxidada en recubrimientos láser y sustrato .....	166
6.4.2.	Influencia del procesado láser en la evolución microestructural y el crecimiento de la capa de óxido (TGO) .....	175
6.4.3.	Influencia del procesado láser y el material de recubrimiento en el comportamiento de fricción y desgaste a alta temperatura.....	185
<b>Conclusiones .....</b>		<b>197</b>
7.1.	Parámetros de procesado láser coaxial .....	197
7.2.	Microestructura de los recubrimientos láser MCrAlY.....	198
7.3.	Propiedades mecánicas de los recubrimientos láser MCrAlY .....	198
7.4.	Comportamiento ante la oxidación a alta temperatura .....	199
7.5.	Comportamiento de fricción y desgaste a baja y a alta temperatura.....	200
<b>Futuras líneas de investigación .....</b>		<b>201</b>
8.1.	Obtención de sistemas de barrera térmica .....	201
8.2.	Evaluación del recubrimiento laser a corrosión-oxidación a altas temperaturas .....	202
8.3.	Estudio de los mecanismos de desgaste a elevadas temperaturas.....	202
<b>Referencias bibliográficas .....</b>		<b>203</b>
<b>Publicaciones en revistas y participaciones en congresos derivadas de la tesis .....</b>		<b>215</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

El campo de aplicación de los aceros inoxidable se ha limitado a temperaturas hasta los 500 °C en medios corrosivos [Kwok et al. 2011], debido a que el carbono tiende a combinarse con el cromo, dando lugar a la formación de carburos de cromo (corrosión intergranular) que disminuyen sensiblemente la resistencia del material, mientras que a temperaturas hasta los 850 °C es posible limitar la tasa de oxidación hasta 10 mg/cm<sup>2</sup> (1000 horas de oxidación isotérmica en aire) para los aceros inoxidable más usados [Plaut et al. 2007]. En la actualidad se demandan aplicaciones para estos materiales con mayores temperaturas de trabajo, especialmente en la industria química, petroquímica y aeronáutica. También el comportamiento tribológico de los aceros inoxidable tiene muchas limitaciones, lo que no permite su utilización en aplicaciones donde se requiera buena resistencia al desgaste, sobre todo a alta temperatura. Una de las alternativas desarrolladas actualmente son los recubrimientos de barrera térmica, donde mediante proyección térmica u otras técnicas de deposición se obtienen capas de diferentes materiales que conforman un sistema de protección al sustrato, a alta temperatura, mejorando sensiblemente su comportamiento. Las bondades que presenta la proyección térmica es la velocidad de obtención de un recubrimiento y los relativos bajos costes, sin embargo, existen limitaciones en las formas geométricas de los recubrimientos que se pueden obtener (sólo en superficies 2D), así como en la calidad y el anclaje de los recubrimientos, debido a la falta de fusión, presencia de óxidos y porosidad interna, comprometiendo a alta temperatura la integridad del sistema. Existen materiales metálicos y cerámicos capaces de soportar altas temperaturas, sin embargo, es comple-

jo obtener recubrimientos que garanticen un buen comportamiento en condiciones de servicio extremas. En la actualidad las superaleaciones son los materiales empleados como capa de anclaje al sustrato en los sistemas de barrera térmica, mientras que los materiales cerámicos se utilizan sobre la capa de anclaje, en la superficie externa, para aislar térmicamente el sistema. Las superaleaciones MCrAlY (donde M=Ni, Co, Fe o combinaciones entre ellas) en particular han demostrado tener un buen comportamiento ante la corrosión y la oxidación a alta temperatura, además de adecuadas propiedades mecánicas, por lo que la investigación y desarrollo de recubrimientos con estos materiales es un área activa y actual.

Por otra parte la utilización de las técnicas láser para el procesamiento de materiales se ha incrementado exponencialmente debido a la evolución tecnológica de los sistemas de movimiento y las fuentes láser, y a que es una técnica relativamente joven en comparación con otros métodos [Dutta Majumdar et al. 2011, Steen et al. 2010, Toyserkani et al. 2010]. Con el haz láser es posible modificar las propiedades superficiales de los materiales y con el plaqueado láser es posible realizar reparaciones de piezas complejas (superficies 3D), así como obtener recubrimientos extensos mediante solape de cordones; con este proceso se pueden obtener recubrimientos con fusión total del material y baja cantidad de defectos, como grietas o porosidad, además se puede utilizar en piezas pequeñas o grandes y de geometría compleja, lo que hace atractiva esta técnica para la obtención de recubrimientos densos y de calidad con materiales de alto punto de fusión. Dado que los aceros inoxidable sufren una degradación importante en su resistencia a altas temperaturas, existe un interés especial en desarrollar recubrimientos que resistan la oxidación y desgaste a elevada temperatura. Y si fuera posible, además de resistirla que redujeran la afectación térmica del sustrato. En la presente investigación se pretende abordar esta problemática desarrollando recubrimientos que mejoren el comportamiento a alta temperatura de los aceros inoxidable, empleando técnicas láser como alternativa a los métodos de proyección térmica utilizados en la actualidad, a partir de polvos prealeados de superaleaciones MCrAlY.

El objetivo primordial es mejorar el comportamiento tribológico y de oxidación a alta temperatura del acero inoxidable. Para ello es necesario estudiar la influencia de los parámetros de procesamiento láser en la microestructura, propiedades mecánicas y defectología presente en los recubrimientos, así como las posibles transformaciones metalúrgicas debido a las interacciones del material de aporte con el material del sustrato en el comportamiento del recubrimiento ante condiciones extremas de servicio. Este proyecto se ha llevado a cabo en el Instituto de Tecnología de Materiales de la UPV y en el Centro de Investigaciones Tecnológicas – CIT de la Universidade da Coruña (UDC), específicamente en el ámbito de un proyecto multidisciplinar del plan nacional de I+D+i (2011-2014) del Ministerio de Economía y Competitividad (antiguo Ministerio de Ciencia e Innovación) del gobierno de España. El sub-proyecto se denomina “Caracterización de recubrimientos de barrera térmica obtenidos por láser” y está formado por los siguientes miembros: ITM-UPV, UDC y la Asociación Industrial de Óptica, Color e Imagen (AIDO) de Valencia.

## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. *Objetivo general*

El principal objetivo de esta investigación es desarrollar recubrimientos de anclaje que mejoren la resistencia a la oxidación y desgaste a alta temperatura de aceros inoxidable, empleando superaleaciones de base níquel y base cobalto de la familia MCrAlY, y utilizando técnicas de fusión láser para su obtención.

### 1.2.2. *Objetivos específicos*

- Seleccionar los materiales de recubrimiento que permitan mejorar el comportamiento a alta temperatura de un acero inoxidable.
- Analizar la geometría de los cordones obtenidos con diferentes parámetros de procesado láser, con la finalidad de controlar el espesor, dilución y defectos presentes, para lograr recubrimientos de calidad.
- Determinar el efecto del solape de cordones en la obtención de recubrimientos superficiales mediante técnicas láser.
- Evaluar la influencia del procesado láser en la microestructura obtenida en los recubrimientos, mediante microscopía óptica y electrónica, así como por difracción de rayos X, evaluando su homogeneidad y evolución en función de los parámetros láser utilizado.
- Analizar las propiedades mecánicas de los recubrimientos, mediante ensayos de microdureza, nanoindentación y flexión, en función de las diferentes superaleaciones empleadas como material de recubrimiento.
- Estudiar la influencia del procesado láser en el comportamiento a elevada temperatura de los recubrimientos a través de ensayos de oxidación, de fricción y de desgaste.

### **1.3. Estructura de la investigación**

En este trabajo se empleará una metodología cuantitativa de tipo experimental, que permitirá la obtención de información a partir de la cuantificación de los datos sobre las variables de estudio y empleando diversas técnicas experimentales propias del ámbito de la Ingeniería mecánica y de materiales. En este caso, se estudiarán las variables involucradas en el proceso de obtención de recubrimientos utilizando técnicas de procesado láser como la deposición directa de polvos mediante cabezal coaxial o la refusión láser de recubrimientos pre-depositados por otra técnica como la proyección térmica de alta velocidad (HVOF). Otra variable a considerar en el estudio son los diversos tipos de superaleaciones de base níquel y base cobalto que constituyen la familia de aleaciones MCrAlY desarrolladas actualmente. Para alcanzar los objetivos planteados se han estructurado cinco fases en la investigación. En una primera fase se comenzará con la selección y caracterización de los polvos a emplear como recubrimiento, se medirá el tamaño de partícula, se verificará la fluidez necesaria para la proyección de los mismos y se estudiará su microestructura y fases presentes mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. También se evaluará su morfología y composición química mediante microanálisis por energía dispersiva (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se seleccionará como sustrato un acero inoxidable austenítico debido a que este tipo de aceros es el más empleado en el sector industrial.

En una segunda fase se estudiarán los parámetros de procesado láser de las superaleaciones MCrAlY mediante la evaluación de la geometría, microestructura y propiedades mecánicas obtenidas en los cordones individuales depositados sobre láminas de acero inoxidable, con la finalidad de seleccionar los parámetros del procesado láser que permitan obtener recubrimientos sin defectos importantes tales como: poros, grietas y con una baja dilución con el sustrato. Una vez seleccionados los parámetros adecuados se obtendrán recubrimientos extensos por solape de cordones en una tercera fase de la investigación, con un área mínima de 30x30 mm<sup>2</sup> replicados en al menos ocho muestras para cada material de recubrimiento y sobre sustratos de acero inoxidable austenítico, también se evaluará la obtención de recubrimientos bicapas por solape de cordones lo que permitirá obtener recubrimientos de mayor espesor y con función gradual.

La caracterización microestructural de los recubrimientos se llevará a cabo en la cuarta fase, se evaluará la microestructura obtenida así como la composición química y fases presentes en los recubrimientos, con la finalidad de correlacionarlas con el procesado láser realizado y a su vez con el comportamiento obtenido en los ensayos tecnológicos. Para esto, se emplearán herramientas de caracterización microestructural avanzadas tales como la microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la difracción de rayos X (DRX), así mismo, se realizarán microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva y patrones de difracción de electrones en áreas seleccionadas (SADP), como herramientas de identificación de fases y composición química en los diferentes recubrimientos obtenidos.

En la quinta y última fase de la investigación se realizará la caracterización tecnológica de los recubrimientos, en la cual se contempla la evaluación de las propiedades mecánicas y la evaluación del comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos. Para la caracterización mecánica se medirá la microdureza en la intercara de los recubrimientos obteniendo el perfil de dureza desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato. También se medirá el módulo elástico y la dureza de las fases que constituyen la microestructura, mediante ensayos de nanoindentación instrumentada, con la finalidad de evaluar la variación de éstas propiedades mecánicas dentro del recubrimiento, así como en la zona de interface con el sustrato, y en el sustrato mismo. Por último se evaluará la resistencia mecánica de los recubrimiento mediante ensayos de flexión de tres puntos, con lo que se evaluará el comportamiento elástico y plástico de los mismos, además de analizar el tipo de falla que puedan presentar los recubrimientos, los cuales se analizarán mediante microscopía electrónica de barrido luego del ensayo de flexión.

Debido a la aplicación en la actualidad de los materiales en estudio como recubrimientos de anclaje en sistemas de barrera térmica, es necesaria la evaluación de los mismos, con la finalidad de evaluar su comportamiento ante la oxidación, desgaste y adherencia en condiciones extremas a alta temperatura. Para ello se procederá a la evaluación de la oxidación a alta temperatura (a 1100 °C) y la influencia del tiempo de permanencia a esta temperatura en la capa de óxido generada, ganancia de peso, tasa de oxidación, fases y óxidos presentes y la degradación del recubrimiento; para evaluar la sección transversal del recubrimiento oxidado se empleará la técnica de corte mediante haz de iones enfocado (FIB) con una columna de galio, lo que permitiría evaluar en un microscopio electrónico de barrido, la constitución de la capa de óxido y la microestructura del recubrimiento luego del fenómeno de oxidación a alta temperatura. También se realizará el estudio microestructural de la cascarilla de óxido obtenida para la confirmación mediante TEM, EDS y SADP de los posibles óxidos y fases formadas en las capas. En la superficie de las muestras oxidadas se evaluará la composición de los posibles óxidos formados mediante SEM, EDS, DRX y la topografía y rugosidad de la superficie mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).

Otra caracterización tecnológica que se plantea en esta última fase del presente trabajo, es la evaluación de la resistencia al desgaste a alta temperatura de los recubrimientos obtenidos, ya que es necesaria la verificación de la tasa de desgaste y el estudio de los fenómenos tribológicos que ocurren en los recubrimientos expuestos a alta temperatura así como a temperatura ambiente, además de la comparación del comportamiento tribológico observado en el material de sustrato. El ensayo de desgaste a utilizar es el ensayo tribológico de bola sobre disco (*pin on disc wear test*) de acuerdo a las normas ASTM G99 [ASTM 2010] y DIN 50324 [DIN 1992], con este ensayo se puede obtener el coeficiente de roce entre bola y recubrimiento así como el desgaste producido por la interacción de ambos elementos sometido a una determinada carga, velocidad y distancia de deslizamiento. Estos ensayos se realizaran a temperatura ambiente y a alta temperatura (entre 500 – 600 °C dependiendo de las limitaciones del equipo). Se evaluará

mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDS la superficie desgastada, así como también la morfología 3D de su superficie mediante un perfilómetro de contacto digital, con la finalidad de poder medir la huella obtenida en el desgaste y con ello calcular la tasa de remoción de material y la tasa de desgaste.

Una vez realizada la caracterización tecnológica de los recubrimientos se procederá a correlacionar el comportamiento obtenido en ellas con los parámetros láser empleados para cada uno de las aleaciones de recubrimiento estudiadas. Todo ello con la finalidad de obtener recubrimientos que mejoren la resistencia a alta temperatura de sustratos de acero inoxidable y empleando técnicas que hasta ahora no se utilizan a nivel industrial, como es el caso del plaqueado láser coaxial o la refusión láser; y así alcanzar el objetivo general planteado en el presente trabajo de investigación.

## 1.4. Aportaciones de la investigación

La realización de esta tesis supone las siguientes aportaciones:

- Amplio estudio de selección de los parámetros de procesado láser adecuados para la fusión y deposición de superaleaciones MCrAlY sobre un acero inoxidable austenítico, publicado [Pereira et al. 2014a, Pereira et al. 2014b].
- La puesta a punto de un procedimiento metódico y técnico para la obtención de recubrimientos de anclaje extensos MCrAlY mediante el uso de la técnica de plaquado láser coaxial sobre un acero inoxidable (*coaxial laser cladding*).
- Análisis microestructural avanzado de los recubrimientos obtenidos mediante técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X, parcialmente publicado [Pereira et al. 2014a, Tobar et al. 2014].
- Medición de las propiedades mecánicas a nivel micro y macro en los recubrimientos y en la zona afectada por el calor en el sustrato.
- Evaluación del comportamiento de oxidación a alta temperatura en recubrimientos laser de las aleaciones NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY. Publicado [Pereira et al. 2015c].
- Estudio del comportamiento tribológico (fricción y desgaste) a temperatura ambiente y a alta temperatura en recubrimientos laser de las aleaciones NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY. Parcialmente publicado [Pereira et al. 2015b].
- Divulgación de los resultados de la investigación a la comunidad científica en seis congresos nacionales y cuatro congresos internacionales.



# Capítulo 2

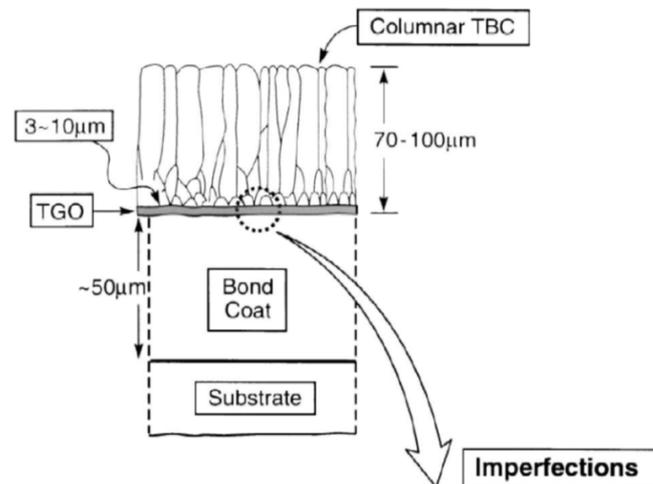
## Panorama científico

### 2.1. Los recubrimientos de barrera térmica

Los componentes de turbinas de generación eléctrica y turbinas de propulsión aeronáuticas, tales como álabes y discos se protegen con capas de barrera térmica (TBCs: *Thermal Barrier Coatings*) de aleaciones MCrAlY (donde M=Ni, Co, Fe o combinaciones entre ellas) y materiales cerámicos. Las superaleaciones base níquel y base cobalto del tipo NiCoCrAlYTa, NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY son ampliamente usadas como capa de unión o anclaje entre sustrato y recubrimientos cerámicos [Schulz *et al.* 2003], debido a su buena adherencia, alto módulo de elasticidad y resistencia, y a su buena resistencia a la oxidación a alta temperatura, por ello se usan cada vez más en componentes mecánicos dentro de los modernos motores de turbina de gas [Pomeroy 2005], ya que forman una capa de óxido estable a altas temperaturas. La aleación NiCoCrAlYTa está constituida por grandes cantidades de Cr y Co con pequeñas adiciones de Y y Ta, que proporcionan el endurecimiento por solución sólida. Estos efectos son bastante estables, actuando en los bordes de grano como frenos en el avance de las dislocaciones, lo que provoca la elevada resistencia a la termofluencia típica de éstas aleaciones [Tancret *et al.* 2003]. Las superaleaciones base cobalto generalmente contienen entre un 35% y un 65% de Co, un 19% a 30% de Cr, y hasta un 35% de Ni, además de elementos de aleación como el Al, W, Ti o Y. Estas aleaciones no son tan resistentes como las superaleaciones base níquel, pero conservan su resistencia a temperaturas más elevadas [Kalpakjian *et al.* 2002].

Las superaleaciones base níquel y base cobalto son materiales frecuentemente utilizados para la producción de álabes de turbina situadas en las primeras etapas de las turbinas a gas que trabajan a elevadas temperaturas. Debido a la atmosfera que rodea dichos álabes, el material sufre oxidación a alta temperatura y/o fenómenos de corrosión. Los recubrimientos del tipo MCrAlY son utilizados a nivel mundial como capa de unión en sistemas de barrera térmica para reducir la expansión térmica entre una capa superior de material cerámico y el metal base y a su vez servir de anclaje y brindar una mejor resistencia a la oxidación [Wright et al. 1999].

Los recubrimientos de barrera térmica comprenden materiales que aíslan térmicamente y que tienen suficiente espesor, durabilidad y a su vez pueden mantener una diferencia de temperatura de unos 100°C o más entre la aleación del sustrato y el recubrimiento de la superficie. Entre los beneficios de estos recubrimientos se encuentran su capacidad de soportar gradientes de alta temperatura con un adecuado enfriamiento, la disminución de la temperatura en la superficie del sustrato prolonga la vida de los componentes, ya sea de ataques del ambiente, desgaste, ruptura por termofluencia o fatiga. Existen cuatro elementos principales en un sistema de protección térmica, los cuales serían: a) Los recubrimientos de barrera térmica o TBCs, b) la superaleación del sustrato, c) Una capa de unión (BC: *Bond coat*) entre el sustrato y el TBC que contenga aluminio y d) Una capa de óxido formada térmicamente (TGO: *Thermally grown oxide*), la cual es típicamente alúmina que se forma entre el TBC y el BC (figura 2.1).



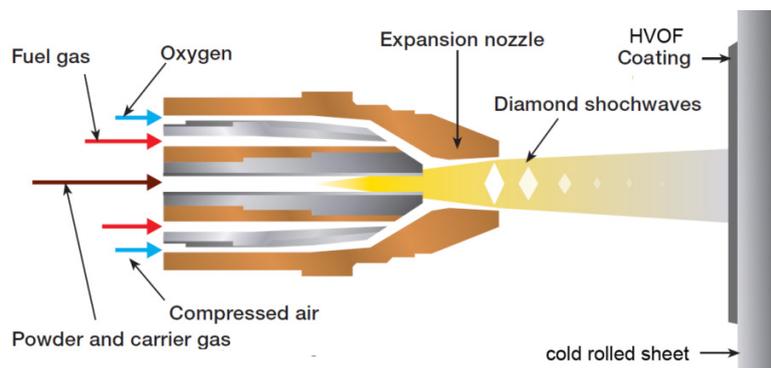
**Figura 2.1.** Esquema de la sección transversal de un sistema de barrera térmica típico, adaptado de: [Wright et al. 1999]

El recubrimiento de barrera térmica es el aislante, la capa de unión proporciona la resistencia a la oxidación así como el anclaje y la aleación del sustrato soporta las cargas.

El óxido que se genera por efecto térmico es un producto de reacción. Todos los elementos son dinámicos e interactúan para controlar el comportamiento y durabilidad del sistema.

Los TBCs deben tener una tolerancia grande en resistencia para evitar la delaminación instantánea, lo cual se alcanza incorporando micro-grietas y porosidades alineadas durante la deposición o incrementando la unión metalúrgica. Dos métodos se utilizan para ser depositados: Uno utiliza un haz de electrones para evaporar el óxido proveniente de un lingote y ser colocado en forma de vapor sobre el sustrato precalentado, denominado deposición física de vapor por haz de electrones (EBPVD: *Electron beam physical vapor deposition*), las condiciones se controlan para obtener una deposición de estructura de granos columnares con porosidades intra e inter columnares. El segundo método comprende deposición por pulverización por plasma atmosférico (APS: *Atmospheric Plasma Spray*), con condiciones diseñadas para incorporar porosidades que realizan la misma función del método anterior. La circona es muy utilizada en las TBCs, estabilizado en su forma cubica tras la adición de Itria en solución sólida, este material tiene baja conductividad térmica con mínima sensibilidad a la baja temperatura [Wright et al. 1999].

Uno de los procesos más empleado en la actualidad para proyectar la capa de unión en sistemas de barreras térmica es la proyección térmica de alta velocidad (HVOF: *High Velocity Oxy Fuel*), en el cual el polvo es proyectado a alta velocidad con un gas y es parcialmente fundido con la llama producida por la combustión de la mezcla de un gas y oxígeno (figura 2.2), con este proceso se obtienen recubrimientos metálicos y cerámicos de espesor adecuado y de alta densidad, en un proceso rápido, por lo que su uso ha aumentado en los últimos años, sin embargo, el proceso genera porosidades debido a la falta de fusión de las partículas y una microestructura no homogénea, que reducen su resistencia a la oxidación y la corrosión a altas temperaturas [Zhao et al. 2004a]; lo cual puede ser corregido con técnicas como la refusión láser y la refusión por haz de electrones, que logran la densificación total y la homogeneidad microestructural necesarias en un recubrimiento de barrera térmica.



**Figura 2.2** Esquema del proceso de proyección térmica de alta velocidad [Sulzer 2012a]

La refusión láser en particular permite mejorar el comportamiento de los recubrimientos obtenidos por HVOF, ya que controlando el proceso de refusión, se logra la disminución significativa de la porosidad y una microestructura de solidificación dendrítica columnar adecuada [Wu et al. 2001a, Lee et al. 2008, Zhu et al. 2012].

El proceso de proyección por plasma o *plasma spray* puede ser empleado en los TBCs con una amplia variedad de materiales, incluidos los cerámicos y las superaleaciones MCrAlY, con un elevado rendimiento. Su empleo disminuye el riesgo de degradación del recubrimiento y del sustrato, en comparación con otros procesos de alta temperatura, aunque se presenta el fenómeno de oxidación de las partículas que no se funden completamente. El dispositivo que se utiliza para el proceso plasma spray consta de dos electrodos: un cátodo en forma cónica situado en el interior de un ánodo cilíndrico (figura 2.3), que se extiende más allá del cátodo, formando una boquilla en su extremo. La refrigeración de los electrodos durante el proceso, se realiza por medio de unos circuitos con agua que circula en su interior, lo que evita la fusión de dichos electrodos. Un impulso de corriente crea un arco entre los dos electrodos. Este arco es mantenido por una corriente estacionaria de elevada intensidad. Un gas inerte (He, H<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> o mezclas) fluye a través del espacio comprendido entre los dos electrodos, el cual y debido al arco eléctrico establecido disocia sus moléculas en sus átomos constituyentes ionizándolos. De este modo, el gas existente en el interior del arco se transforma en un conjunto de iones y electrones muy energéticos, es decir, un plasma. La corriente en su recorrido entre los dos electrodos alcanza la boquilla del dispositivo, formando allí una llama de plasma (figura 2.3).

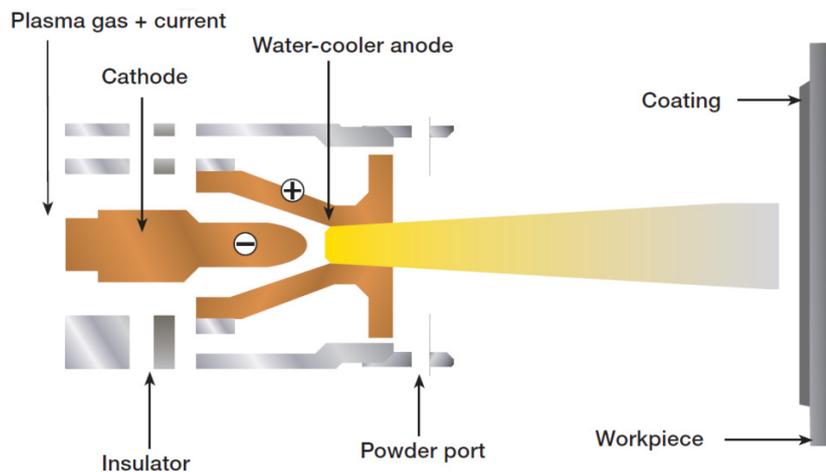


Figura 2.3 Esquema del proceso de proyección térmica por Plasma [Sulzer 2012a]

Tanto la temperatura como la velocidad de dicho plasma son muy elevadas (hasta 16000 °C y 600 m/s respectivamente), lo cual acelera las partículas de polvo inyectadas a través de un canal, fundiéndose total o parcialmente estas debido a la elevada temperatura del plasma, por la velocidad salen dirigidas hacia la superficie del material a recubrir (sustrato); allí se solidifican y acumulan, originando un recubrimiento.

Como se comentó en la motivación de esta tesis existe un interés especial en desarrollar recubrimientos que resistan a la oxidación y desgaste a elevada temperatura. Y si fuera posible, además de resistirla que redujeran la afectación térmica del sustrato. En este aspecto se está trabajando principalmente en la obtención de recubrimientos que actúen como barrera térmica. La máxima temperatura y la exposición a ambientes agresivos la sufrirá la superficie externa, por lo que un recubrimiento de este tipo puede mejorar el comportamiento en servicio del conjunto y permitir una mayor eficiencia energética de turbinas a gas, turbomáquinas e instalaciones de vapor del sector energético. Las superaleaciones base níquel han sido ampliamente utilizadas para las aplicaciones a elevada temperatura en turbomáquinas. Más del 50% de las turbinas de gas modernas son fabricadas con estos materiales. Pero es importante destacar que las especificaciones técnicas para las aplicaciones aeronáuticas y para generación de energía eléctrica son diferentes, porque existen factores diferenciadores como: la calidad del combustible, las condiciones operativas, así como los requisitos de mantenimiento de la máquina. Variando la cantidad de elementos de aleación, la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión en caliente pueden ser modificadas para adaptar la superaleación de base níquel o base cobalto a la aplicación concreta.

## 2.2. Las superaleaciones

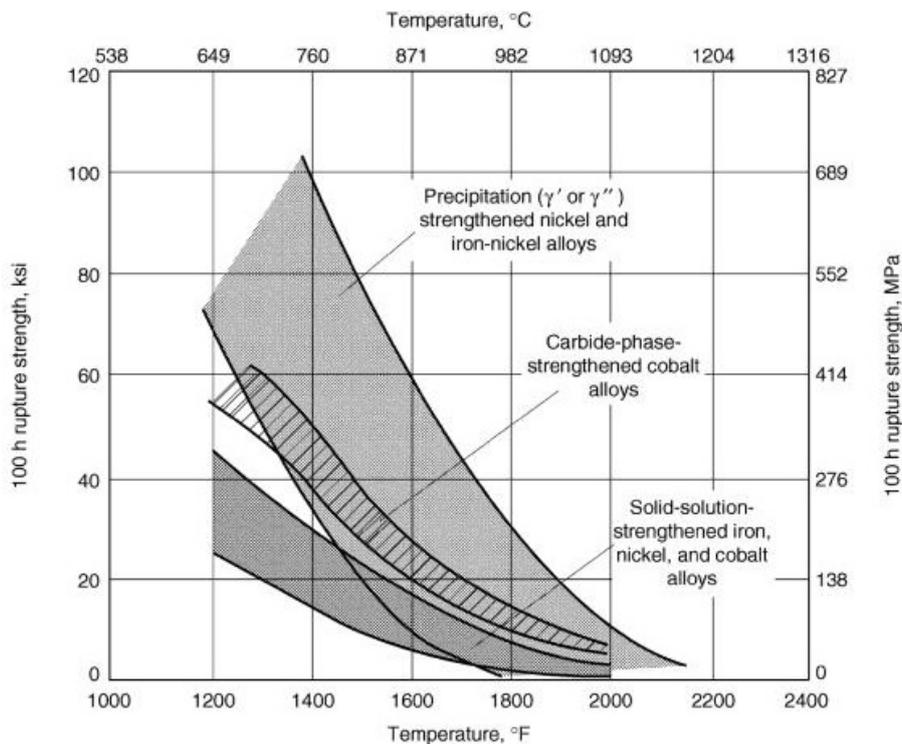
Las superaleaciones son aquellas que contienen grandes cantidades de elementos de aleación con el fin de producir una combinación de alta resistencia a altas temperaturas, a la corrosión, a las vibraciones y a la termofluencia a temperaturas hasta los 1200°C, por lo que generalmente se emplean en motores de reacción, turbinas, generadores, etc.

Existen tres familias de superaleaciones de amplio uso en la industria: las de base níquel, base hierro-níquel y las de base cobalto, generalmente usadas en aplicaciones con rango de temperaturas entre 540 °C y 1100 °C [Donachie et al. 2002]. En la figura 2.4 se muestra el comportamiento de resistencia a la fatiga a diferentes temperaturas de estas superaleaciones, siendo las más resistentes a la fatiga las superaleaciones base níquel con microestructura  $\gamma/\gamma'$ .

### 2.2.1. Superaleaciones base níquel

Las superaleaciones base níquel son aleaciones que contienen grandes cantidades de elementos de aleación siendo el níquel el principal componente, los típicos aleantes son: C, Cr, Co, Mo, Al, Ti, Ta, W y otros; por ello presentan una microestructura peculiar, causante de sus excelentes propiedades, con una distribución en dos fases, la fase

gamma ( $\gamma$ ) la cual es una solución sólida centrada en las caras que actúa como matriz, y la fase gamma prima ( $\gamma'$ ) (o en algunas aleaciones con Ti y Al la fase beta  $\beta$ ) que es una dispersión de precipitados ordenados intermetálicos, responsable de la gran resistencia de las superaleaciones, las fórmulas estequiométricas de esta fase son:  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  o  $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$  dependiendo del tipo de aleación.



**Figura 2.4** Resistencia a rotura en fatiga a 100h de superaleaciones, adaptado de: [Donachie et al. 2002]

Una superaleación de níquel, normalmente se fabrica fundiendo una cantidad de níquel y agregando cromo, cobalto y pequeñas cantidades de otros elementos, como el aluminio o el titanio, para formar la fase gamma prima. El cromo protege el producto final de la corrosión, mientras que otros metales como titanio y wolframio (tungsteno), incrementan la dureza. Después la mezcla líquida se enfría, apareciendo una masa de fase gamma de níquel-cromo. Cuando la aleación experimenta un enfriamiento posterior ya en estado sólido, se precipitan pequeños cubos de fase gamma prima dentro de la matriz de fase gamma. El tamaño final de las partículas de gamma prima se controla variando la velocidad de enfriamiento del material.

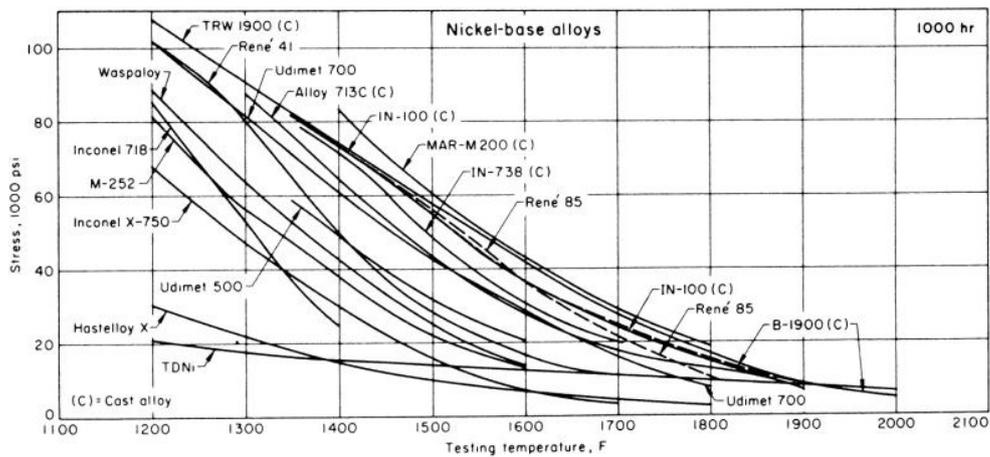
La primera superaleación de níquel fue la Nimonic 80, endurecible por precipitación, desarrollada en el año 1941 en Gran Bretaña. Es una solución sólida de níquel con 20% Cr, 2.25% Ti, y 1% de Al; siendo estos dos últimos metales útiles para la formación de precipitados de gamma prima. A principios de los años sesenta, se descubrió también otra nueva técnica de fabricación de piezas metálicas; por medio del efecto súper-plástico. Ciertos metales son susceptibles de experimentar deformaciones de su longitud inicial del orden del mil por ciento sin romperse, después de haber conseguido afinar mucho el tamaño de grano. La razón de este comportamiento radica en que los granos muy pequeños se deforman lentamente y deslizan unos respecto a otros sin perder su mutua cohesión. Así, los materiales súper-plásticos se pueden forjar en formas complejas, eliminando muchas etapas de mecanizado y de terminación. Después, las piezas así deformadas se tratan térmicamente, se enfrían rápidamente y se envejecen, para conseguir una microestructura más resistente y estable a elevada temperatura que la ofrecida por granos pequeños de la estructura súper-plástica. Los materiales fabricados súper-plásticamente son menos costosos de mecanizar.

Existen una gran variedad de superaleaciones de base níquel, siendo algunas de las más comunes las que se muestran recopilados en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Composición y tipo de algunas superaleaciones de base Níquel  
[Donachie et al. 2002]

Aleación	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Otro	Tipo
Udimet 700	15.0	53.0	18.5	5.0	3.4	4.3	0.07	<1.0 Fe 0.01 B	Conformada, endurecible por precipitación
Hastelloy B	< 1.0	63.0	< 2.5	28.0	...	...	<0.05	5.0 Fe	Conformada, solución sólida
Hastelloy X	21.0	50.0	1.0	9.0	...	...	0.1	18.0 Fe 1.0 W	Fundida
Inconel 600	15.5	76.0	...	...	...	...	0.08	8.0 Fe	Conformada, solución sólida
Rene 95	14.0	61.0	8.0	3.5	2.5	3.5	0.16	3.5 W 3.5 Nb	Conformada, endurecible por precipitación
Waspaloy	19.5	57.5	13.5	4.2	3.0	1.2	0.07	0.09 Zr	Fundida
Nimonic 90	19.5	55.5	18.0	...	2.4	1.4	0.05	1.5 Fe	Conformada, endurecible por precipitación
Incoloy 925	20.5	44.0	...	2.8	2.1	0.2	0.01	29.0 Fe	Conformada, endurecible por precipitación
Amdry 997	20.0	43.9	23.0	...	...	8.5	...	4.0 Ta 0.6 Y	Polvo atomiza- do con H <sub>2</sub>

La resistencia a alta temperatura de las aleaciones de base níquel es una de las características por las cuales se emplean en aplicaciones como los motores y turbinas de gas, en la figura 2.5 se muestra la resistencia a diferentes temperatura de aleaciones base níquel expuestas durante 1000 h.

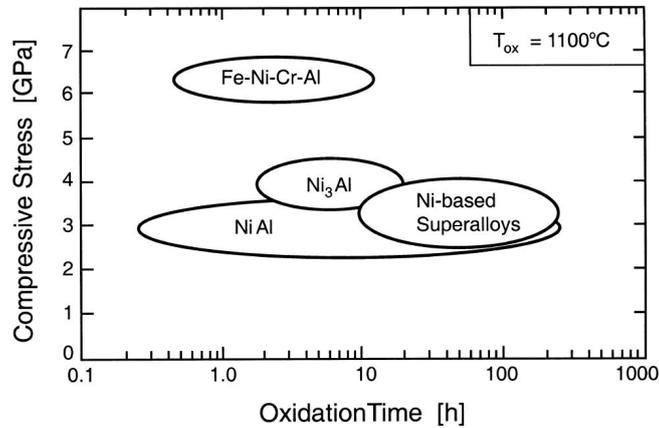


**Figura 2.5** Efecto de la temperatura en la resistencia a la fatiga a 1000h, de las superaleaciones base níquel [Donachie et al. 2002]

Otra de las características importantes a destacar en las aleaciones de base níquel es su resistencia a la corrosión a alta temperatura, la cual se debe a los altos contenidos de níquel con cromo o cobalto, en la figura 2.6 se muestra la comparación de varias aleaciones que contienen níquel expuestas a diferentes tiempos de oxidación a 1100 °C y la resistencia a compresión obtenida, donde se observa un buen equilibrio entre propiedades mecánicas y tiempo de exposición a la oxidación a alta temperatura para las aleaciones de base níquel.

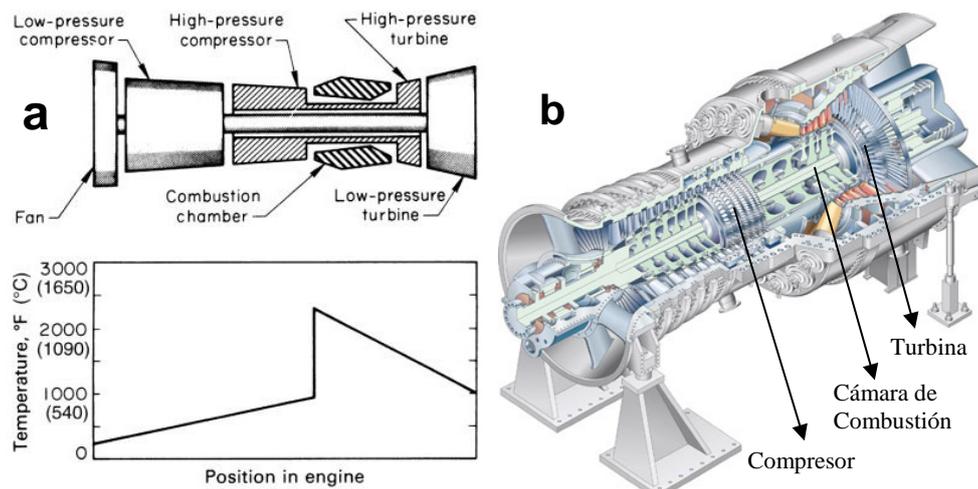
### 2.2.1.1 Aplicaciones de las superaleaciones de base níquel

Debido a las propiedades mencionadas anteriormente, estas aleaciones son empleadas para la construcción de piezas en turbinas de gas (álabes, paletas, discos), turbo reactores de avión, toberas y cámaras de combustión, reactores químicos, generadores, etc. En la figura 2.7 se muestran las secciones de una turbina de gas y las temperaturas alcanzadas en su interior, ésta aplicación es quizás una de las más representativas de las superaleaciones base níquel, las cuales se emplean también como sustrato y como recubrimiento de piezas expuestas en las zonas de mayor temperatura (cámara de combustión y turbinas de alta y baja presión).

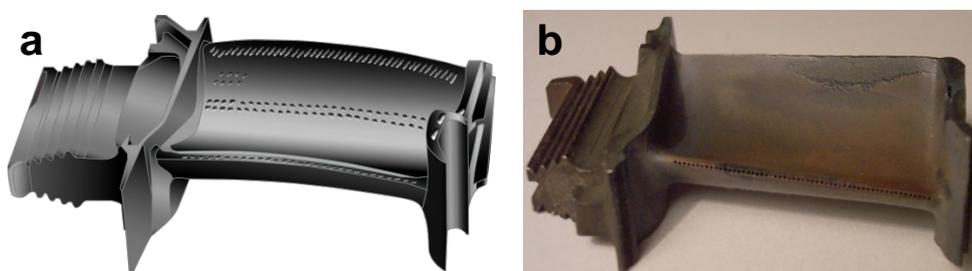


**Figura 2.6** Comparación del tiempo de oxidación (a 1100 °C) bajo esfuerzo residual a compresión de diferentes aleaciones que contienen níquel [Lipkin et al. 1996]

Un ejemplo de aplicación práctica de las superaleaciones de base níquel es la fabricación de álabes para una turbina de gas, en la Figura 2.8a se muestra una representación 3D de un álabes típico, mientras que en la Figura 2.8b se muestra un alabe real con signos de daño por corrosión y oxidación a alta temperatura. Los álabes suelen fabricarse con superaleaciones y capas de barrera térmica con aleaciones MCrAlY como recubrimiento para soportar las condiciones extremas de temperatura y atmosfera de trabajo.



**Figura 2.7** Esquema de una turbina de gas a) temperaturas alcanzadas [Donachie et al. 2002] y b) Partes de una turbina Industrial Siemens SGT5-8000H de 375 MW



**Figura 2.8** Álabes de turbinas de gas **a)** Álabes modelados en 3D con agujeros de ventilación y **b)** Álabes reales de motor de reacción Turbo-Union RB199 luego de un tiempo en servicio [Boyce 2012]

### 2.2.1.2 Propiedades mecánicas de recubrimientos base níquel

El níquel es un elemento versátil, ya que tiene solubilidad sólida completa y a su vez alta solubilidad con otros tantos elementos, por ello se han desarrollado múltiples aleaciones comerciales, en este trabajo se enfocará en las aleaciones destinadas para recubrimientos. El hierro y el cobalto tienen un alto grado de solubilidad con el níquel, mientras que el límite de solubilidad del cromo en el níquel es alrededor de 35 a 40%, y alrededor del 20% para el molibdeno, la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) de la matriz  $\gamma$  del níquel puede ser endurecida por endurecimiento por solución sólida, por precipitación de carburos y precipitación por envejecimiento [Davis 2000].

La aleación NiCoCrAlY es una superaleación de base níquel que frecuentemente se combina con 20-23% en peso de Co, 17-20% de Cr, 11-20% de Al, 0.5-0.7% de Y, y otros aleantes en baja proporción como Ta, Hf o Si. En diversas publicaciones se ha reportado las propiedades mecánicas de este material como recubrimiento o capa de unión en barreras térmicas, en la tabla 2.2 se muestra una recopilación de las propiedades mecánicas de aleaciones NiCoCrAlY similares a la utilizada en esta investigación. Las propiedades físicas y mecánicas de los elementos químicos que conforman esta aleación se muestran en la tabla 2.3, siendo los elementos tantalio, cobalto, cromo y níquel los de mayor dureza y resistencia mecánica. Cada uno de los elementos en las aleaciones MCrAlY tiene una finalidad en el comportamiento de la misma, así grandes cantidades de Cr y Co con pequeñas adiciones de Ta proporcionan el endurecimiento por solución sólida. Estos efectos son bastante estables, actuando los bordes de grano como frenos en el avance de las dislocaciones, lo que provoca la resistencia a la termofluencia (típica de estas aleaciones). Pequeñas cantidades o trazas de carbono, que en combinación con otros elementos aleantes como el Ta, producen una red de finas partículas de carburo de tantalio muy estables; Estos carburos (TaC) poseen una extraordinaria dureza. El aluminio forma precipitados endurecedores, coherentes con la matriz,

del tipo gamma prima ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) durante el envejecimiento, que aumenta la resistencia de la aleación, sobre todo a altas temperaturas [Bhadeshia 2014].

**Tabla 2.2.** Propiedades mecánicas de recubrimientos con superaleaciones NiCrAlY y NiCoCrAlY

Aleación	Condición	Módulo de Elasticidad (GPa)	Esfuerzo de Fluencia 0.2% (MPa)	Coefficiente de Poisson	Autor
NiCrAlY	Bond coat aplicado por LVPS sin TT	210	---	---	[Kim et al. 2009]
40.4Ni, 18.8Co, 16.4Cr, 23.3Al, 0.3Y, 0.1Hf y 0.7Si	Bond coat aplicado por LPPS sin TT	155	1200	---	[Hemker et al. 2008]
Ni, 20Co, 18Cr, 12.5Al, 0.6Y	Bond coat aplicado por plasma spray sin TT	210	---	0.28	[Roy et al. 2011]
Ni, 22Co, 17Cr, 12.5Al, 0.25Hf, 0.4Si, 0.6Y	Bond coat aplicado por LPPS sin TT	200	---	0.30	[Xu et al. 2004]
53Ni, 15Co, 20Cr, 11Al, 0.5Y	Recubrimiento por plasma spray tratado a 1100 °C	160	95.2 @ 800°C	---	[Taylor et al. 1996]
Ni, 23Co, 17Cr, 12Al, 0.5Y	Bond coat aplicado por plasma spray al aire sin TT	137	---	0.30	[Eskner et al. 2004]
Ni, 23Co, 17Cr, 12Al, 0.5Y	Bond coat por plasma spray al aire tratado a 1000 °C	226	---	0.30	[Eskner et al. 2004]
NiCoCrAlY	Plasma spray coating	---	950	---	[Hebsur et al. 1986]
Ni, 22Co, 18Cr, 12.5Al, 0.3Y, 0.15Hf, 0.25Si	Bond coat por plasma spray al vacío sin TT	170	---	---	[Haynes et al. 2000]

Elementos como el cromo y el aluminio promueven óxidos que contribuyen a la resistencia a la oxidación, ya que forman óxidos en la superficie externa, tales como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente, siendo el cromo el principal elemento requerido para la resistencia a la corrosión a alta temperatura [Donachie et al. 2002]. El níquel brinda la estabilidad en la fase matriz gamma, mientras que el itrio es añadido en bajas concentraciones para mejorar la adherencia de la capa de óxido que se forma a altas temperaturas (en aplicaciones de recubrimiento o en sistemas de barrera térmica).

**Tabla 2.3** Propiedades físicas y mecánicas de elementos químicos presentes en aleaciones MCrAlY

Elemento	Peso atómico (amu)	Estructura	Dureza (HV)	Esfuerzo de Fluencia (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Coefficiente de Poisson
Níquel (Ni)	58.710	FCC	150	317	450	207	0.310
Cobalto (Co)	58.933	HCP	253	415	760	211	0.320
Cromo (Cr)	51.996	BCC	131	362	413	248	0,210
Aluminio (Al)	26.996	FCC	35	110	150	68	0.345
Itrio (Y)	88.906	HCP	40	67	150	63.5	0.243
Tantalio (Ta)	180.948	BCC	200	600	780	186	0.350

Fuente: Catálogos de [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com) y [www.matweb.com](http://www.matweb.com)

### 2.2.2. Superaleaciones base Cobalto

Las superaleaciones base cobalto son aleaciones que contienen grandes cantidades de elementos de aleación siendo el cobalto el principal componente, los típicos aleantes son: C, Cr, Ni, Al, Mo, Ti, Ta, W y otros; estas superaleaciones son conocidas por su buena resistencia al desgaste, corrosión y oxidación a alta temperatura, es por ello que se utilizan al igual que las superaleaciones base níquel en aplicaciones donde se requiere resistencia a alta temperatura, como en álabes, discos y rotores en turbinas. Muchas de las propiedades de estas superaleaciones provienen de la naturaleza cristalográfica del cobalto (particularmente su resistencia a la fatiga), así como también por el efecto de endurecimiento por solución sólida del cromo, tungsteno y molibdeno; la formación de carburos metálicos, y la resistencia a la corrosión impartida por el cromo. Al igual que las superaleaciones base níquel las de base cobalto suelen tener una microestructura de dos fases. La superaleación CoNiCrAlY en particular tiene una microestructura  $\gamma/\beta$ , en las cuales la fase gamma ( $\gamma$ ) es una solución sólida centrada en las caras (fcc) que actúa como matriz, y la fase beta ( $\beta$ ) la cual es una fase rica en aluminio.

La ductilidad en recubrimientos base cobalto se incrementa con la cantidad de cromo en la aleación, a la par que se incrementa la resistencia con el contenido de aluminio, los recubrimientos NiCrAlY tienen una temperatura de transición dúctil-frágil (DBTT: *ductile-to-brittle transition temperature*) más alta que los recubrimientos CoNiCrAlY. La DBTT de ambos recubrimientos se incrementa con el aumento de cromo y/o contenido de aluminio (figura 2.9). Los recubrimientos NiCoCrAlY que contienen 20 a 26% de Co son significativamente más dúctiles que los recubrimientos NiCrAlY o CoCrAlY [Donachie et al. 2002]. La ductilidad de los recubrimientos con alto contenido de alu-

minio a veces puede ser mejorada por refusión láser del recubrimiento. Una fina capa superficial del revestimiento se funde y rápidamente se temple por la diferencia de temperatura con el sustrato (frío), refinando así el tamaño de grano del recubrimiento. Tamaños de grano más pequeños generalmente equivalen a una mejor ductilidad en los metales.

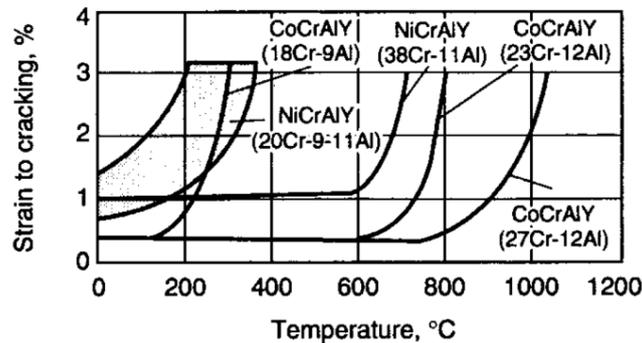


Figura 2.9 Ductilidad a alta temperatura en recubrimientos MCrAlY [Donachie, Donachie 2002, p. 322]

### 2.2.2.1 Propiedades mecánicas de recubrimientos base cobalto

En las superaleaciones base cobalto utilizadas como recubrimiento, además de la ductilidad, otras propiedades mecánicas son deseables a alta temperatura, como la dureza, módulo elástico, resistencia mecánica (límite elástico y esfuerzo máximo) y la resistencia al desgaste. Las aleaciones de estelita son quizás las más conocidas de las superaleaciones base cobalto, éstas se derivaron de las aleaciones Co-Cr-W desarrolladas por Haynes [Davis 2000], sin embargo, cuando se requiere alta resistencia a elevadas temperaturas las aleaciones CoNiCrAlY son las más utilizadas [Pomeroy 2005]. Uno de los trabajos más extenso y minucioso sobre determinación de propiedades mecánicas a elevadas temperaturas en recubrimientos MCrAlY es el reportado por Itoh y colaboradores [Itoh et al. 1999]. El módulo elástico de los recubrimientos CoNiCrAlY y CoCrAlY a alta temperatura es ligeramente superior a lo obtenido en recubrimientos NiCrAlY y NiCoCrAlY (figura 2.10a), mientras que la dureza es ligeramente inferior (figura 2.10b), el comportamiento de la dureza en caliente de los recubrimientos NiCrAlY es superior a otros recubrimientos y se mantiene por encima de los 400 HV hasta los 900 °F, a partir de ésta temperatura todos los recubrimientos MCrAlY tienen una caída pronunciada en el comportamiento de la dureza debido al incremento de la ductilidad a esta temperatura, y asociado también a la temperatura de transición.

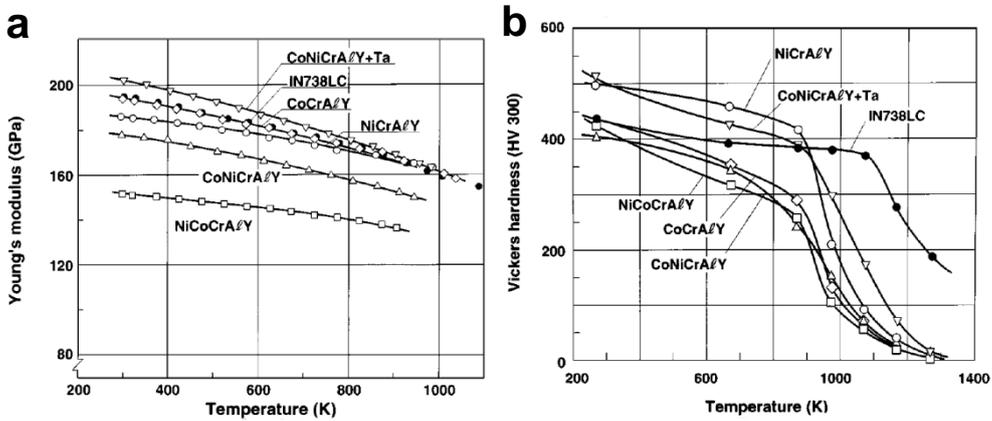
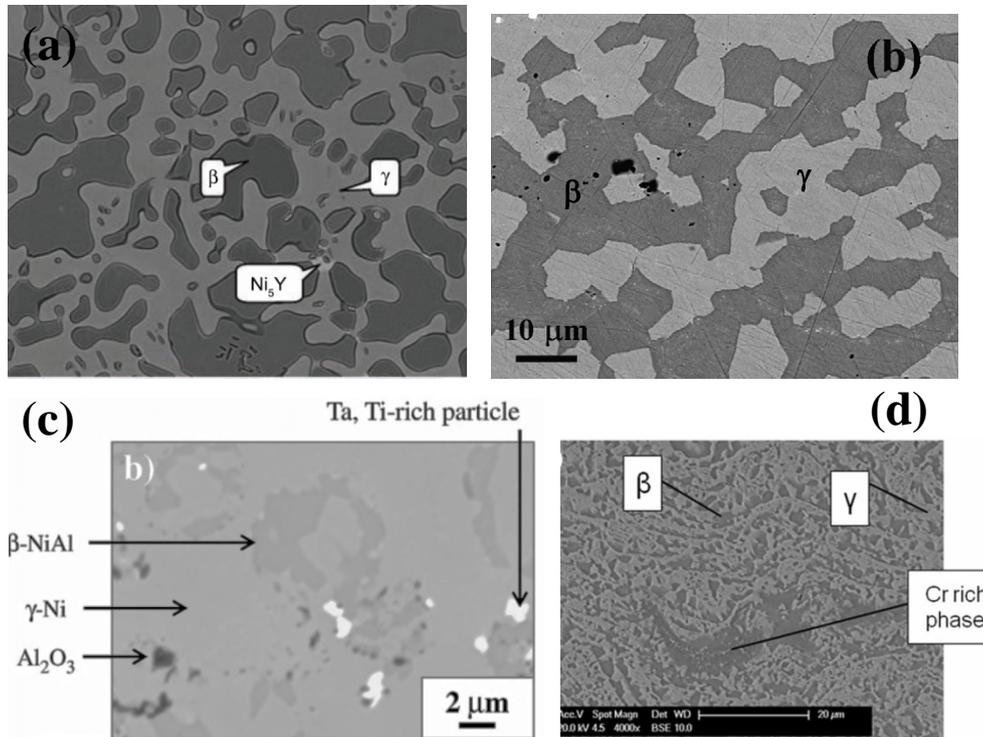


Figura 2.10 Evolución de propiedades mecánicas con la temperatura en recubrimientos MCrAlY plasma spray de baja presión (LPPS) a) módulo elástico b) dureza Vickers [Itoh et al. 1999]

### 2.2.3. Fases, cristalografía y microestructura típica en las aleaciones MCrAlY

Las aleaciones NiCrAlY y NiCoCrAlYTa presentan una microestructura típica de dos fases, la matriz que es una solución sólida de níquel denominada  $\gamma$ -Ni con elementos en solución como el cobalto, cromo y aluminio, y la otra fase es un compuesto intermetálico denominado  $\beta$ -NiAl, se observan en la microestructura de color claro la fase  $\gamma$ -Ni y de color oscuro la fase  $\beta$ -NiAl, las cuales se observan en las figuras 2.11a y 2.11b. En particulares composiciones químicas de éstas aleaciones algunos precipitados de  $\alpha$ -Cr y  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al pueden estar presentes dentro de los granos de las fases  $\beta$ -NiAl y  $\gamma$ -Ni, el Itrio generalmente se encuentra separado en una fase Ni-Y rica en itrio [Oquab et al. 2007, Song et al. 2011a, Liang et al. 2011]. También el tantalio en caso de estar presente, forma carburos de tantalio (TaC) o partículas ricas en tantalio [Pereira et al. 2015a, Juárez et al. 2010, Vande Put et al. 2010], tal como se muestra en la figura 2.11c. En el caso de las aleaciones base cobalto como la CoNiCrAlY la microestructura es  $\gamma/\beta$  (figura 2.11d), pero en este caso la matriz es una solución sólida de cobalto y níquel, comúnmente denominada  $\gamma$ -Co con elementos en solución sólida como el níquel y el cromo, mientras que la fase oscura es la fase rica en aluminio denominada  $\beta$ -CoAl, aunque por la alta solubilidad del níquel en el cobalto y viceversa algunos autores la reportan como  $\beta$ -(Co,Ni)Al.

En la tabla 2.4 se muestra la cristalografía de las fases típicas comentadas anteriormente, mientras que en la Figura 2.12 se muestra la estructura atómica de las principales fases en aleaciones NiCrAlY, NiCoCrAlYTa y NiCoCrAlY:  $\gamma$ -Ni,  $\beta$ -NiAl y  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al. La estructura atómica de las fases  $\gamma$ -Co y  $\beta$ -CoAl en las aleaciones base cobalto son muy similares a las encontradas en las superaleaciones base níquel, debido a que el níquel y cobalto tienen similar peso atómico.

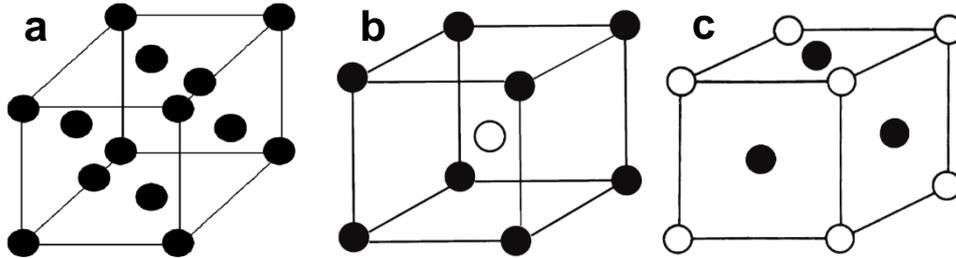


**Figura 2.11** Micrográficas de aleaciones MCrAlY **a)** Aleación NiCoCrAlY tratada a 1100 °C por 100h [Liang *et al.* 2011], **b)** NiCoCrAlYTa bond coat por LPPS y tratado a 1100 °C por 45 min [Hemker *et al.* 2008], **c)** Recubrimiento de NiCoCrAlYTa mediante proceso Tribomet [Vande Put *et al.* 2010] y **d)** Recubrimiento VPS CoNiCrAlY tratado a 800 °C por 840h [Saeidi *et al.* 2011]

**Tabla 2.4** Propiedades cristalográficas de principales fases/elementos de las aleaciones MCrAlY

Fase / Elemento	Estructura cristalina	Grupo espacial	Número de grupo espacial	Símbolo de estructura (Pearson)	Parámetro de red (nm)
γ-Ni	FCC	Fm3m	225	---	0.3524
Co	HCP	P63/mmc	194	---	a=b=0.2507 c=0.4069
β-NiAl	BCC	Pm3m	221	B2	0.2887
γ'- Ni <sub>3</sub> Al	FCC	Pm3m	221	L1 <sub>1</sub>	0.3568
Y	HCP	P63/mmc	194	---	a=b=0.3647 c=0.5731
TaC	Cubica tipo NaCl	Fm3m	225	cF8	0.4427
Ta	BCC	Im-3m	229	--	0.3301

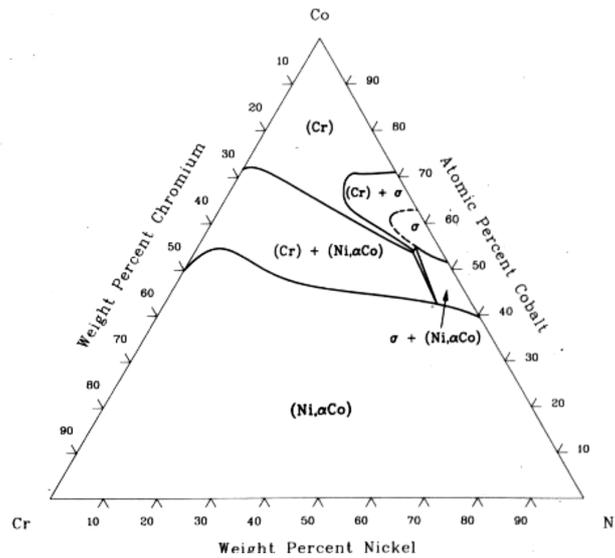
Fuente: [Dey 2003] y [http://www.webelements.com/crystal\\_structure.html](http://www.webelements.com/crystal_structure.html)



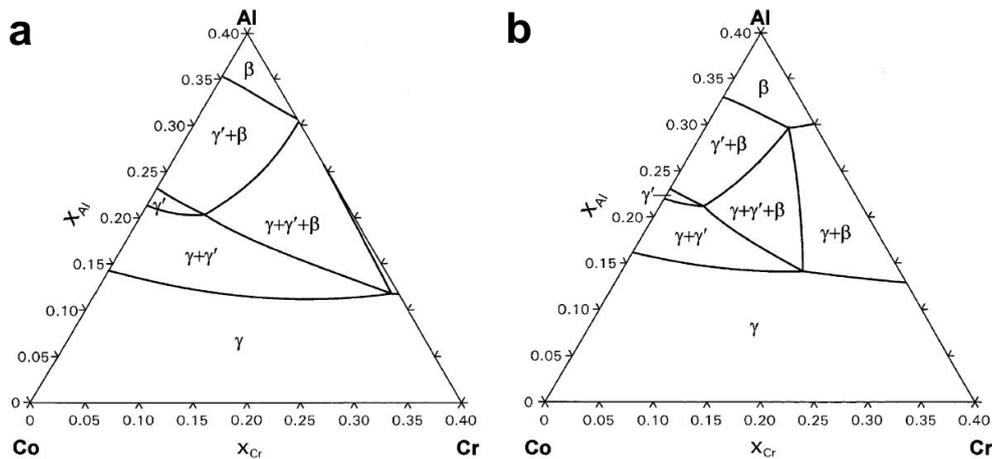
**Figura 2.12** Estructuras atómicas a)  $\gamma$ -Ni b)  $\beta$ -NiAl y c)  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, en todas los átomos de Aluminio están en blanco y los átomos de Níquel en negro

#### 2.2.4. Diagramas térmicos de aleaciones MCrAlY

Las superaleaciones de base níquel como las NiCrAlY, NiCoCrAlY y las base cobalto como las CoNiCrAlY presentan complejidad para la obtención de sus diagramas de transformación de fase, debido a que poseen cuatro elementos en alta proporción, por lo que no es fácil conseguir en la literatura esta información. Sin embargo, se han publicado diagramas ternarios isotérmicos Ni-Cr-Co como el mostrado en la figura 2.13, donde se puede obtener las transformaciones de fase a 1200 °C. Otros estudios como los llevados a cabo por Bursík [Buršík et al. 2006] han obtenidos diagramas cuaternarios isotérmicos para aleaciones Ni-Al-Cr-Co con contenidos de níquel cercanos al 60% y temperaturas de 1000 °C y de 1100 °C, las cuales se muestran en la Figura 2.14.



**Figura 2.13** Diagrama ternario Co-Cr-Ni, sección isotérmica a 1200 °C [Jin 1981]



**Figura 2.14** Diagramas cuaternarios Ni-Al-Cr-Co para un contenido de 60% de níquel **a)** sección isotérmica a 1000 °C, **b)** sección isotérmica a 1100 °C [Buršík et al. 2006]

### 2.3. Oxidación a alta temperatura en recubrimientos MCrAlY

Cuando un recubrimiento MCrAlY se expone a altas temperaturas, reacciona el oxígeno presente en la atmósfera provocando el fenómeno de oxidación. El crecimiento de la cascarilla de óxido es un fenómeno de control dominante en la durabilidad de los sistemas de barrera térmica. Debido a que la capa de unión presenta generalmente gran cantidad de aluminio, se forma alúmina en preferencia a otros óxidos, siendo esta preferencia debida a su baja tasa de crecimiento y su gran adherencia [Wright et al. 1999]. La capa de óxido se forma debido a que el TBC permite la entrada de oxígeno disponible en la atmósfera que reacciona con el aluminio de la capa de unión, en la superficie de éste es donde se producen las imperfecciones que afectan la integridad y durabilidad del sistema de barrera térmica (figura 2.1 de la sección 2.1), es por ello que múltiples estudios se llevan a cabo para minimizar estas imperfecciones, tales como espesor inadecuado de la capa de óxido, falta de homogeneidad, grietas, etc. Diversos autores han evaluado los mecanismos de oxidación a alta temperatura de los recubrimientos MCrAlY empleados frecuentemente como recubrimiento de anclaje. A altas temperaturas la mayoría de los metales inevitablemente se oxida, y una amplia gama de condiciones, así como diversas interacciones entre los materiales de recubrimiento, el sustrato y el ambiente se pueden esperar, tales como: la difusión, interdifusión, descomposición, volatilización y crecimiento de la capa de óxido [Young 2008].

En los recubrimientos MCrAlY empleados como capa de unión o anclaje, la superficie exterior se oxida para formar un óxido crecido térmicamente (TGO) que es la superfi-

cie a la que se adhiere el material cerámico en TBCs. El comportamiento de oxidación a alta temperatura del revestimiento puede ser muy influenciado tanto por las propiedades del recubrimiento como por la porosidad generada y la oxidación de los constituyentes MCrAlY durante el proceso de deposición [Serghini et al. 2000].

Generalmente las superaleaciones MCrAlY utilizadas como recubrimiento de anclaje en TBCs contienen entre un 5% y un 8% en peso de aluminio y más de un 12% de cromo, esta combinación permite la formación de una capa fina de alúmina. Para mejorar la integridad de la capa de alúmina se agregan pequeñas cantidades de elementos reactivos como el Y, Re y Hf que mejoran la adherencia de la capa de óxido. En particular la presencia de inclusiones de óxidos itrio-aluminio en la formación de la capa de óxido crecida por efecto térmico es beneficiosa en los recubrimientos de anclaje [Gil et al. 2009, Toscano et al. 2006].

La cinética de oxidación puede ser representada como funciones matemáticas dependientes del comportamiento de la ganancia de peso (por unidad de superficie o volumétrica) o del espesor de la cascarilla de óxido superficial en función del tiempo de oxidación, las leyes más frecuentes que determinan la velocidad de reacción de los mecanismos de oxidación pueden ser: lineal (proporcional al tiempo), parabólica (crecimiento retardado en el tiempo), logarítmica (crecimiento acelerado), potencial (crecimiento acelerado suave) o combinaciones entre ellas. En la figura 2.15 puede observarse la diferencia entre cada uno de estos modelos aplicados a la evolución de la ganancia de peso o el espesor de capa de óxido vs tiempo de oxidación en un ensayo de oxidación isotérmica.

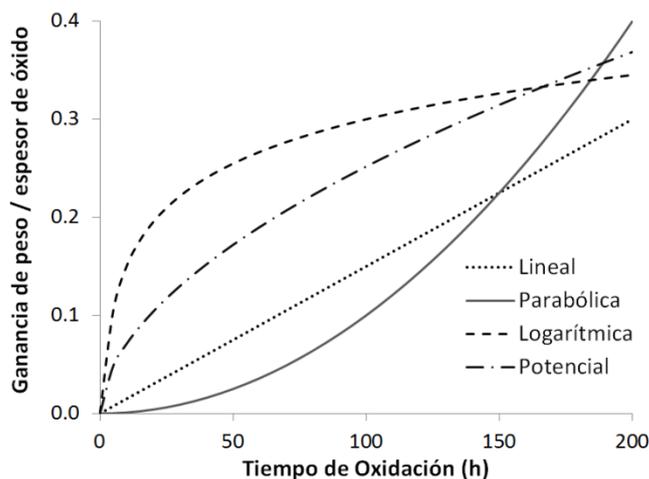
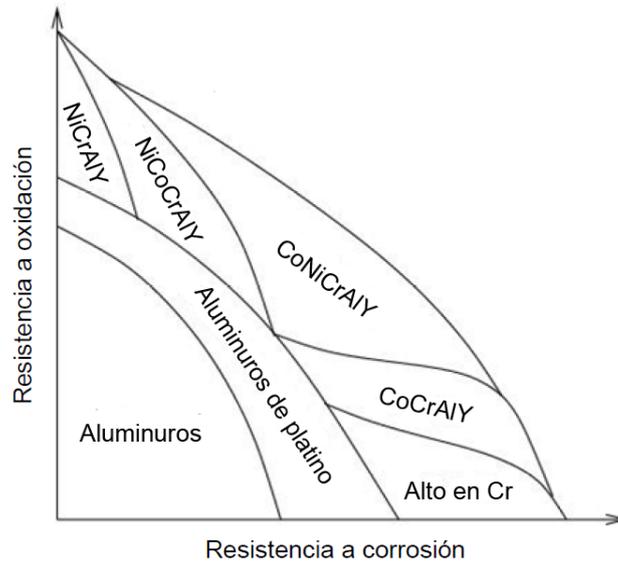


Figura 2.15 Comportamientos típicos en la cinética de oxidación isotérmica

La velocidad de las distintas reacciones de oxidación que ocurren en un material, particularmente en aleaciones complejas, y el modelo matemático que mejor lo describe, depende de una gran cantidad de factores, tales como temperatura, presión parcial de oxígeno de la atmósfera, elementos presentes en el material, preparación superficial, tasa de calentamiento, etc. Pocas veces una aleación de ingeniería sigue una cinética de oxidación lineal, por lo que modelos crecientes como el parabólico o el potencial describen mejor el crecimiento del óxido que va acompañado de una disminución diferencial de la velocidad de oxidación en las superaleaciones y en particular en aleaciones MCrAlY como las usadas este trabajo.

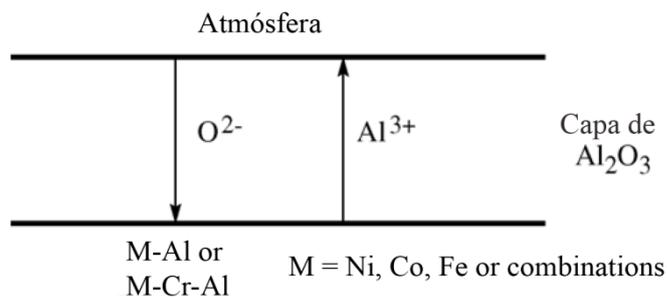
La resistencia a la oxidación puede definirse como la capacidad de un material de protegerse de la degradación o deterioro ante la atmósfera (principalmente de oxígeno) que lo rodea. En el caso de la oxidación a alta temperatura la protección puede obtenerse por el bloqueo de la difusión de oxígeno hacia el interior del recubrimiento o el sustrato, esto se logra con un óxido superficial denso, o con intercapas, lo ideal sería limitar la oxidación del recubrimiento/sustrato a la velocidad de difusión en estado sólido de las especie que se difunde más rápido (ya sea a través del material en sí o por el camino más fácil, como los límites de grano).

En el caso de las superaleaciones MCrAlY se ha comprobado que ésta resistencia a alta temperatura está relacionada con el comportamiento ante la corrosión, debido a que los elementos químicos que la constituyen pueden ser sensibles al deterioro que provocan otros elementos presentes en la atmósfera de servicio diferentes al oxígeno. La combinación de níquel y aluminio presentes en las aleaciones NiCrAlY y NiCoCrAlY incrementan considerablemente la resistencia a la oxidación a alta temperatura, aunque reducen la resistencia a la corrosión, tal como se observa en la figura 2.16. Mientras que elementos como el cobalto y el cromo mejoraran la resistencia a la corrosión, por ello un equilibrio de buena resistencia a la oxidación y buena resistencia a la corrosión se puede lograr con el uso de aleaciones CoNiCrAlY. Como se comentó antes la presencia de itrio mejora la adherencia y propiedades mecánicas de la cascarilla de óxido incrementando la resistencia a la oxidación.



**Figura 2.16** Resistencia a la oxidación a alta temperatura y resistencia a la corrosión para diferentes aleaciones e intermetálicos, adaptado de: [Schutze 2000]

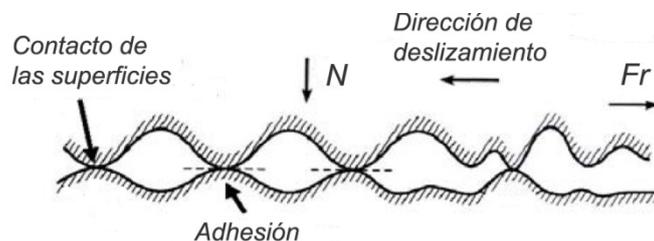
La formación de alúmina es la clave en la resistencia a la oxidación a alta temperatura, en el caso de las superaleaciones MCrAlY el mecanismo principal de formación puede ser la difusión, sin considerarse el efecto de itrio como elemento reactivo, donde aniones de O pueden difundirse hacia el interior y/o cationes de Al se difunden hacia el exterior [Pint et al. 2006], tal como se muestra en el esquema de la figura 2.17.



**Figura 2.17** Esquema del caso general de difusión a alta temperatura a través de la superficie de óxido o cascarilla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en aleaciones MCrAl, adaptado de: [Pint et al. 2006]

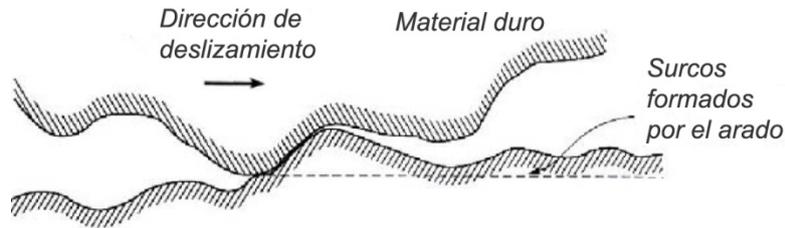
#### 2.4. Fricción y desgaste en recubrimientos MCrAlY

Los recubrimientos se utilizan en algunas aplicaciones de ingeniería para reducir la fricción y el desgaste que se obtendría con el sustrato sin recubrimiento. En el caso de los recubrimientos MCrAlY esto se logra incluso a alta temperatura. Para evaluar el comportamiento de fricción y desgaste se suelen realizar ensayos tribológicos en seco o lubricados que simulen las condiciones de servicio (velocidad, carga, temperatura, humedad, etc.), uno de los más empleados por su versatilidad es el ensayo de pin sobre disco o bola sobre disco [ASTM 2010, DIN 1992] en el cual el material a evaluar gira a una determinada velocidad de rotación y el contramaterial (bola o pin) se pone en contacto con la superficie del material con una carga normal a la superficie con magnitud conocida (masa o peso), el equipo es capaz de registrar la fuerza radial que se genera por la fricción y mide el desplazamiento del pin o la bola para monitorear el desgaste. A partir de las mediciones es posible calcular el coeficiente de rozamiento dinámico y el volumen removido. Los mecanismos de fricción que se presentan entre dos cuerpos en contacto y con movimiento relativo son comunes en los materiales metálicos, el más probable es la adhesión de superficies con aspereza (rugosas), que se observa en detalle en la figura 2.18, las interacciones interatómicas provocan la unión adhesiva de los materiales en contacto, que genera fuerzas adhesivas por contacto, las uniones adhesivas se rompen si la fuerza supera la carga de cizallamiento.



**Figura 2.18** Mecanismo de fricción asociado a la adhesión de superficies rugosas

La rugosidad juega un papel importante en la fricción generada entre dos superficies, ya que puede incrementar o disminuir la fricción entre ambas. Otro mecanismo de fricción se produce por el arado de la superficie (figura 2.19), ya que siempre el contramaterial es mucho más duro que el material a evaluar, la fuerza se origina por la deformación elástica y posiblemente plástica cuando una superficie opuesta más dura se mueve a través de una superficie más suave o más elástica, la cual se incrementa si se generan partículas desprendidas que se interponen en las superficie de contacto.



**Figura 2.19** Mecanismo de fricción asociado al arado provocado por un material duro

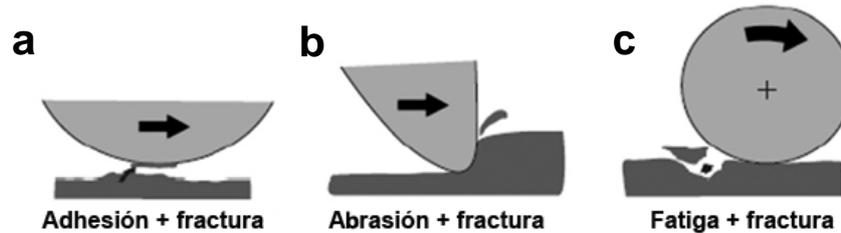
También se puede generar únicamente la deformación elástica del material, de forma continua dentro de una de las superficies en movimiento, causando un efecto de histéresis que incrementa la fricción.

El desgaste es el proceso de desprendimiento de material de una superficie. Es diferente de la fricción en el sentido de que no está teniendo lugar en un momento determinado, sino durante un período de tiempo cuando las superficies están en contacto por movimiento deslizante por ejemplo. El desprendimiento de material puede ser debido a diversos mecanismos [Holmberg *et al.* 2007], entre los que se tienen:

- 1) *adherencia + fractura*, que es la remoción debida al efecto adhesivo, ya que la fuerza de corte causa alta tensión y esfuerzos de corte en la superficie que exceden la resistencia del material, una grieta se forma, lo que resulta en el crecimiento de grietas y desprendimiento de material (figura 2.20a), por este mecanismo se forman las partículas de desgaste (*wear debris*).
- 2) *abrasión + fractura*, se genera debido a que una superficie dura deforma plásticamente a una superficie más suave y la deforma en la medida en que tales tensiones, principalmente de alto cizallamiento se forman y exceden la resistencia del material y se forma una grieta, resultando en el crecimiento de la grieta, la fractura y el posterior desprendimiento de material, dejando una huella característica en la superficie (figura 2.20b), por este mecanismo también se pueden generar partículas de desgaste. El proceso de desgaste abrasivo comprende dos situaciones generales: abrasión de dos cuerpos a bajas tensiones de contacto, y abrasión de tres cuerpos, cuando partículas duras abrasivas están entre los dos cuerpos en contacto, complicando el fenómeno.
- 3) *la fatiga + fractura*, se genera por los ciclos de cargas de compresión en la superficie deformada, suele generar desprendimientos de material en grandes porciones (figura 2.20c), el proceso puede tener lugar durante un número elevado de ciclos de alta carga.

La clasificación anterior de los mecanismos básicos de desgaste se centra en la forma de eliminación del material que se lleva a cabo, y se muestran en la figura 2.20. Por

esta razón el desgaste triboquímico no está incluido. Los procesos químicos que tienen lugar en una superficie son sin duda importantes, pero no son los mecanismos que causan la mayor eliminación de material en aleaciones MCrAlY.



**Figura 2.20** Mecanismos de desgaste por deslizamiento básicos: a) adhesión b) abrasión y c) fatiga  
Adaptado de: [Holmberg et al. 2007]

La forma de cuantificar el desgaste puede ser mediante el volumen removido, aunque no es un indicativo normalizado, ya que se puede obtener mayor desgaste con mayor carga normal en el ensayo, así como con mayor tiempo o distancia de deslizamiento. Para considerar las variables particulares del ensayo por deslizamiento se desarrolló un modelo simplificado de la tasa de desgaste propuesto por Lancaster [Lancaster 1967], basada en el desgaste volumétrico y que se muestra en la ecuación 2.1.

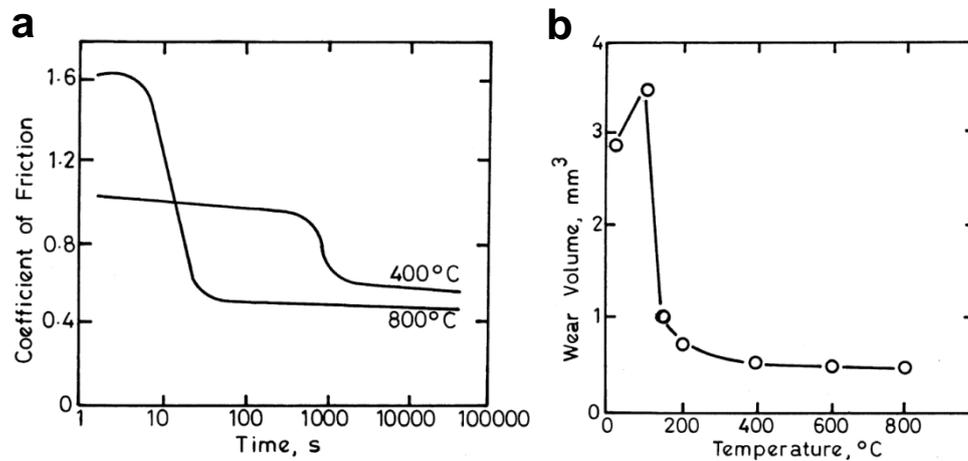
$$W_{vol} = \frac{Vol_r}{F_N \cdot L} \quad (Ec. 2.1)$$

Donde  $W_{vol}$  es la tasa de desgaste volumétrica,  $Vol_r$  es el volumen removido,  $F_N$  es la carga normal y  $L$  es la distancia de deslizamiento correspondiente al volumen removido. Esta forma de calcular el desgaste es normalizada y permite comparar los resultados obtenidos en materiales con distintos parámetros de ensayo.

El índice o tasa de desgaste y el coeficiente de fricción son parámetros importantes en el rendimiento de los componentes recubiertos y sometidos a contacto dinámico con otras partes. La oxidación de los metales puede influir en estos procesos de desgaste y mecanismos de daño [Stott 2002]. El comportamiento a desgaste a alta temperatura en recubrimientos MCrAlY ha sido estudiado por varios autores, tratando de mejorar el comportamiento de éstos con la inclusión de partículas de cerámica en el recubrimiento MCrAlY [Zhao et al. 2004b, Li et al. 2004, Wang et al. 2012, Wang et al. 2011, Chun et al. 2013].

A alta temperatura el comportamiento de la fricción y el desgaste cambia en las superaleaciones base níquel, disminuyendo la magnitud del coeficiente de rozamiento y del

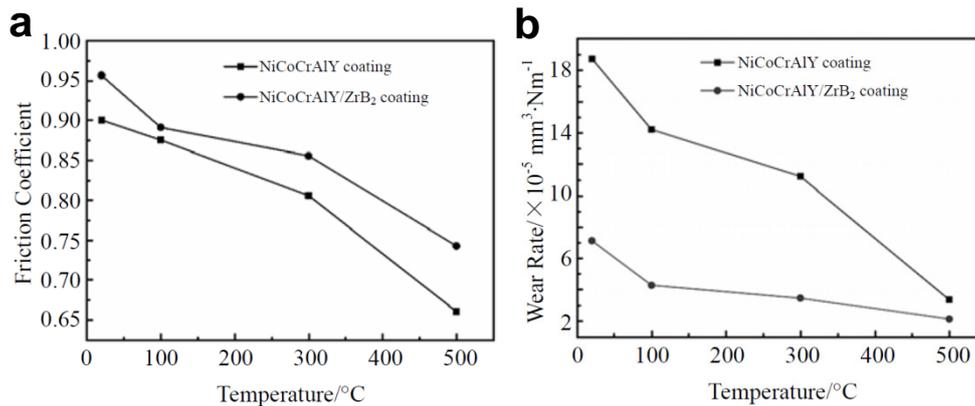
volumen removido [Stott 2002], tal como se observa en la figura 2.21 para una superaleación base níquel Nimonic 75. Hay una correlación muy estrecha entre la caída en la fricción y la aparición de valores de resistencia de contacto positiva y persistente, a través de las superficies de contacto, lo que indica el desarrollo de capas de alta resistencia sobre esas superficies. Además, las tasas de desgaste disminuyen con el tiempo y pueden llegar a ser muy bajas a partir de la caída en la fricción. Los estudios detallados de las huellas de desgaste han demostrado que estos cambios están asociados con el establecimiento de capas compactadas de óxido y partículas de aleación parcialmente oxidada en las superficies de deslizamiento [Stott 2002]. Estas se desarrollan a partir de la aglomeración y compactación de las partículas de residuos de desgaste. Después de la generación de partículas de desecho, algunas se pierden de entre las superficies en contacto, pero la mayoría se conservan y pueden participar en el desarrollo de las capas, que se compactan por las altas cargas de compresión. Las partículas se someten a la deformación, la fragmentación y trituración, y pueden descomponerse en partículas más pequeñas. Una fracción de estas partículas más finas puede ser finalmente parte de la huella de desgaste, mientras que otras pueden aglomerarse en algún lugar de las superficies de desgaste, especialmente en ranuras formadas previamente en las primeras etapas de deslizamiento.



**Figura 2.21** Comportamiento tribológico a elevadas temperaturas en una aleación Ni20Cr5Fe (Nimonic 75) en ensayo de deslizamiento (15 N, 15h en aire estático) **a)** fricción y **b)** desgaste [Stott 2002]

En el caso particular de recubrimientos láser cladding NiCoCrAlY se ha reportado una disminución del coeficiente de rozamiento y de la tasa de desgaste a elevadas temperaturas, tal como se muestra en las figuras 2.22a y 2.22b respectivamente. Este comportamiento se ha asociado al fenómeno de oxidación y a la formación de la tribocapa con el aumento de la temperatura. A bajas temperaturas el comportamiento de los recubri-

mientos mejora considerablemente con la adición de partículas cerámicas [Wang *et al.* 2012, Chun *et al.* 2013], sin embargo, a alta temperatura la mejora no es sustancial, ya que las partículas cerámicas contribuyen en poco a la formación de los óxidos y la tribocapa.

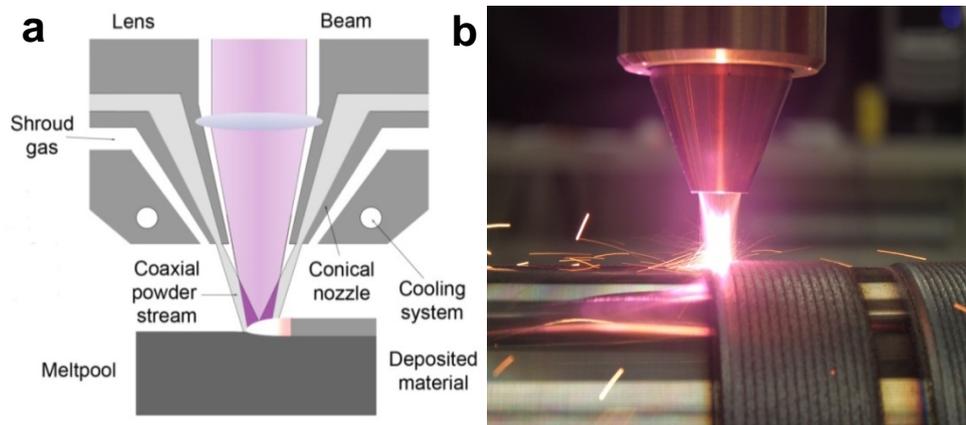


**Figura 2.22** Comportamiento tribológico a elevadas temperaturas de recubrimientos láser NiCoCrAlY y NiCoCrAlY/ZrB<sub>2</sub> (40N, 15 min, bola Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) **a**) fricción y **b**) tasa de desgaste [Chun *et al.* 2013]

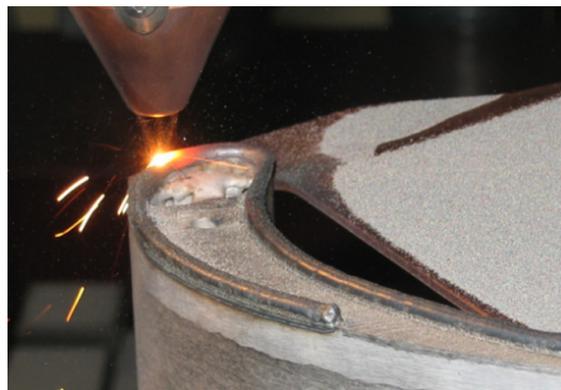
## 2.5. Técnicas de procesado láser

### 2.5.1. Plaqueado láser coaxial

El plaqueado laser (LC: *Laser Cladding*), también llamado recargue láser, es una técnica de manufactura flexible que permite depositar cordones y también recubrimientos densos, capa a capa sobre superficies complicadas [Steen *et al.* 2010], con la finalidad de realizar reparaciones en componentes de alto coste, así como también incrementar la vida en servicio de componentes sometidos a desgaste o a altas temperaturas. Existen diversas formas de aportar el material en los procesos de plaqueado láser, se puede predepositar el polvo en la superficie, o suministrar en forma de hilos (cables), o también transportar el polvo mediante un flujo de gas de forma lateral al haz láser. Recientemente se han desarrollado boquillas que permiten dosificar el polvo de una forma eficiente, formando un cono de polvo coaxial al haz láser. En el proceso de deposición por láser coaxial el polvo metálico se inyecta a través de una boquilla coaxial, transportado generalmente por un gas inerte hacia una piscina de masa fundida producida por un haz láser concentrado de alta intensidad (figura 2.23a). Debido a la posibilidad de movimiento del cabezal, es posible realizar reparaciones o recubrimientos en superficies complejas, tal como se muestra en las figuras 2.23b y 2.24 sobre un eje y sobre un álabe de turbina respectivamente, por lo que las posibilidades de uso de este proceso se han ampliado en la actualidad.



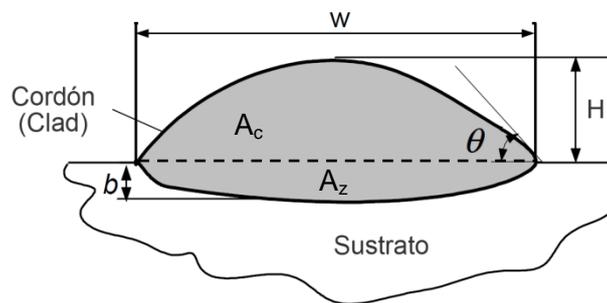
**Figura 2.23** Láser cladding coaxial **a)** Esquema del proceso y **b)** recubrimiento por solape de cordones en un eje (<http://www.sulzer.com/en/products-and-services/coating-services/laser>)



**Figura 2.24** Ejemplo de plaqueado láser sobre una superficie compleja (<http://www.oerlikon.com/metco/en/products-services/coating-services/laser-cladding/process/>)

Los principales parámetros del procesado láser coaxial son: la potencia del láser  $P$ , velocidad de barrido del haz láser  $V$  y el flujo de polvos  $F$ . Otros muchos parámetros pueden desempeñar un papel importante en el proceso, tales como: diámetro del foco del haz, distribución de la energía del haz, tipo de gas de transporte del polvo y cantidad, tipo de gas de protección y cantidad, así como velocidad y dirección de alimentación de las partículas. Luego de seleccionar una adecuada ventana de parámetros de procesado es posible obtener un cordón de material unido a un sustrato, en el cual las dimensiones geométricas del cordón medidas en su sección transversal pueden servir para analizar la calidad del procesado y la afectación térmica del sustrato, ya que este

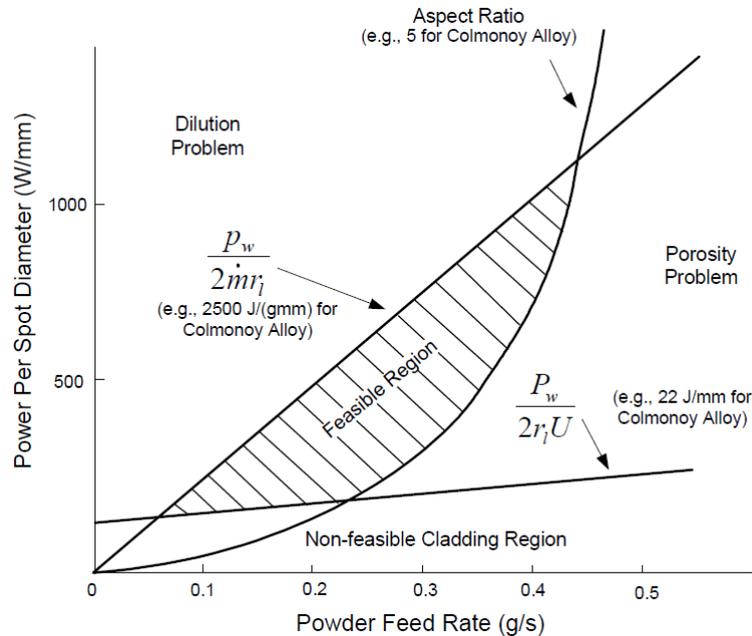
proceso es de alta energía. En la figura 2.25 se observa la geometría de la sección transversal típica de un cordón obtenido mediante plaqueo láser, donde se indican las variables utilizadas para describir la geometría del cordón, las cuales son: el alto  $H$ , la anchura  $W$ , así como el ángulo de mojado del cordón  $\theta$ . Se puede cuantificar también el área transversal del cordón  $A_c$ , así como el área de material fundido  $A_z$ , tomando una línea de referencia entre la superficie del sustrato y la profundidad del cordón  $b$ .



**Figura 2.25** Sección transversal típica en un cordón láser

Para estudiar la calidad del plaqueo es común calcular parámetros derivados de la geometría del cordón, entre los que se tiene la relación de aspecto, que considera el cociente entre el ancho y la altura del cordón ( $W/H$ ); otro parámetro es la dilución geométrica del material de recubrimiento, la cual se puede expresar en términos del porcentaje o fracción del área de material fundido en relación al área total del cordón más el área de la zona fundida ( $A_z/(A_c+A_z)$ ).

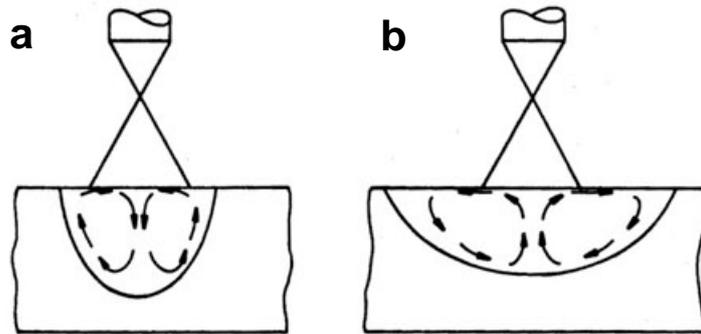
También se pueden calcular otros parámetros no geométricos para analizar el proceso de plaqueo láser, como la energía específica aportada por el láser, la cual está en función de la potencia, el diámetro del haz y la velocidad. Otro parámetro muy usado es la relación entre el flujo de polvo y la velocidad  $F/V$  [de Oliveira et al. 2005]. A partir de todos estos parámetros derivados (geométricos y no geométricos) se pueden crear mapas de procesado, donde se puede definir combinaciones que permitan obtener recubrimientos con determinada dilución, relación de aspecto y presencia de defectos como porosidad o falta de unión, tal como se muestra en la figura 2.26.



**Figura 2.26** Correlación entre la relación de aspecto, parámetros combinados, potencia y tasa de alimentación de polvo (F/V) para plaquado láser por inyección de polvo de Colmonoy® [Toyserkani et al. 2010]

En los procesos de plaquado láser el flujo de material en el baño de fusión (*melt pool*) es conducido por diversos mecanismos. Siendo el más frecuente el efecto de termocapilaridad, o mejor conocido como efecto *Marangoni*, el cual es la transferencia de masa en una interface entre dos fluidos debido a un gradiente de tensión superficial. La primera referencia que se tiene de este fenómeno fue en las llamadas lágrimas del vino enunciado en 1855 por James Thomson (ingeniero) hermano de William Thomson (Lord Kelvin) [Scriven et al. 1960]. Después este efecto tomó el nombre del físico italiano Carlo Marangoni, que realizó su tesis doctoral en la Universidad de Pavia, y publicó sus resultados en 1865. Una definición muy básica establece que en un líquido con una alta tensión superficial envuelto de otro líquido de menor tensión superficial, el líquido tenderá a escapar del líquido con menor tensión superficial, provocando la termocapilaridad. Este fenómeno provocado por gradientes de alta temperatura está presente en el proceso de plaquado láser, en particular en el baño de fusión, fuertes fuerzas de convección se desarrollan debido al efecto *Marangoni*, como consecuencia, las fases líquidas se mezclan rápidamente y se convierten homogéneas. Después de enfriar, se solidifica y forma la base de la densa capa de recubrimiento con dilución parcial de material del sustrato [Toyserkani et al. 2010]. En la figura 2.27 se muestra esquematizado este efecto para el proceso de soldadura TIG, en la cual se observa que si el coeficiente térmico de tensión superficial es positivo (la tensión superficial aumen-

ta con la temperatura) el baño fundido es de mayor profundidad (figura 2.27a) que cuando el gradiente es negativo (figura 2.27b) [Howse et al. 2000]. En los procesos láser el efecto es similar, siendo afectado por los parámetros de procesado [Drezet et al. 2006].



**Figura 2.27** Efecto Marangoni en una soldadura TIG a) coeficiente positivo con alta penetración y b) coeficiente negativo con poca penetración [Howse et al. 2000]

La microestructura y microdureza obtenida en recubrimientos láser cladding de aleaciones MCrAlY sobre sustratos de Ti-6Al-4V y superaleaciones de base níquel han sido estudiados [Meng et al. 2005, Partes et al. 2008, Bezençon et al. 2003, Wang et al. 2009], encontrándose una microestructura con matriz austenítica  $\gamma$ -Ni y dendritas celulares de otra fase, la cual depende de la composición química del polvo empleado. En recubrimientos con aleaciones NiCoCrAl que tienen similar composición química que el sustrato, la solidificación comienza por crecimiento epitaxial [Koseki 2009], el recubrimiento obtenido tendrá la misma orientación cristalográfica que el sustrato si el crecimiento se mantiene columnar durante todo el proceso de solidificación [Gäumann et al. 2001], sin embargo, cuando la aleación de revestimiento tiene una composición diferente a la del sustrato, el crecimiento epitaxial puede ser imposible debido a la nucleación y crecimiento de una fase diferente [Wang et al. 2009]. Para lograr un adecuado recubrimiento con ésta técnica se deben controlar diversos parámetros en el proceso, tales como: la potencia del láser, velocidad de avance del cabezal, caudal de polvo aportado y gas de protección. Todas estas variables influyen en la geometría y calidad del recubrimiento obtenido, la adherencia con el sustrato y la dilución de los elementos presentes [de Oliveira et al. 2005], sin embargo, no existen publicaciones relevantes que muestren la influencia de los parámetros del procesado láser en la obtención de recubrimientos de anclaje con las aleaciones NiCrAlY, NiCoCrAlYTa y CoNiCrAlY sobre sustratos de acero inoxidable, así como sobre su comportamiento a alta temperatura.

### 2.5.2. Refusión láser

Con el proceso de refusión láser es posible obtener y/o mejorar recubrimientos pre-depositados en una superficie, al igual que el plaqueado láser permite trabajar con superficies complicadas 3D. En la figura 2.28 se muestra el esquema del proceso de refusión láser, que consiste en incidir el haz láser concentrado sobre la superficie de un recubrimiento pre-depositado, los parámetros del proceso son similares al utilizado en el plaqueado láser, con la salvedad que no hay aporte de material, por lo que la termodinámica del proceso cambia. Se logra en recubrimientos obtenidos por proyección térmica una reducción de la porosidad, así como una homogeneización de la microestructura, con el inconveniente de la posible afectación térmica del sustrato y la dilución química del material de recubrimiento.

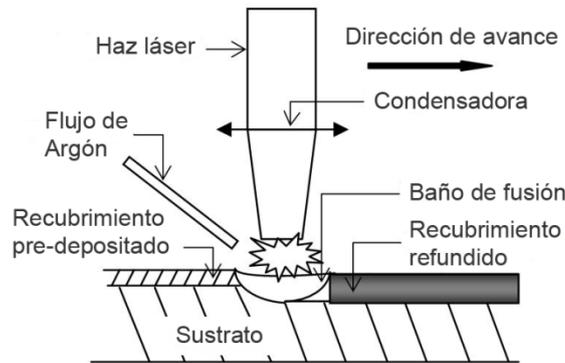
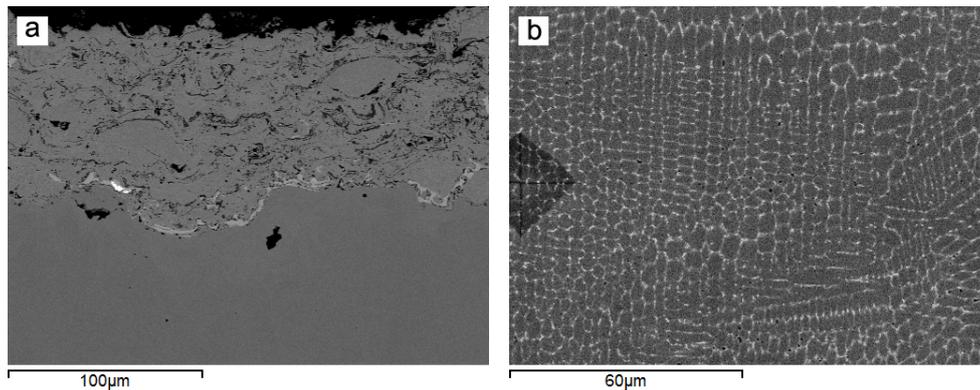


Figura 2.28 Esquema del proceso de refusión láser de un recubrimiento pre-depositado

La refusión láser permite mejorar la integridad de los recubrimientos MCrAlY obtenidos por HVOF, ya que controlando el proceso de refusión, se logra una disminución significativa de la porosidad y se logra una microestructura de solidificación dendrítica columnar adecuada [Pereira et al. 2014b, Wu et al. 2001a, Lee et al. 2008, Zhu et al. 2012]. Otros autores han reportado una mejora en el comportamiento a oxidación a alta temperatura con la refusión láser de recubrimientos NiCrAlY pre-depositados por plasma spray [Wu et al. 2001b]. Un minucioso estudio llevado a cabo por Antou [Antou et al. 2006] reveló que es posible cambiar la microestructura de un sistema de barrera térmica, cambiando la estructura de laminar a columnar dendrítica, generando así una arquitectura de poros menos sensible a la sinterización, induciendo a continuación, una mejor conservación de las propiedades térmicas y mecánicas durante los tratamientos térmicos a alta temperatura, con ello se mejoran las propiedades de aislamiento térmico del TBC disminuyendo su conductividad térmica en aproximadamente un 30%, disminuye también su permeabilidad con el fin de disminuir los fenómenos de oxidación y de corrosión, además de aumentar la resistencia a los choques isotérmicos.

El cambio microestructural es evidente con la refundición debido a que la energía aportada por el láser logra fundir no solo el recubrimiento pre-depositado sino también parte del sustrato, por lo que se logra una nueva estructura, de solidificación rápida, tal como se muestra en la figura 2.29 para un recubrimiento NiCoCrAlYTa pre-depositado por HVOF y refundido con el haz láser.



**Figura 2.29** Cambio en la microestructura de un recubrimiento NiCoCrAlYTa a) depositado por HVOF y b) refundido con láser (1.0 kW y 2400 mm/min) [Pereira et al. 2014b]

Como se ha detallado en esta sección diversos trabajos se han publicado, sobre el comportamiento a oxidación a alta temperatura en recubrimientos MCrAlY proyectados mediante técnicas como HVOF, APS, VPS o procesos EB-PVD [Wright et al. 1999, Marginean et al. 2012, Nijdam et al. 2005, Nijdam et al. 2008, Zhu et al. 2013]; sin embargo, pocos estudios sobre el desarrollo y evaluación del comportamiento a alta temperatura de recubrimientos NiCrAlY y NiCoCrAlY obtenidos mediante técnicas láser se han publicado [Partes et al. 2008, Wang et al. 2010, Iwamoto et al. 1998, Vilar et al. 2011], aún más escasos son los trabajos publicados sobre recubrimientos láser CoNiCrAlY. La técnica de plaqueado láser coaxial puede ser una alternativa novedosa para el proceso de proyección térmica, ya que se puede disminuir los defectos, tales como porosidad y falta de unión metalúrgica, mejorando la integridad de los recubrimientos de anclaje en sistemas de barrera térmica. Por ello se aborda en este trabajo el desarrollo de recubrimientos MCrAlY y se selecciona una técnica láser como el plaqueado coaxial, muy versátil para trabajar con superficies complicadas brindando a la comunidad científica un conocimiento muy particular sobre el procesado y la caracterización de los recubrimientos obtenidos.



# Capítulo 3

## Planificación de la investigación

Se aborda en esta investigación la obtención de recubrimientos de anclaje para sistema de barrera térmica con aleaciones MCrAlY sobre un acero inoxidable austenítico mediante técnicas láser. Para lograr el objetivo principal planteado en la sección 1.2.1 se deben alcanzar determinados objetivos específicos, planificados en una serie de etapas y que agrupados de forma adecuada en fases en la secuencia indicada, podrán dar como resultado un trabajo organizado y productivo, que permita alcanzar las metas que se han trazado. En el Capítulo 4 se detallarán las máquinas y equipos, así como la técnica experimental que se empleará en detalle para realizar cada una de las actividades enmarcadas en cada fase. De manera general la planificación se ha estructurado en cinco fases cuya secuencia se muestra en la figura 3.1, se comenzará con la selección y caracterización de los materiales de partida a utilizar, luego se estudiarán los parámetros de procesado láser que permitan la adecuada fusión y deposición de superaleaciones MCrAlY sobre láminas de acero inoxidable empleando el proceso de plaqueado láser coaxial. A partir de los estudios previos se procederá a obtener recubrimientos extensos mediante solape de cordones, utilizando para ello los parámetros seleccionados como adecuados en la etapa anterior. Los recubrimientos obtenidos serán extensamente estudiados, comenzando con su caracterización microestructural y con la determinación de propiedades mecánicas que permitan evaluar la calidad e integridad de los mismos, para finalizar se estudiará el comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos y el sustrato, mediante ensayos de oxidación isotérmica y ensayos de fricción y desgaste. El detalle de las actividades contempladas en cada fase de la investigación, así como su secuencia se muestra en los apartados subsiguientes de este capítulo.

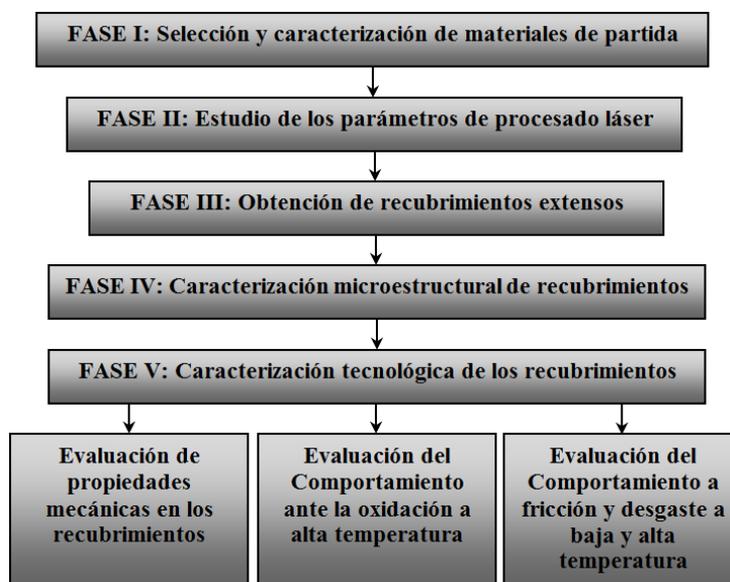


Figura 3.1 Flujograma de las fases contempladas en la investigación

### 3.1. Fase I: Selección y caracterización de materiales de partida

La primera tarea a realizar es la selección y caracterización de los polvos a utilizar como material de recubrimiento. Se ha seleccionado polvos prealeados de tipo industrial debido a la complejidad de obtener las aleaciones MCrAlY de manera experimental mediante aleado mecánico o mezcla elemental de polvos, ya que mediante la técnica industrial de atomización por gas a partir de un lingote fundido de éstas aleaciones se obtienen partículas con una geometría y homogeneidad química adecuada, que no es posible alcanzar por técnicas experimentales de laboratorio a pequeña escala, además, la granulometría y forma de las partículas (morfología esférica) que ofrece un polvo atomizado por gas permite utilizarlo para proyecciones de recubrimiento por una amplia gama de técnicas de proyección térmica y por láser, debido a la adecuada fluidez que presentan los polvos esféricos transportados por un gas. Se han seleccionado las cuatro aleaciones MCrAlY de mayor uso en recubrimientos de barrera térmica, a saber, las aleaciones NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY, siendo las tres primeras superaleaciones base níquel y la cuarta base cobalto, estas aleaciones están disponible comercialmente por diversos fabricantes, tales como Praxair®, Sulzer®, Oerlikon®, PAC® y otros. En particular se ha utilizado polvos prealeados de la serie Amdry de Sulzer® (Ahora Oerlikon-Metco), cuya composición química tomada de certificados de calidad de los polvos se muestra en la Tabla 3.1. Los polvos a utilizar serán caracterizados para garantizar su calidad, para ello se realizará una medición de la granulometría (tamaño de partícula) mediante difracción láser, técnica que permite

analizar una cantidad representativa de partículas de polvo y que permite obtener la variación o distribución de diámetros de partículas presente en el mismo, con ello se obtiene no solo el diámetro promedio sino los parámetros estadísticos asociados al análisis. Se realizará la evaluación de su microestructura y morfología mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Con la microscopía óptica se podrá observar la sección transversal de las partículas de polvo, mientras que con MEB se obtendrán imágenes de alta magnificación de las partículas para analizar el tipo de morfología y realizar análisis de electrones retrodispersados para observar posibles diferencias en la composición química (contraste de peso atómico). Se verificará la composición química de los polvos mediante microanálisis EDS de las partículas, con esto se busca confirmar la composición reportada por el fabricante.

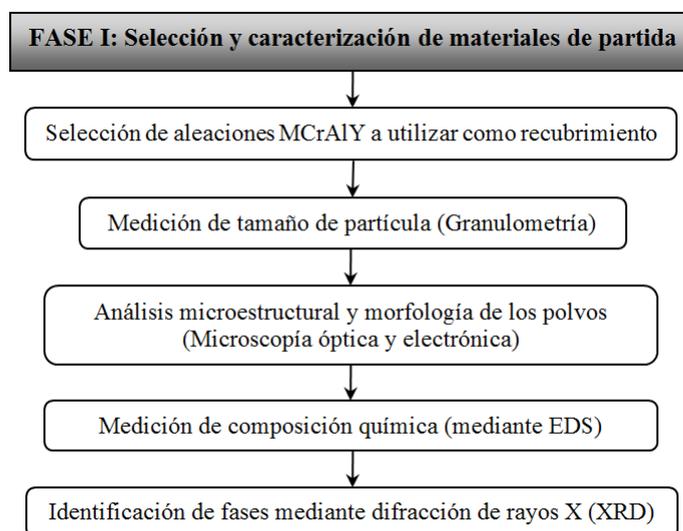
**Tabla 3.1** Designación y composición química (% en peso) reportada por el fabricante de las superaleaciones utilizadas como recubrimiento. Adaptado de Sulzer© [Sulzer 2012b]

Designación del fabricante	Aleación	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta	C	Otro
Amdry 997	NiCoCrAlYTa	43.2	23.0	20.0	8.5	0.60	4.0	0.01	Si < 0.7
Amdry 365-2	NiCoCrAlY	46.8	23.2	17.1	12.3	0.42	--	0.01	Pb < 10 ppm
Amdry 963	NiCrAlY	68.6	--	24.5	6.07	0.45	--	0.01	0.013 O <sub>2</sub>
Amdry 995C	CoNiCrAlY	32.2	38.1	21.0	7.99	0.45	--	0.01	0.02 O <sub>2</sub>

La confirmación de las fases cristalográficas presentes en los polvos se realizará mediante difracción de rayos X, para ello se analizará una porción de polvo y se obtendrá el patrón de difracción en un rango de 20 a 90 grados (2 $\theta$ ), del patrón se indexarán las fases presentes así como los planos cristalográficos de las mismas. La secuencia de actividades de ésta fase se muestra en la figura 3.2. Por otra parte, se seleccionó como sustrato láminas de acero inoxidable austenítico AISI 304, debido a que es uno de los aceros inoxidables más utilizados en el sector industrial, con un espesor de 10 mm que permite minimizar las deformaciones térmicas que se puedan originar en el proceso de plaquedo láser a utilizar. Las especificaciones de composición química del sustrato de acuerdo a la norma ASTM A666-03 [ASTM 2003] se muestran en la tabla 3.2

**Tabla 3.2** Composición química (% en peso) del acero inoxidable AISI 304 [ASTM 2003]

Designación del fabricante	Ni	Cr	C	Mn	P	Si	S	N	Fe
AISI/SAE 304	8-10.5	18-20	≤ 0.08	≤ 2.00	≤ 0.45	≤ 0.75	≤ 0.03	≤ 0.10	Balance



**Figura 3.2** Actividades en la Fase I: Selección y caracterización de polvos prealeados

### 3.2. Fase II: Estudio de los parámetros de procesado láser

La segunda tarea a realizar es el estudio de los parámetros de procesado láser, con la finalidad de seleccionar parámetros que permitan obtener recubrimientos por solape de cordones que cumplan con unas especificaciones mínimas de calidad con las superaleaciones seleccionadas, para ello se realiza un estudio inicial obteniendo cordones individuales mediante plaquedo láser coaxial (*coaxial laser cladding*) sobre el material de sustrato (láminas de acero inoxidable austenítico AISI 304), este proceso se ha detallado en la sección 2.5.1. Se empleará una combinación factorial de tres niveles en las principales variables involucradas en el proceso (velocidad de avance,  $V$  y potencia del láser,  $P$ ) y dos niveles para el caudal del polvo ( $F$ ) a aportar para cada cordón, lo que genera una cantidad de experimentos de 18 ( $3 \times 3 \times 2$ ) para cada material de recubrimiento. La velocidad del cabezal suele estar en un rango entre 3 y 20 mm/s, e influye en la tasa de deposición de material así como en la energía aportada, ya que a menor velocidad se logra depositar mayor cantidad de material (mayor ancho y espesor del cordón) y la cantidad de calor por unidad de tiempo es mayor, afectando también la velocidad de solidificación del material. La potencia del haz láser juega un papel primordial en la fusión de material, ya que se incrementa la temperatura alcanzada con mayor potencia y con ello se incrementa la cantidad de energía, afectando también la velocidad de solidificación y la afectación térmica del material del sustrato, aunque este último punto depende también de la cantidad de material de aporte a fundir en el proceso y la velocidad de barrido del haz, en este trabajo la potencia máxima a utilizar viene limitada por la capacidad del equipo láser a emplear (2200 W). La cantidad de

polvo a aportar durante el proceso es dosificada y controlada mediante un dispositivo distribuidor, e influye directamente en la geometría del cordón, es decir, a mayor cantidad de polvo, mayor ancho y altura del cordón; los valores de caudal de polvo a emplear suelen estar en un rango entre 4 y 30 g/min, y depende del tamaño de partícula y fluidez del polvo, también la selección de los rangos a utilizar en estas variables ha sido influenciado por la experiencia previa acumulada en el procesado de otros materiales realizado por el personal técnico y de investigación del *Centro de Investigaciones Tecnológicas* – CIT de la Universidad da Coruña, campus Ferrol en España, centro donde se ha llevado a cabo el plaqueado láser de esta investigación.

El análisis de los parámetros de procesado láser se ha llevado a cabo en dos tiempos, en la etapa inicial del proyecto se estudió el procesado de la aleación NiCoCrAlYTa, superaleación que contiene dos elementos de aleación refractarios (tienen sólo itrio y tantalio), para lo cual se seleccionaron parámetros de velocidad, potencia y caudal de polvo específicos para lograr la adecuada fusión y homogeneidad del material de recubrimiento, los cuales se muestran en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Niveles de la variables de procesado láser para la aleación NiCoCrAlYTa

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Velocidad (mm/s), V	5	7.5	10
Potencia (W), P	1000	1200	---
Cantidad de polvo (mg/mm), F	5	8	12

En un segundo momento y luego de analizar los resultados obtenidos en los cordones previos de la aleación NiCoCrAlYTa, se fijaron los niveles de los parámetros de procesado láser para las otras tres superaleaciones (NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY), en estas aleaciones por tener menos elementos refractarios (solo contienen itrio) y una granulometría y fluidez diferentes al material analizado previamente, se seleccionaron parámetros de procesado diferentes a los empleados inicialmente para la aleación NiCoCrAlYTa, se incrementaron los niveles de potencia del láser y velocidad de pasada para incrementar la eficiencia del proceso. Estos nuevos niveles para las variables a estudiar se muestran en la tabla 3.4.

Se dejarán constantes otros parámetros del proceso, tales como: diámetro del haz láser, altura del cabezal y gases de protección (inertes), utilizados en la primera fase de pruebas con resultados satisfactorios. El diseño de la boquilla utilizada incluye dos caudales de gas: uno coaxial central que actúa como protector (*shielding gas*), para impedir rebotes en la óptica interna, y otro auxiliar (*carrier gas*) que transporta el polvo y ayuda a homogeneizar el cono de polvo y a focalizarlo en la superficie de trabajo. Ambos gases minimizan también la oxidación a alta temperatura del material fundido. Éstos parámetros se recopilan en la tabla 3.5, un diagrama simplificado del proceso láser

coaxial a utilizar en este trabajo se muestra en la figura 3.3, donde se detalla cómo es la boquilla empleada, la dirección de los gases de protección, la altura del cabezal y el diámetro del haz láser sobre la lámina del sustrato.

**Tabla 3.4** Niveles de la variables de procesado láser a estudiar para las aleaciones NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Velocidad (mm/s), V	5	10	15
Potencia (W), P	1400	1700	2200
Cantidad de polvo (mg/mm), F	10	25	---

**Tabla 3.5** Parámetros constantes del procesado láser a emplear en el estudio de cordones

Parámetro	Valor fijado
Cociente paramétrico del haz (BPP)	13 mm.mrad
Diámetro de la fibra	300 $\mu\text{m}$
Longitud de onda	1064 nm
Altura del cabezal	12 mm
Diámetro lente colimador	200 mm
Diámetro lente focalizador	200 mm
Diámetro del haz enfocado, D	4 mm
Gas coaxial	Helio @ 20 l/min
Gas auxiliar	Argón @ 15 l/min

La combinación factorial de las variables a estudiar ( $3 \times 3 \times 2$ ) resultan en dieciocho (18) cordones a analizar para cada material de aporte. En la figura 3.4 se observa la disposición de los cordones a depositar en la denominada plantilla experimental, cada cordón tiene 40 mm de largo y separados 8 mm entre ellos, este arreglo permite evaluar inicialmente mediante inspección visual y técnicas de inspección no destructivas (líquidos penetrantes) la calidad del cordón, para luego evaluar mediante microscopía óptica la geometría de la sección transversal de los cordones, a partir de la medición de alturas, anchos y áreas, tanto del cordón como de la zona de dilución en el corte transversal de cada cordón. Estas variables a medir se muestran en la figura 3.5 y son las siguientes:

- $H_c$ : Altura del cordón ( $\mu\text{m}$ )
- $W_c$ : Anchura del cordón ( $\mu\text{m}$ )
- $A_c$ : Área del cordón ( $\mu\text{m}^2$ )
- $H_z$ : Altura de la dilución ( $\mu\text{m}$ )
- $W_z$ : Anchura de la dilución ( $\mu\text{m}$ )
- $A_z$ : Área de la dilución ( $\mu\text{m}^2$ )

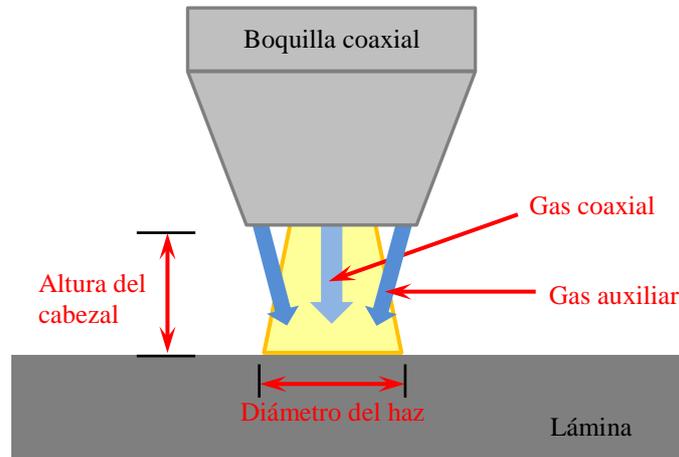


Figura 3.3 Esquema del proceso de plaquedo láser y detalle de la boquilla coaxial

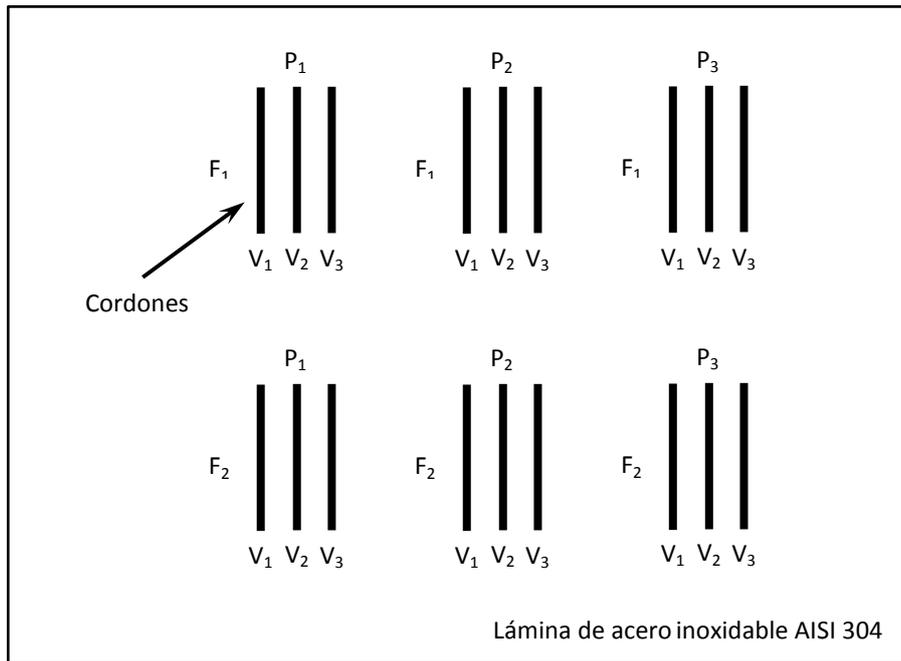


Figura 3.4 Plantilla de cordones con plaquedo láser para cada material empleado

A partir de estas variables medidas en la sección transversal de los cordones es posible calcular parámetros derivados como el porcentaje de dilución del material de aporte,  $\%_{DIL}$  (Ec. 3.1), relación de aspecto geométrica ( $A_r$ : *aspect ratio*) del cordón (Ec. 3.2) y volumen de material depositado,  $Vol_d$  (Ec. 3.3), etc. que permiten, tomando en cuenta criterios técnicos y de calidad, seleccionar la combinación de parámetros láser adecuados para luego obtener recubrimientos superficiales mediante solape de cordones. Otra evaluación que se realizó a través de la microscopía óptica de la sección transversal de los cordones fue el estudio del nivel de porosidad, grietas y otros defectos que puedan estar presentes.

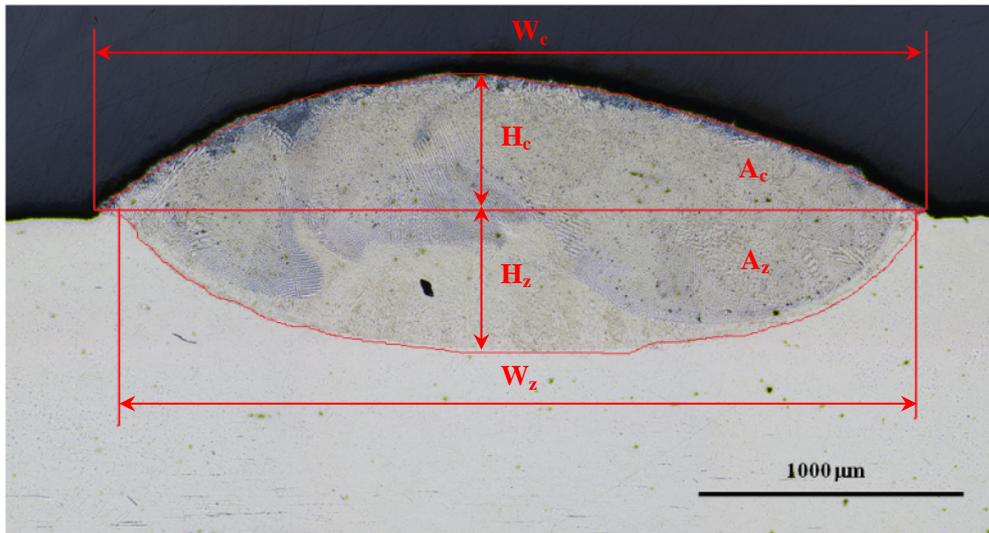


Figura 3.5 Variables geométricas medidas en los cordones

$$\%_{DIL} = \frac{A_z}{(A_c + A_z)} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$A_r = \frac{W_c}{H_c} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$Vol_d = A_c \cdot V \quad (\text{Ec. 3.3})$$

También se puede calcular la energía específica aportada por el láser,  $E$  (Ec. 3.4), y el tiempo de interacción,  $t_i$  (Ec. 3.5), para cada combinación de parámetros de procesamiento, el primero es un parámetro de referencia que puede ser utilizado para comparar la evolución de la geometría del cordón y los parámetros derivados en función de la energía aportada, la cual está directamente relacionada con el calor y la temperatura que se

puede alcanzar durante la fusión rápida de material, y por lo tanto con la velocidad de enfriamiento y de solidificación durante el proceso.

$$E = \frac{P}{v \cdot D} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

$$t_i = \frac{D}{v} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Para la selección de los parámetros adecuados se tomará en cuenta en primer lugar la relación de aspecto ( $A_r$ ), que relaciona el ancho con la altura del recubrimiento. Un recubrimiento discontinuo se puede producir debido a la falta de fusión en los cordones proyectados con láser, es por ello que se recomienda una relación de aspecto mayor o igual a cinco ( $A_r \geq 5$ ), con la finalidad de obtener una adecuada fusión del material de aporte y evitar la aparición de porosidades [Steen et al. 2010]. Sin embargo, una relación de aspecto muy alta (mayor a diez) puede generar un recubrimiento muy plano con poco material de recubrimiento, lo que no sería conveniente para la obtención de recubrimientos extensos por solape de cordones. En segundo lugar se tomará en cuenta la dilución del material de recubrimiento con el material del sustrato, un mínimo de dilución es necesaria para garantizar una buena unión metalúrgica entre recubrimiento y sustrato, una dilución excesiva no es deseable, dada la necesidad de preservar la composición química, microestructura y las propiedades mecánicas del recubrimiento [Hemmati et al. 2012]. Además de reducir la zona afectada por el calor en el material de sustrato, para ello se seleccionarán cordones con el menor porcentaje de dilución (%DIL). En la figura 3.6 se ilustran las diferentes combinaciones entre relación de aspecto y dilución, indicándose la adecuada. En tercer lugar se tomará en cuenta la cantidad de defectos presentes en cada cordón, tales como grietas o poros, que serán evaluará a partir de las imágenes de microscopía. La secuencia a seguir en esta fase de estudio de los parámetros de procesado láser se muestra resumida en la figura 3.7.



**Figura 3.6** Diferentes relaciones de aspecto y dilución obtenidas con diferentes parámetros de procesado láser

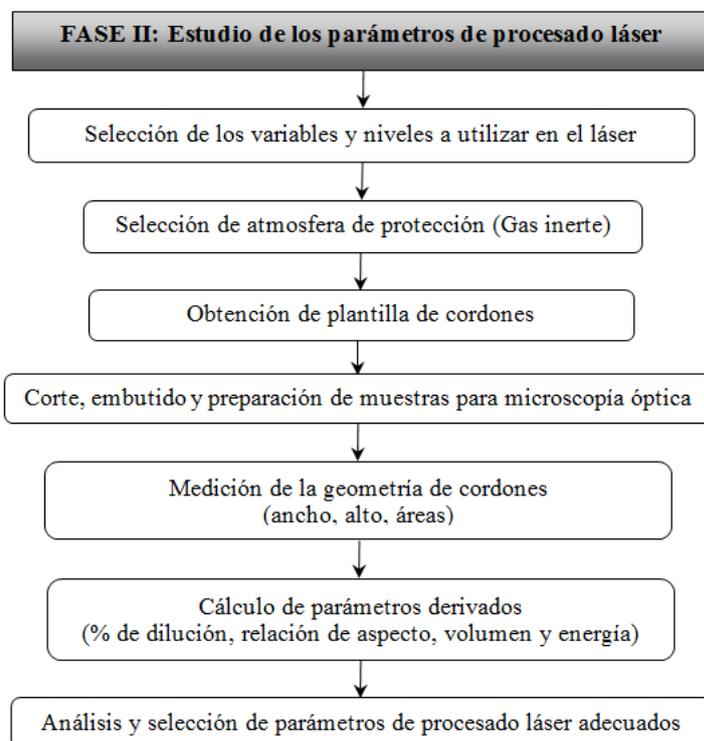


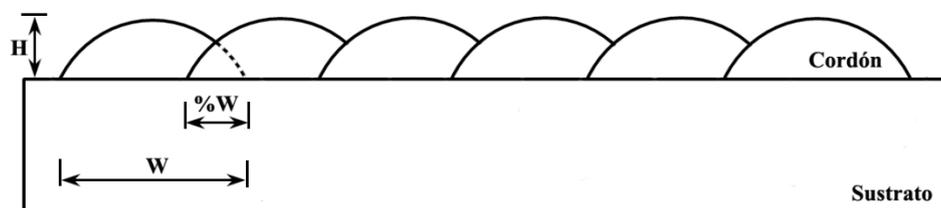
Figura 3.7 Actividades en la Fase II: Estudio de los parámetros de procesamiento láser

### 3.3. Fase III: Obtención de recubrimientos extensos

A partir de los parámetros de procesamiento láser seleccionados como adecuados en la fase anterior se procederá a obtener recubrimientos superficiales mediante solape de cordones (superposición) en una sola capa. La técnica de solape de cordones permite lograr un recubrimiento sobre superficies complejas, en la figura 3.8 se muestra la sección transversal del típico arreglo a utilizar para obtener un recubrimiento mediante el solape o superposición de un porcentaje del ancho del cordón ( $\%W$ ) en una sola capa y sobre una superficie plana. En este estudio se realizará sobre una lámina de acero inoxidable austenítico, las cuales se cortarán y se limpiará mediante métodos mecánicos y químicos para garantizar una superficie limpia y adecuada para el anclaje del material. Como se comentó anteriormente, el estudio de los parámetros de procesamiento láser se llevó a cabo en dos momentos, inicialmente se hicieron pruebas con la aleación NiCoCrAlYTa y luego con otras tres superaleaciones MCrAlY. Del estudio se obtuvo la combinación de parámetros que se consideran adecuados para la obtención de recubrimientos mediante solape de cordones, sin embargo, al comenzar los ensayos para

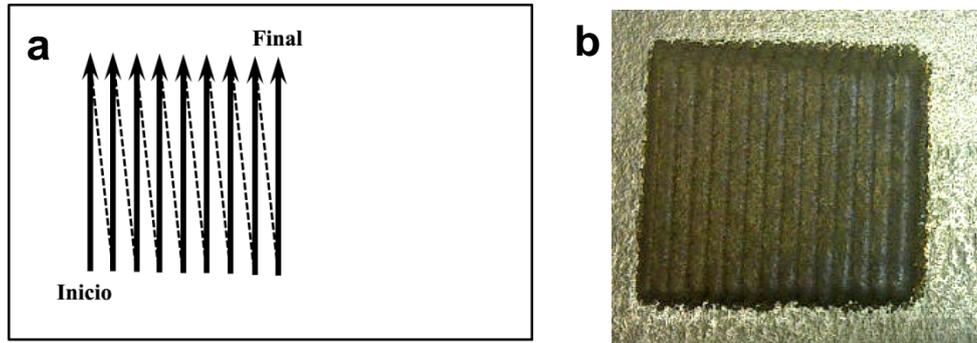
obtener recubrimientos extensos se detectó problemas de fluidez y atasco del polvo con la aleación NiCoCrAlYTa y la boquilla coaxial disponible en el equipo, por lo que se descartó trabajar con esta aleación y emplear sólo las otras tres superaleaciones que incluyen una aleación muy similar a ésta (la NiCoCrAlY).

Para la determinación del porcentaje de solape se tomaron en cuenta varios aspectos, el primero fue determinar la altura de recubrimiento para distintos porcentajes de solape, encontrándose mediante cálculos geométricos que a medida que se aumenta el solape se incrementa la altura y se disminuye la diferencia entre la altura y valle de cada cordón que conforma el recubrimiento ya que se mejora las ondulaciones y acabado de la superficie [Ocelík et al. 2014, Zhang et al. 2007]; también se consideró la experiencia previa del personal técnico que maneja el equipo láser con el plaquedo de otras aleaciones, que indican un rango típico de solape entre el 20 y 50%, rango similar al estudiado en superaleaciones [Cao et al. 2013], mediante revisión bibliográfica se encontró que diversos autores han encontrado una relación matemática para el solape adecuado en función del ancho y alto del cordón simple obtenido a partir de una determinada combinación de parámetros de procesamiento láser [Ocelík et al. 2014, Zhang et al. 2007]. Otros autores indican que un solape mayor al 32% del ancho del cordón es adecuado [Zhang et al. 2007], pero siempre menor al 70% [Li et al. 1997]. En este trabajo se ha seleccionado un porcentaje de solape del 40%, el cual garantiza obtener un espesor de recubrimiento mínimo de 750  $\mu\text{m}$  y se minimiza el efecto de ondulaciones y falta de material en la superficie del recubrimiento.



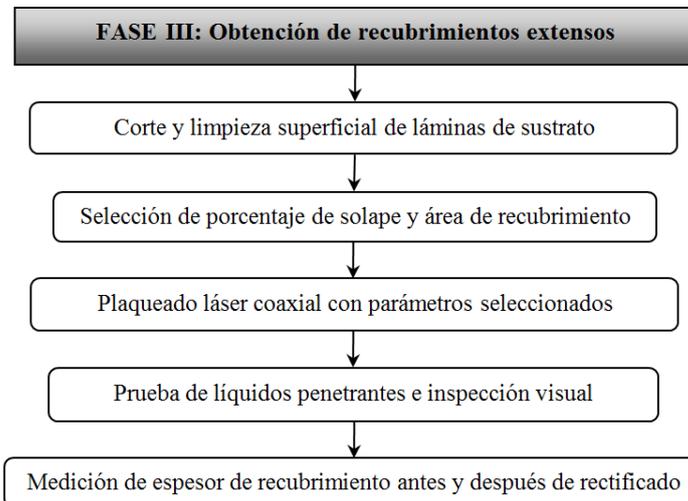
**Figura 3.8** Sección transversal de un recubrimiento láser obtenido por solape de cordones

El plaquedo láser se realizó mediante movimiento del cabezal coaxial con un robot en tres direcciones (XYZ), se seleccionó como secuencia de movimiento para la deposición de cada cordón el mostrado en la figura 3.9a, en la cual el cabezal se mueve de manera lineal en un plano (XY) previo ajuste de la altura del cabezal (eje Z), depositando polvo a lo largo de una línea recta, luego se detiene el flujo de polvo y se desplaza al inicio del siguiente cordón, para repetir el proceso con dieciséis cordones solapados. Se replicó en diferentes láminas para tener suficientes muestras y poder evaluar los recubrimientos en los ensayos a realizar en fases subsiguientes, con una extensión de 30x30 mm, el aspecto superficial de los recubrimientos obtenidos se muestra en la figura 3.9b. Como se comentó al final de la sección 1.1 el procesamiento láser se llevó a cabo en el Centro de Investigaciones Tecnológicas – CIT de la Universidad de Coruña.



**Figura 3.9** Vista superior de un recubrimiento láser a) Secuencia de movimientos y b) Recubrimiento obtenido

En esta fase también se realizarán inspecciones superficiales a los recubrimientos para garantizar su calidad (libre de grietas y deformaciones en la superficie) y se acondicionarán para facilitar la preparación de muestras para los ensayos tecnológicos, realizando un rectificado de la superficie para obtener una superficie plana, y mediante el corte de la sección transversal y su observación mediante microscopía óptica se medirá el espesor del recubrimiento antes y después del rectificado de la superficie, mediante técnicas de procesamiento de imágenes digitales. En la figura 3.10 se muestra la secuencia que tendrán las actividades pautadas para esta fase de la investigación.



**Figura 3.10** Actividades en la Fase III: Obtención de recubrimientos extensos

### 3.4. Fase IV: Caracterización microestructural de los recubrimientos

Una vez obtenidos los recubrimientos mediante solape de cordones con los parámetros láser seleccionados como adecuados, se procederá a la evaluación microestructural de los mismos mediante microscopía óptica, con la cual se podrá analizar defectología (grietas, poros, etc.), realizar mediciones de espesor, área de poros, dimensiones de grietas, etc. mediante análisis de las imágenes obtenidas a diferentes magnificaciones; se emplearán también la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión para el análisis en detalle de fases y precipitados presentes en la microestructura, empleando la espectroscopía mediante energía dispersiva de rayos X (EDS), así como la difracción de electrones transmitidos en un área seleccionada (SADP: *Selected Area Diffraction Pattern*). En esta fase también se realizará el estudio de la cristalografía de los recubrimientos mediante análisis de difracción de rayos X (DRX), todas estas técnicas permitirán obtener información relevante para analizar la microestructura obtenida, fases presentes, homogeneidad y su relación con el proceso láser empleado para la obtención de los recubrimientos. En la Figura 3.11 se describen las actividades a realizar en esta fase de manera secuencial.

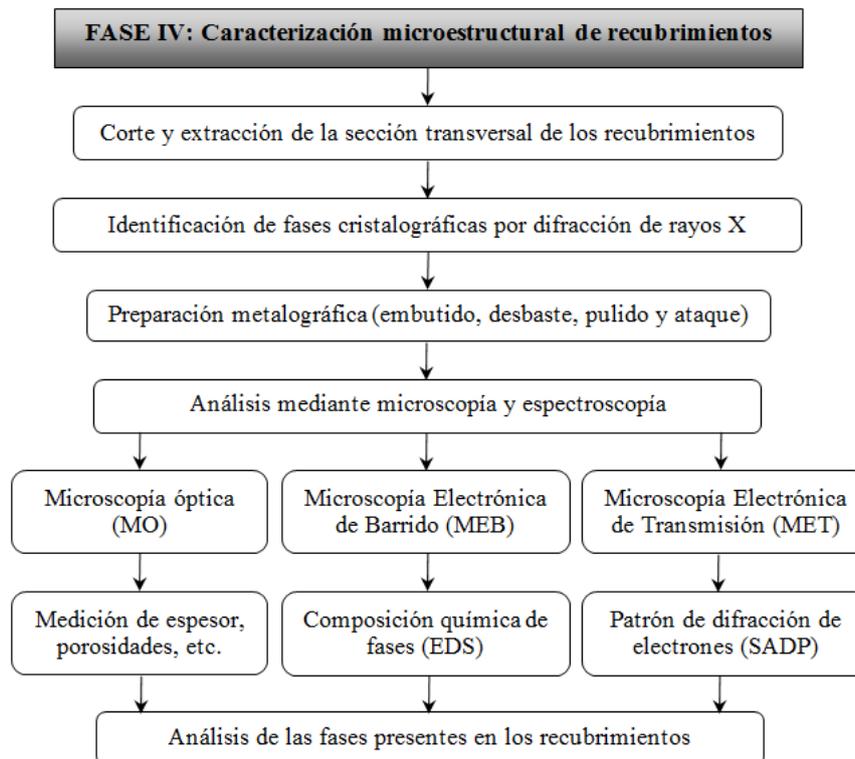


Figura 3.11 Actividades en la Fase IV: Caracterización microestructural de recubrimientos

### **3.5. Fase V: Caracterización tecnológica de los recubrimientos**

Los recubrimientos obtenidos con superaleaciones MCrAlY deben ser caracterizados, ya que el comportamiento en servicio depende en gran medida de las propiedades tecnológicas de interés para el sector industrial donde se emplean estos recubrimientos. Se plantea abarcar una caracterización que incluya las propiedades mecánicas que éstos presentan, evaluar el comportamiento de la oxidación a alta temperatura, y el comportamiento a fricción y desgaste a alta temperatura, estas dos últimas evaluaciones son de gran interés para la función como recubrimiento de anclaje en sistemas de barrera térmica. A continuación se detalla las sub-fases que conforman la quinta fase.

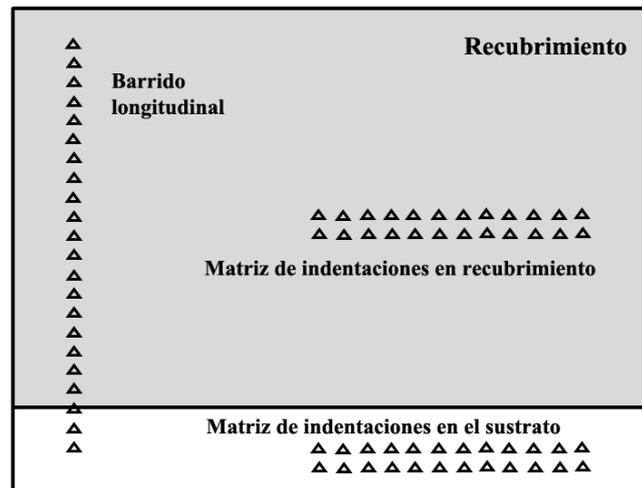
#### **3.5.1. Evaluación de propiedades mecánicas en los recubrimientos**

Debido a la geometría y espesor de los recubrimientos se han seleccionado técnicas de caracterización mecánica que suministren propiedades relevantes y de interés científico-técnico a partir de las muestras de recubrimientos extensos obtenidas en la fase III de la planificación, se comenzará con la medición del perfil de microdureza en el recubrimiento y sustrato, con la finalidad de evaluar la variación de la dureza en el material de recubrimiento, en la zona de dilución y en el sustrato. Para ello se realizarán indentaciones en la sección transversal de los recubrimientos desde la superficie hasta el sustrato, con una separación entre cada indentación de 50  $\mu\text{m}$ , lo que permitirá evaluar el comportamiento de la dureza dentro del recubrimiento, en la zona de interface (dilución) y en el material base. Se realizará este barrido en tres zonas de cada recubrimiento con la finalidad de calcular el valor medio y su correspondiente desviación.

También se realizarán ensayos de nanoindentación instrumentada con la finalidad de obtener el módulo elástico y dureza de las fases que constituyen el recubrimiento, así como su variación desde la superficie del recubrimiento y hasta el sustrato, este ensayo permite profundizar en las propiedades mecánicas a nivel microestructural. Los barridos a realizar se esquematizan en la figura 3.12, para el barrido longitudinal se comenzará con una indentación a 50  $\mu\text{m}$  de la superficie en la sección transversal del recubrimiento, y luego se realizarán indentaciones separadas 25  $\mu\text{m}$  entre sí hasta llegar al sustrato. La nanoindentación se ha realizado con un indentador de diamante con punta Berkovich bajo la modalidad de medición continua de rigidez (CSM: *Continuous Stiffness Measurement*), siendo las condiciones de medida 2 nm de desplazamiento armónico y 45 Hz de frecuencia armónica. Todas las indentaciones han sido programadas para alcanzar una profundidad de 1000 nm (1  $\mu\text{m}$ ) con control de desplazamiento (para minimizar la posibilidad de indentar en otra fase interior del material).

Con la finalidad de estudiar el comportamiento dentro del recubrimiento y en el sustrato como tal, se ha programado también una matriz de 24 indentaciones (2x12) en cada una de estas zonas, separadas 75  $\mu\text{m}$  cada indentación entre sí, en modo CSM y con profundidad de indentación de 1500 nm (figura 3.12). De la data obtenida en estas

mediciones se analizará no sólo la dureza sino el módulo elástico, el cual es un parámetro importante en el conocimiento de las propiedades mecánicas de los recubrimientos.



**Figura 3.12** Nanoindentaciones realizadas en la sección transversal de los recubrimientos

Para el cálculo del módulo elástico y dureza a partir de las mediciones de carga y desplazamiento mediante nanoindentación se utilizarán las ecuaciones desarrolladas en la metodología de Oliver y Pharr [Oliver et al. 2004], que se detallará en el siguiente capítulo.

Por último, mediante ensayos de flexión a tres puntos se pretende obtener propiedades elásticas y de resistencia mecánica en flexión, así como evaluar la posible delaminación que pueda presentarse en la interface del recubrimiento con el sustrato, y evaluar la ductilidad y aparición de grietas en el recubrimiento al estar sometido a esfuerzos. Las muestras se cortarán a partir de los recubrimientos previamente rectificadas, quitando parte del material del sustrato (espesor) para minimizar su influencia en el ensayo, las muestras tendrán dimensiones de 30x8x3.7 mm, la rugosidad superficial del recubrimiento se controlará mediante desbaste con papel abrasivo de SiC grano 500, se cortarán con dos orientaciones distintas para evaluar la posible influencia del solape de los cordones láser sobre las propiedades, en la figura 3.13 se muestra la orientación longitudinal (izquierda) y la orientación transversal (derecha) de los cordones solapados del recubrimiento, se ensayaron tres muestras para cada condición/material. La configuración a usar para el ensayo a tres puntos es colocar la superficie del recubrimiento hacia abajo apoyándose en los cilindros y aplicar la carga central en la parte superior (sustrato), tal como se muestra en la figura 3.14, los esfuerzos máximos a tracción se registraran en la superficie exterior de los recubrimientos (condición crítica)

y allí se medirá la deflexión instantánea durante el ensayo con un deflectómetro de contacto uniaxial, que permitirá registrar también posible eventos como la aparición de grietas en la superficie del recubrimiento. Los ensayos se llevaran a cabo siguiendo los lineamientos de las normas ASTM E290 [ASTM 2014] y ASTM E855 [ASTM 2013]. A partir de la data obtenida se construirán las gráficas de esfuerzo nominal vs deformación en flexión y se determinará el módulo elástico y límite elástico, así como el esfuerzo y deformación de fallo del recubrimiento (fallo por inicio de grieta o por delaminación del recubrimiento).

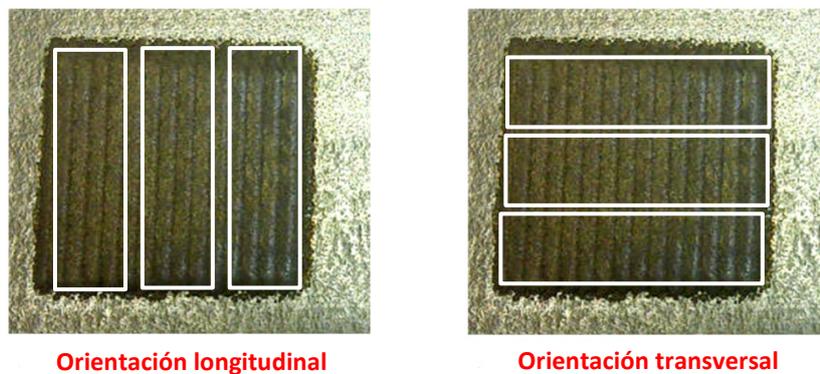


Figura 3.13 Esquema del corte de las muestras para el ensayo de flexión

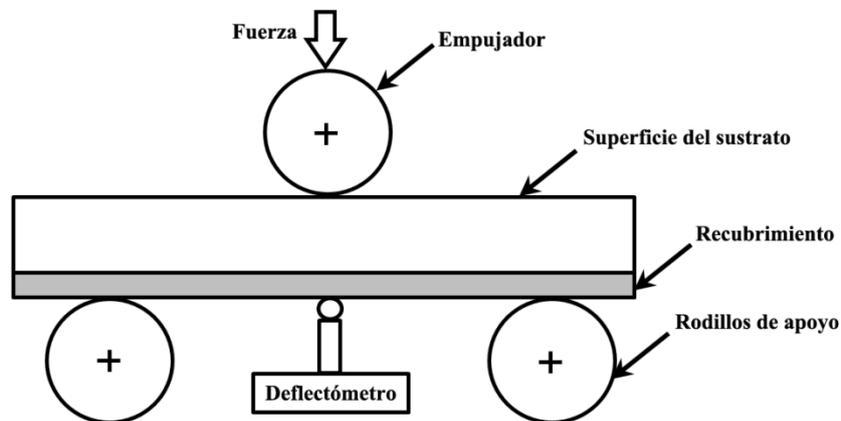
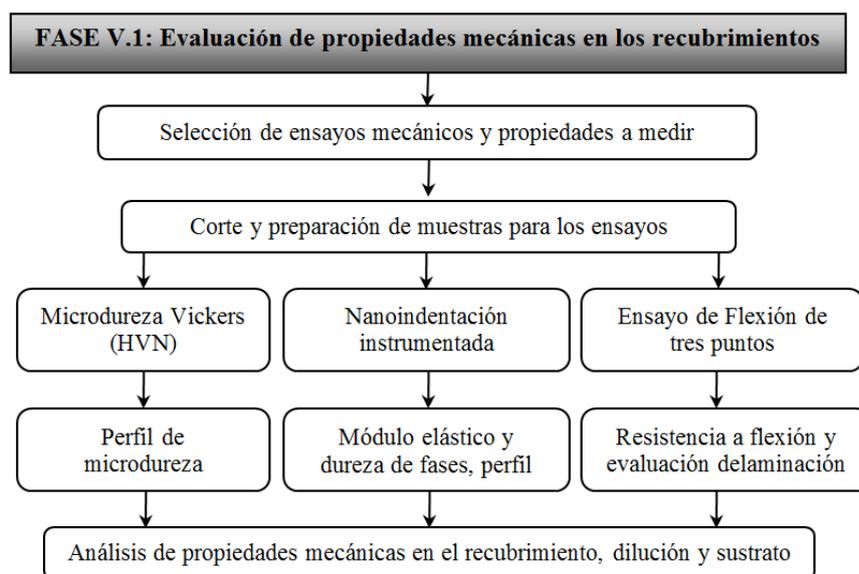


Figura 3.14 Esquema del ensayo de flexión de tres puntos y montaje de los recubrimientos

En la figura 3.15 se recopila el resumen de la secuencia de los ensayos mecánicos a realizar para la evaluación de las propiedades mecánicas en los recubrimientos, con la

finalidad de analizar las propiedades mecánicas de los recubrimientos y sustrato y correlacionarlas con el procesado láser empleado.



**Figura 3.15** Actividades en la sub-fase V.1: Evaluación de las propiedades mecánicas en los recubrimientos

### 3.5.2. Evaluación del comportamiento ante la oxidación a alta temperatura

En esta sub-fase se detalla la secuencia de actividades a realizar para la evaluación del comportamiento ante la oxidación isotérmica de los recubrimientos desarrollados, con la finalidad de describir cómo afecta la alta temperatura y las condiciones de ensayo extremas en la formación y evolución de la capa de óxido formada térmicamente en la superficie de los recubrimientos MCrAlY, los cuales son comúnmente empleados como capa de anclaje (*bond coat*) en sistemas de barrera térmica [Schulz et al. 2003, Pomeroy 2005, Wright et al. 1999, Schilke et al. 1991]. Para ello, se fijarán temperatura, atmósfera y condiciones para un ensayo de oxidación isotérmica, se obtendrán muestras de cada uno de los recubrimientos y del sustrato con dimensiones tales que permitan la evaluación de la capa de óxido formada y de la superficie oxidada. En la figura 3.16 se muestra de donde se extraerá el material de recubrimiento para el estudio de oxidación isotérmica y la superficie objetivo para el ensayo, las muestras tendrán dimensiones de 7x7x0.5 mm.

El ensayo de oxidación isotérmica se llevará a cabo en un horno tipo mufla con atmósfera controlada (aire estático), se calentarán las muestras hasta 1100 °C con una rampa

de calentamiento de 30 °C/min y se mantendrá esta temperatura, luego se extraerán diferentes muestras a diferentes tiempos (5, 10, 25, 50, 100 y 200 h) y se enfriarán al aire libre. Se realizará el análisis gravimétrico de las muestras antes y después del ensayo de oxidación con la finalidad de calcular la ganancia de peso y la tasa de oxidación por unidad de superficie en las muestras oxidadas, con ello es posible evaluar si los recubrimientos tienen un buen comportamiento a alta temperatura.

Se analizará mediante microscopía electrónica de barrido la superficie oxidada de las muestras (superficie objeto del ensayo en figura 3.16), con la finalidad de realizar mediciones de composición química de los elementos presentes en la superficie oxidada y calcular los posibles óxidos estequiométricos presentes, así como la evolución de los mismos con el tiempo de oxidación.

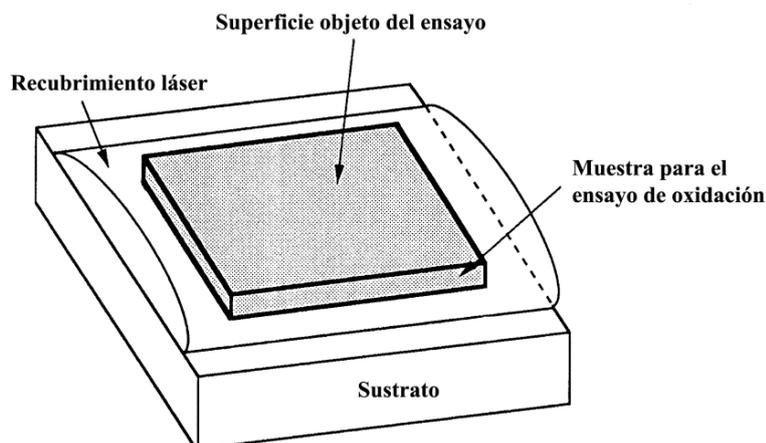


Figura 3.16 Esquema de la extracción de la muestra para el ensayo de oxidación isotérmica

Con la microscopía de fuerza atómica se evaluará la morfología, tamaño y distribución de los cristales de óxidos presentes en la superficie, así como visualizar la homogeneidad de la capa. Mediante técnicas avanzadas como el corte mediante cañón de iones de galio focalizados (FIB) se obtendrán cortes de la sección transversal de la capa de óxido formada, para su evaluación mediante un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FESEM) con EDS, con ello se logrará identificar los óxidos presentes en la capa formada térmicamente y se medirá el espesor de estas capas. Mediante FIB también es posible la obtención de lamelas de fino espesor para su observación mediante microscopía electrónica de transmisión en una de las condiciones de ensayo, técnica que permite un análisis más riguroso, con mayor amplificación y mejor precisión de las fases y óxidos presentes en el recubrimiento oxidado, lo que permite realizar comprobación de las fases y óxidos identificados por las otras técnicas empleadas.

Otro ensayo que se realizará será la difracción de rayos X sobre la superficie oxidada con la finalidad de identificar y confirmar los posibles óxidos, cristalografía y fases presentes en las muestras. En la figura 3.17 se muestra la secuencia de actividades contempladas para la evaluación del comportamiento a la oxidación a alta temperatura de los recubrimientos y el sustrato.

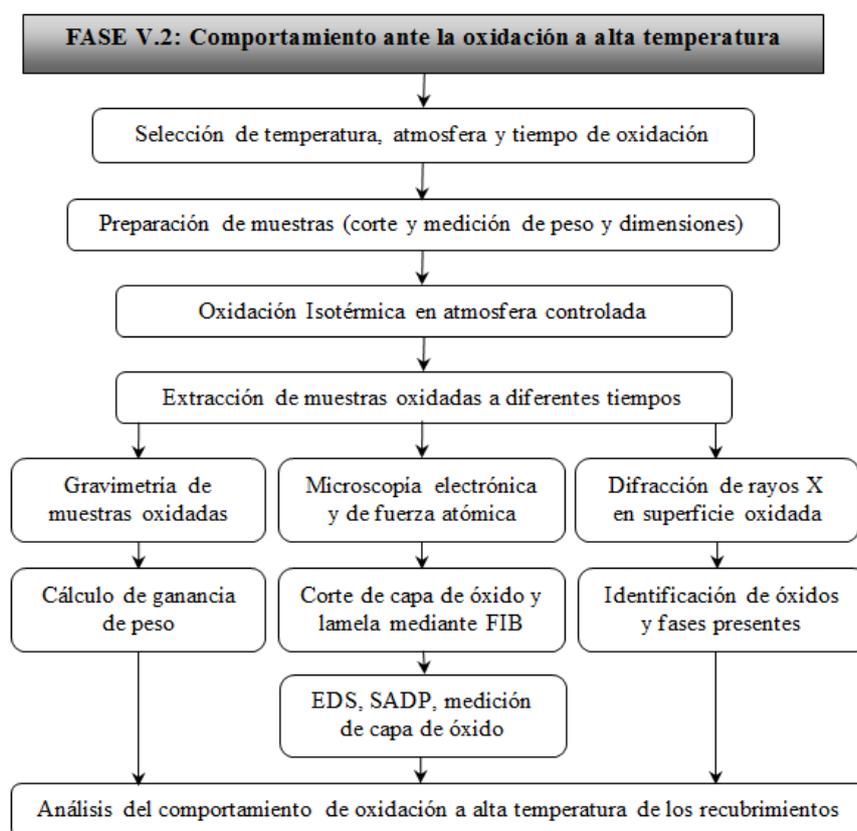
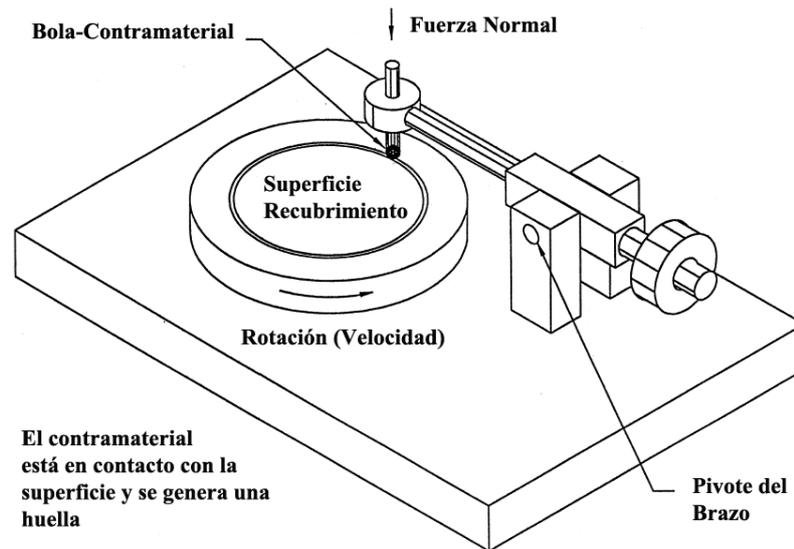


Figura 3.17 Actividades en la sub-fase V.2: Evaluación de la oxidación a alta temperatura

### 3.5.3. Evaluación del comportamiento a fricción y desgaste a baja y alta temperatura

Para la evaluación del comportamiento tribológico a temperatura ambiente y a alta temperatura se realizarán ensayos de fricción y desgaste sobre la superficie de los recubrimientos, así como en el sustrato. Para ello se debe seleccionar el contramaterial que se usará en las pruebas, para lo cual hay varias alternativas (siempre un material más duro que el material a ensayar), y que debe ser estable a las temperaturas de ensayo,

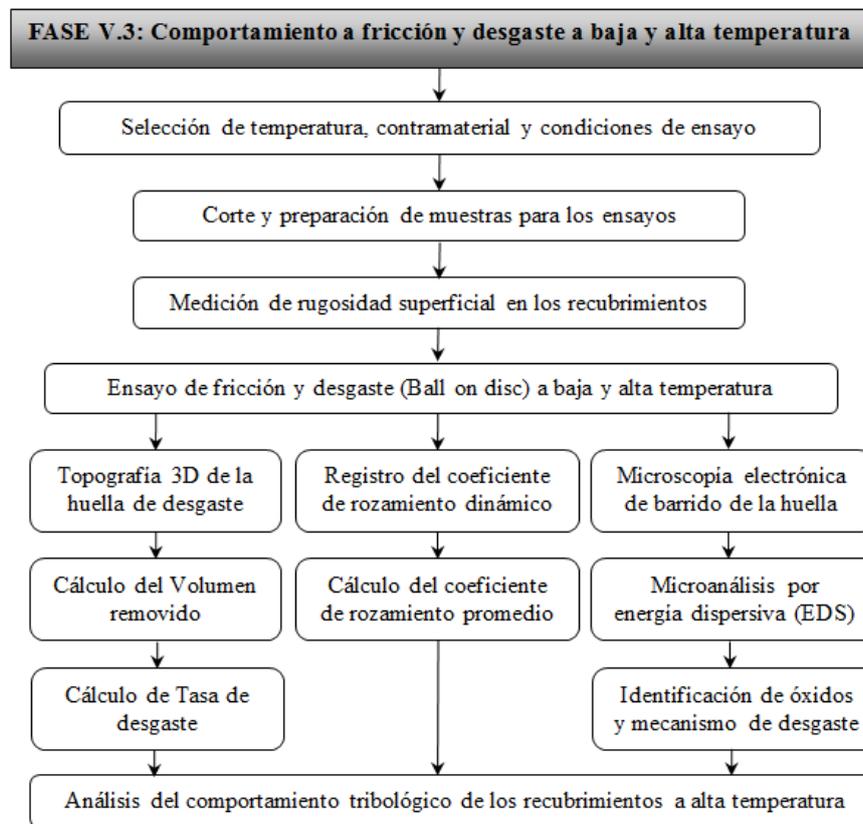
por lo que un material cerámico será el elegido como contramaterial para los ensayos; también es necesario determinar la temperatura y condiciones de ensayo, lo cual se fijará luego de la revisión bibliográfica del estado del arte actual y que debe abarcar: las temperaturas de ensayo (a temperatura ambiente y una temperatura alta), carga de trabajo, velocidad de ensayo y duración del mismo (en distancia o tiempo). La temperatura de ensayo estará limitada a su vez por el rango máximo de temperatura del tribómetro a utilizar. Se cortará y prepararán muestras del recubrimiento y del sustrato en condición de rectificado, con la finalidad de controlar la rugosidad superficial de las muestras, ya que éste es un parámetro que puede afectar enormemente el ensayo. La configuración a utilizar en el tribómetro para el ensayo es la de bola-disco (*Pin on disk*), similar a la que se muestra en la figura 3.18, al cual se le incorpora un horno eléctrico con control digital para calentar la muestra a ensayar y el pin porta bola a la temperatura de ensayo. Se seguirán las recomendaciones de las Normas ASTM G99 [ASTM 2010] y DIN 50324 [DIN 1992] que establecen los lineamientos para la realización del ensayo.



**Figura 3.18** Esquema de configuración de bola sobre disco a utilizar en los ensayos de desgaste  
Adaptado de: [Blau et al. 1999]

Una vez realizados los ensayos se procederá a medir el perfil 3D de la huella de desgaste, lo cual permite determinar la topografía (profundidad y forma de la huella) y calcular a partir de esta información el área transversal de la huella y el volumen de material removido, y con ello la tasa de desgaste, la cual es el parámetro más empleado para evaluar el comportamiento a desgaste en los recubrimientos; también se analizará el coeficiente de rozamiento obtenido, y mediante microscopía electrónica de barrido

se procederá a un estudio más detallado de la composición química y la caracterización de los posibles óxidos generados en la superficie desgastada, así como la evaluación de los mecanismos de desgaste presentes a partir de la magnificación de la huella de desgaste. La secuencia de las actividades contempladas en esta sub-fase se muestra en la figura 3.19, y con ello se finaliza la planificación de la investigación realizada en ésta tesis.



**Figura 3.19** Actividades en la sub-fase V.3: Evaluación del comportamiento tribológico a baja y alta temperatura



# Capítulo 4

## Desarrollo experimental

En esta sección se detallan los equipos y métodos usados en el desarrollo experimental de la investigación llevada a cabo, se pretende incluir todos los aspectos involucrados en la preparación de muestras, equipos utilizados, así como el procedimiento de ensayo, explicado de manera secuencial de acuerdo a la metodología planteada en el Capítulo 3.

### 4.1. Caracterización de los materiales de partida

Para la caracterización de los materiales de partida, en este caso los polvos MCrAlY prealeados, se emplearon diversos equipos y técnicas, lo primero que se realizó fue la medición del tamaño de partícula obteniendo su variación, luego se evaluó la morfología de las mismas mediante microscopía electrónica de barrido, y se verificó la composición química mediante microanálisis de energía dispersiva con rayos X. A continuación se detalla cada una de estas técnicas.

#### 4.1.1. *Granulometría de los polvos MCrAlY*

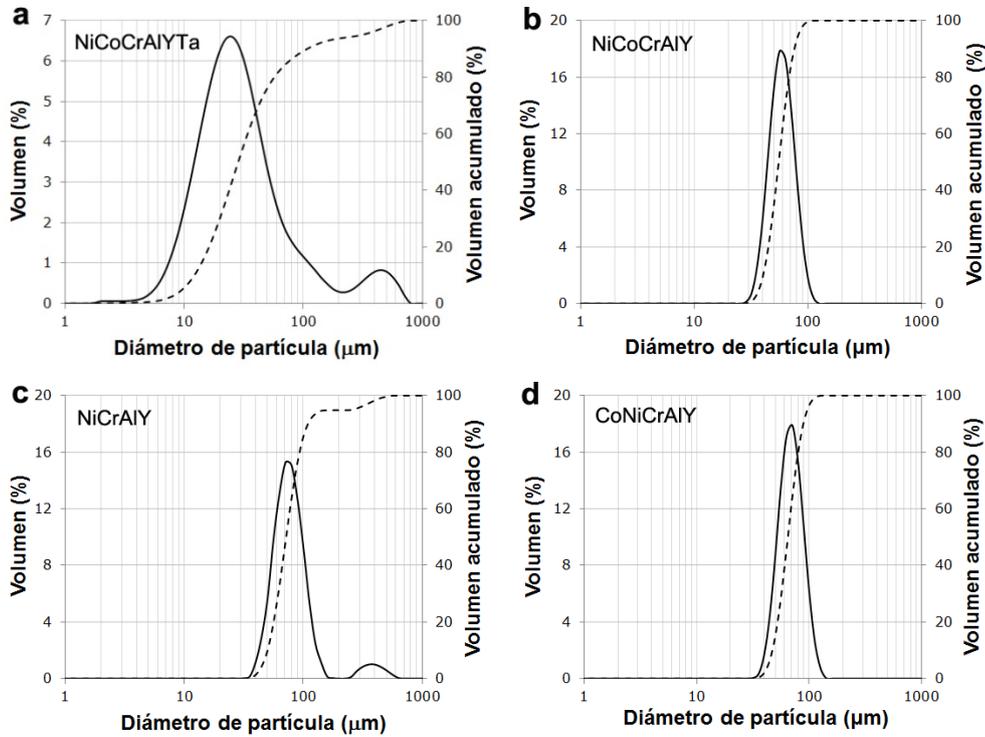
La medición del tamaño de partícula de los polvos y su variación se realizó con un difractómetro láser, marca Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000 (figura 4.1), el método empleado para la medición del tamaño de las partículas suspendidas en un fluido (agua destilada) es el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas que se genera con la difracción láser, las partículas dispersadas pasan a través del área de medida, y el haz laser ilumina las partículas, mientras que una serie de detectores hacen la medición de alta precisión de la intensidad de luz difractada por las partículas, en un amplio rango de ángulos. El diámetro equivalente de cada partícula es

medido, generando un reporte con la distribución del tamaño de partícula, así como su tamaño promedio y desviación. En la figura 4.2 se muestra la distribución del tamaño de partícula de los polvos en graficas con escala logarítmica. El diámetro promedio para el polvo NiCoCrAlYTa es de 28.38  $\mu\text{m}$ , mientras que para el polvo NiCoCrAlY es de 55.33  $\mu\text{m}$ , para el polvo NiCrAlY es de 71.80  $\mu\text{m}$  y para el polvo CoNiCrAlY es de 64.72  $\mu\text{m}$ . Los diámetros de las partículas en general muestran una distribución logarítmica normal, en el caso de las partículas de NiCoCrAlYTa existe una cierta asimetría en la distribución del tamaño, el error de asimetría estándar es 0.240 (intervalo de confianza del 95%), debido al volumen de partículas gruesas o agregados que se encuentran en el análisis, lo que hace que la distribución sea algo bi-modal (Figura 4.2a), también se observa un comportamiento ligeramente bi-modal en las partículas de NiCrAlY (figura 4.2c). Otros parámetros de interés en la medición del tamaño de partícula son el diámetro de partícula para el 10% de partículas más pequeñas ( $d_{0.1}$ ), así como el diámetro de partícula para el 90% de partículas más grandes ( $d_{0.9}$ ). La recopilación de los valores obtenidos en las diferentes superaleaciones a emplear en este trabajo se muestra en la tabla 4.1.



**Figura 4.1** Difractómetro láser Malvern Instruments© (*Instituto de tecnología de materiales UPV*)

Las partículas de NiCoCrAlYTa son más pequeñas en diámetro y con una mayor variabilidad en su tamaño que el resto de polvos, esto puede afectar no sólo la fluidez, sino la eficiencia del proceso de plaqueado láser, ya que la dispersión de las partículas que son transportadas por un gas inerte y expulsadas en la boquilla coaxial, puede ser mayor en los polvos finos y de baja densidad.



**Figura 4.2** Distribución del tamaño de partícula a) Polvo NiCoCrAlYTa b) Polvo NiCoCrAlY c) Polvo NiCrAlY y d) Polvo CoNiCrAlY

**Tabla 4.1** Resumen de parámetros medidos en la granulometría

Polvo	Diámetro de partícula (μm)		
	d0.1	d0.5	d0.9
NiCoCrAlYTa	12.00	28.38	107.95
NiCoCrAlY	40.33	55.33	75.89
NiCrAlY	50.17	71.80	109.27
CoNiCrAlY	47.17	64.72	88.79

#### 4.1.2. Morfología de los polvos MCrAlY

Los polvos utilizados son comerciales (Serie Amdry de Sulzer Metco Inc., New York, USA), y son materiales prealeados, obtenidos mediante el proceso de atomización con gas inerte ( $H_2$ ), las partículas de polvo poseen una morfología esferoidal. La aleación

NiCoCrAlYTa (Amdry 997) se compone principalmente de Ni con adiciones típicas en peso de Co (23 %), Cr (20 %), Al (8.5 %), Ta (4 %) e Y (0.6 %). La aleación NiCo-CrAlY (Amdry 365-2) se compone principalmente de Ni con Co (23 %), Cr (17 %), Al (12 %), e Y (0.42 %). La aleación NiCrAlY (Amdry 963) se compone principalmente de Ni con Cr (24.5 %), Al (6 %) e Y (0.4 %). Mientras que la aleación CoNiCrAlY (Amdry 995C) se compone principalmente de Co con Ni (32 %), Cr (21 %), Al (8 %) e Y (0.45 %). Para la observación de las partículas de polvo se ha empleado un microscopio electrónico de barrido de electrones marca Jeol Modelo JSM6300 (figura 4.3) equipado con: detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersados (BSE) marca Jeol, detector de rayos X para espectroscopía de energía dispersiva (EDS), detector de rayos X para espectroscopía por dispersión de longitud de onda (WDS), y detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD) marca Oxford Instruments. En la figura 4.4 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los polvos en estado de entrega, donde se comprueba la morfología esferoidal del mismo, y una granulometría de tamaño variable.

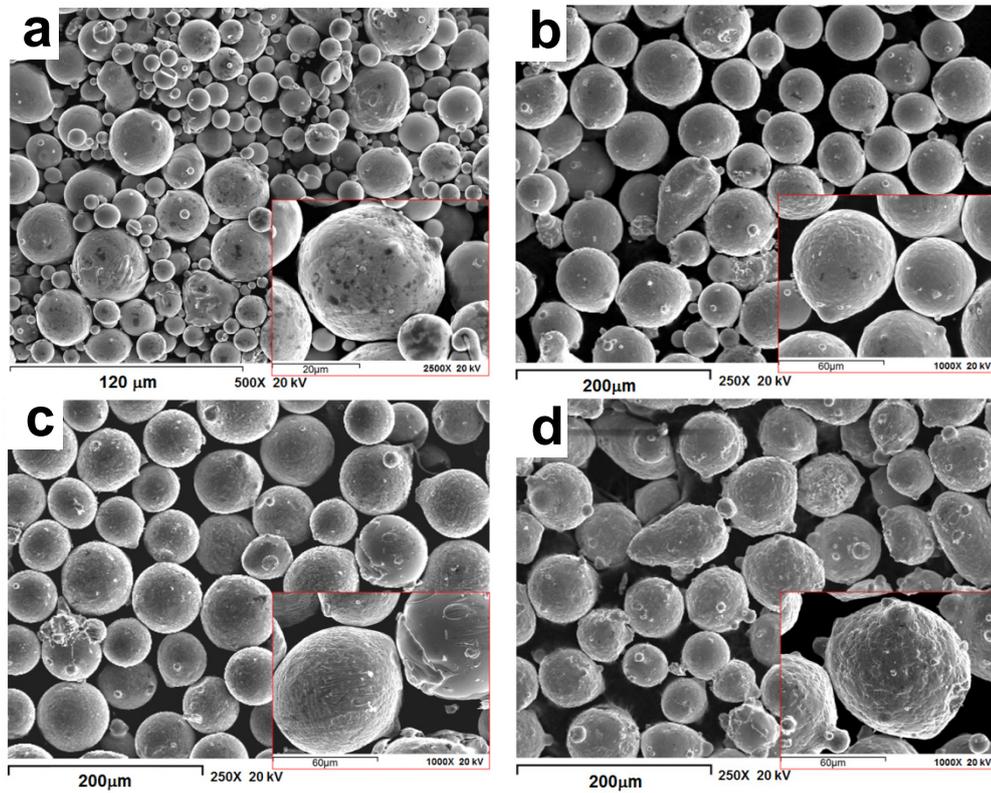


**Figura 4.3** Microscopio electrónico de barrido de electrones (*Servicio de microscopía UPV*)

La composición química de los polvos en estado de entrega se ha medido mediante análisis semi-cuantitativo por EDS de una cantidad representativa de partículas en el microscopio electrónico de barrido, el resumen de los valores medidos, así como los reportados por el fabricante en el certificado de calidad se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Composición química medida y reportada por el fabricante de los polvos

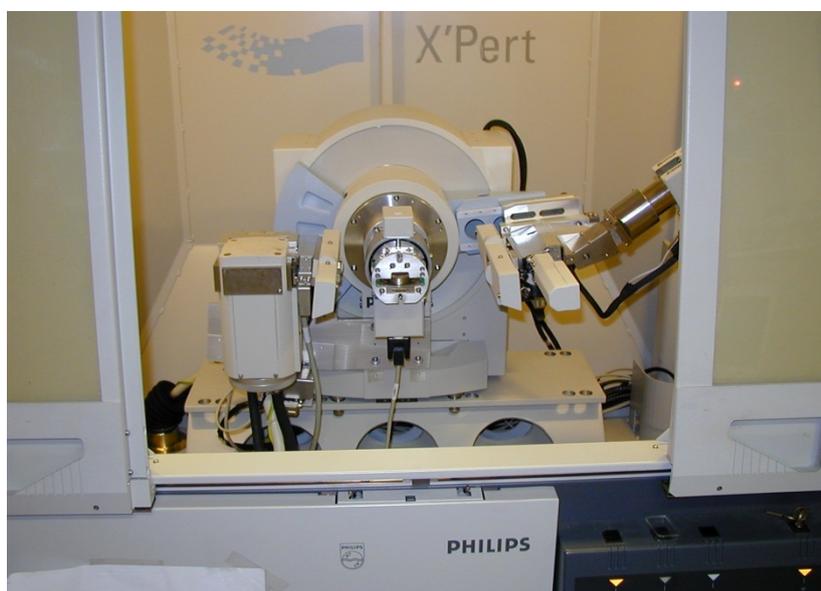
Polvo	Fuente	Composición química (% en peso)						
		Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta	C
NiCoCrAlYTa	Fabricante	43.77	23.05	19.83	8.46	<b>0.73</b>	<b>4.15</b>	0.010
	Medida	42.83	22.45	20.70	8.75	0.77	4.51	---
NiCoCrAlY	Fabricante	46.82	23.17	17.06	<b>12.32</b>	0.42	---	0.010
	Medida	46.41	22.89	18.01	12.23	0.46	---	---
NiCrAlY	Fabricante	<b>68.61</b>	---	<b>24.54</b>	6.07	0.45	---	0.012
	Medida	67.31	---	25.60	6.48	0.61	---	---
CoNiCrAlY	Fabricante	38.14	<b>32.17</b>	21.00	7.99	0.45	---	0.010
	Medida	37.89	32.38	21.45	7.80	0.48	---	---



**sFigura 4.4** Morfología de los polvos observados en MEB: a) Polvo NiCoCrAlYTa b) Polvo NiCoCrAlY c) Polvo NiCrAlY y d) Polvo CoNiCrAlY

#### 4.1.3. Difracción de rayos X de los polvos MCrAlY

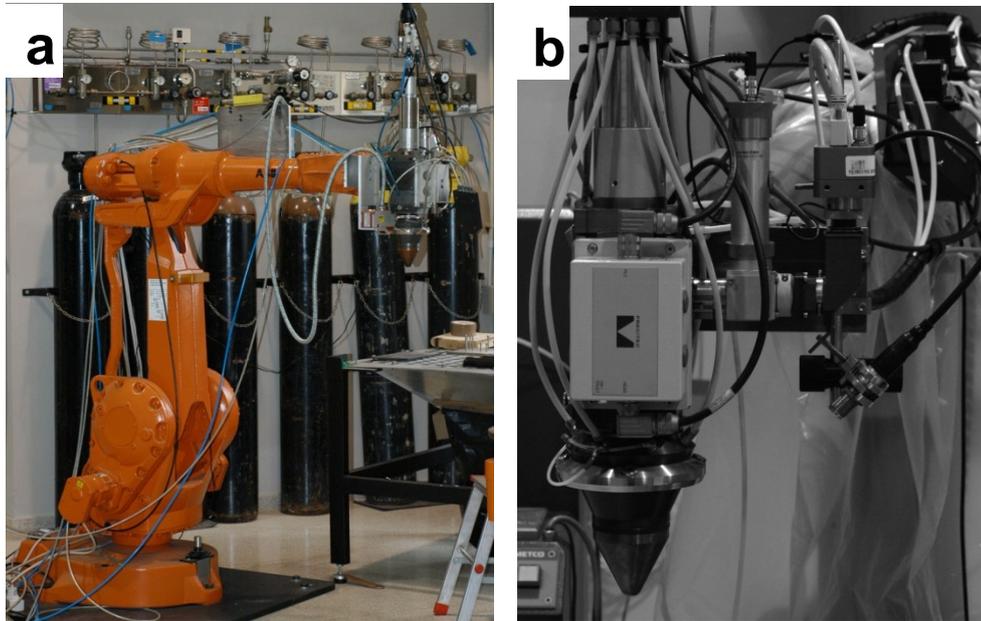
Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un difractómetro Philips X'pert (figura 4.5), utilizando radiación Cu K $\alpha$  monocromática ( $\lambda = 0,15406$  nm). Los patrones de difracción de rayos X se registraron en un intervalo  $2\theta$  (grados) de 20 a 90° y posteriormente se analizaron utilizando el software X'Pert Plus (PANalytical) y base de datos de estructuras cristalográficas (CSD). Este análisis permitió la identificación de las fases cristalográficas presentes en los polvos de partida.



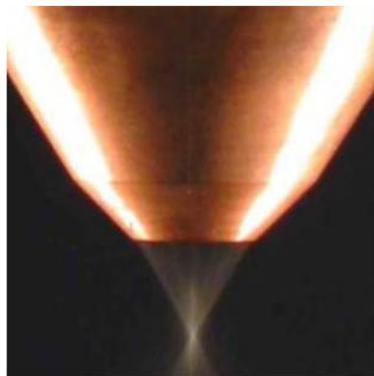
**Figura 4.5** Difractómetro de rayos X Philips X'Pert© (Instituto de Tecnología Química UPV)

#### 4.2. Equipamiento y procesado láser

Como se comentó en la sección 3.2, el procesado láser se llevó a cabo en el *Centro de Investigaciones Tecnológicas – CIT* de la Universidad da Coruña, campus Ferrol en España, el equipo láser utilizado es de estado sólido Nd:YAG en modo continuo marca Rofin-Sinar modelo DY 022, con una potencia máxima de 2.2kW y longitud de onda de 1064 nm. El movimiento XYZ del cabezal del equipo se consigue mediante un robot con 6 grados de libertad marca ABB modelo IRB 2400 (figura 4.6a). El cabezal coaxial dotado de una boquilla anular es marca Precitec modelo YC50 (figura 4.6b), el detalle del cono de polvo formado a la salida de la boquilla, cuyo eje es coaxial con el haz láser se muestra en la figura 4.7. También se ha utilizado un dosificador de polvo marca Sulzer Metco modelo Twin 10-C, para controlar el caudal de polvo dosificado.



**Figura 4.6** a) Robot ABB IRB 2400 y b) boquilla Precitec YC50 (CIT, UDC la Coruña, España)



**Figura 4.7** Detalle del cono de polvo formado a la salida de la boquilla con la ayuda de los gases de protección y transporte

Las placas de acero inoxidable austenítico de 10 mm de espesor, se han sujetado mediante mordazas mecánicas a una mesa de trabajo plana, con la finalidad de minimizar la deformación del material por el choque térmico. No se ha precalentado el material de sustrato.

### **4.3. Caracterización microestructural**

Para la caracterización de los recubrimientos obtenidos, se han empleado diversas técnicas y equipos, además del difractor de rayos X detallado en la sección 4.1.3 y el microscopio electrónico de barrido detallado en la sección 4.1.2 se han utilizado otros cuatro microscopios. Para mediciones dimensionales, cuantificación de porosidades y porcentaje de fases por análisis de imágenes se ha utilizado un microscopio óptico, mientras que para análisis de mayor resolución se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo. Para el corte de recubrimientos y muestras de oxidación a alta temperatura se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo y cañón (columna) de iones de galio focalizados, utilizada para el corte de capas y lamelas. Y por último se ha empleado un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM) donde se han realizado patrones de difracción de electrones y se han obtenido también imágenes de alta resolución a escala atómica. La descripción de cada uno de estos equipos de detalla a continuación del método de preparación metalográfico llevado a cabo para observar las muestras.

#### **4.3.1. Preparación metalográfica de los recubrimientos**

Para la observación en los microscopios se prepararon muestras metalográficas a partir de los recubrimientos láser obtenidos. La secuencia de preparación comienza con el corte de las muestras, se realizó de manera transversal al recubrimiento, para ello se ha empleado una cortadora automática de precisión marca Struers modelo Secotom-15 (figura 4.8), utilizando un disco de corte abrasivo de bajo espesor y lubricación por chorro de aceite soluble con agua destilada.



**Figura 4.8** Cortadora automática de precisión (*Instituto de tecnología de materiales UPV*)

Con la finalidad de facilitar el manejo de las muestras cortadas para su posterior desbaste y pulido se han embutido en resina translúcida polimetilmetacrilato (PMMA) no conductora, así como en resina conductora, la superficie transversal cortada del recubrimiento, la cual se ha colocado de cara al molde, la embutidora utilizada es automática con refrigeración marca Struers modelo Citopress-1 (figura 4.9).



**Figura 4.9** Embutidora automática de muestras (*Instituto de tecnología de materiales UPV*)

Para la etapa de desbaste de la superficie a preparar se ha empleado papel abrasivo de Carburo de Silicio (SiC) con diferentes granulometrías: grit 220, 500 y 1000, en una desbastadora de disco de velocidad variable, con agua como refrigerante, marca Struers modelo Labopol-25 (figura 4.10), girando a unos 150 rpm, y hasta obtener una superficie plana y regular.

El proceso de pulido de las muestras se ha llevado a cabo en dos etapas: la primera empleando un disco de pulido magnético de 200 mm de diámetro de lana sintética marca Struers tipo MD-Plus, como abrasivo se ha utilizado pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  con aceite lubricante soluble. En la segunda etapa (pulido fino) se ha empleado un disco de pulido magnético de lana sintética de fibra corta marca Struers tipo ND-Nap, como abrasivo se ha utilizado pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  con aceite lubricante. En ambas etapas se ha utilizado una pulidora de brazo automático marca Struers modelo Labopol-5 (figura 4.11) con capacidad para pulir 3 muestras de forma simultánea con control de carga de pulido, dosificación automática de líquido abrasivo y/o lubricante, y velocidad variable de giro del disco, los tiempos de pulido estuvieron entre 3 y 6

minutos hasta obtener una superficie especular adecuada para su observación en el microscopio.



**Figura 4.10** Desbastadora de discos de velocidad variable (*Instituto de tecnología de materiales UPV*)



**Figura 4.11** Pulidora automática de muestras (*Instituto de tecnología de materiales UPV*)

Para el ataque de la superficie pulida de las muestras se ha empleado el reactivo Glyceria (15 ml HCl, 10 ml Glycerol y 5 ml HNO<sub>3</sub>), el ataque se realizó por frotación con algodón por tiempos entre 10 y 30 segundos, revelándose la microestructura de la superficie pulida. Aunque en la mayoría de los casos por la naturaleza de las superaleaciones de base níquel y base cobalto en estudio, no es necesario el ataque de la superficie para revelar su microestructura.

#### 4.3.2. Microscopía óptica

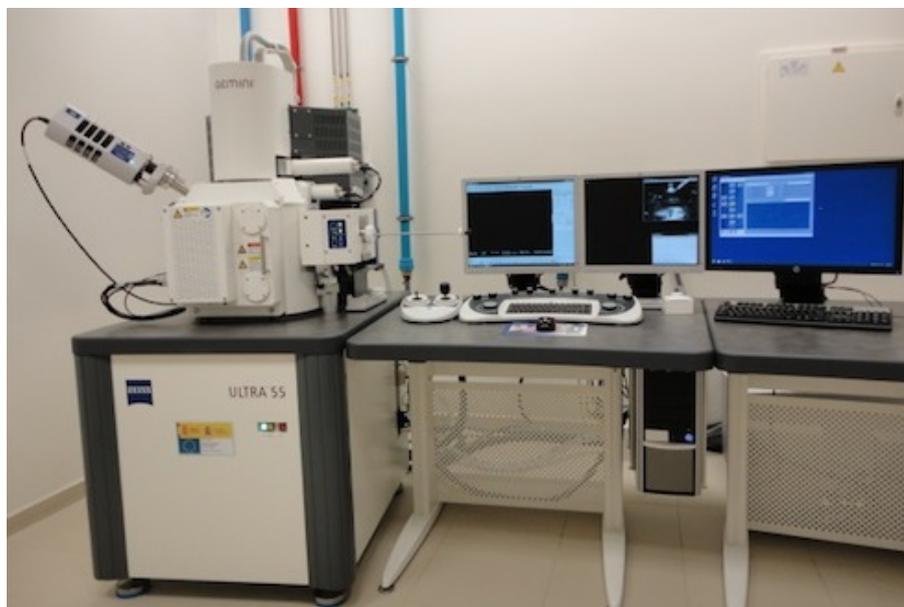
Para la evaluación microestructural básica se ha empleado un microscopio óptico marca Nikon modelo LV-100 series (figura 4.11), equipado con el software Nikon NIS-Elements AR© para análisis de imágenes, mesa electrónica y cambio de lente automático, con objetivos de 50X, 100X, 200X, 500X y 1000X. Entre los análisis realizados con este microscopio se tiene: microestructura a diferentes aumentos, análisis de porosidad mediante área, cuantificación de fases mediante análisis de imagen, y evaluación de indentaciones y nanoindentaciones de dureza.



**Figura 4.12** Microscopio óptico de mesa electrónica y cambio de lente automático (*Instituto de Tecnología de Materiales UPV*)

### 4.3.3. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo

Para el análisis de mayor resolución se han utilizado dos microscopios electrónicos de barrido, el primero es un microscopio de emisión de campo (FESEM) marca Zeiss modelo ULTRA55 (figura 4.13). Equipado con un detector de rayos X de 20  $\mu\text{m}^2$  marca Oxford Instruments modelo X-Max. Con este equipo ha sido posible obtener imágenes de alta calidad con bajas tensiones de trabajo (1-5 kV), así como microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva, para la determinación de composición química de forma puntual, lineal o a través de mapas de composición por elemento en las regiones de estudio, trabajando con mayor tensión (5-20 kV).



**Figura 4.13** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (*Servicio de microscopía UPV*)

El segundo microscopio electrónico de barrido con emisión de campo incorpora un cañón de iones de Galio focalizados (FIB) que permite el corte *in situ* de la muestra y su pulido superficial para la observación por ejemplo de la sección transversal de capas delgadas de óxido, así como la obtención de lamelas finas para observación en el microscopio electrónico de transmisión. El microscopio es marca Zeiss modelo AURIGA Compact (figura 4.14), mientras que la columna de Galio es de la casa ORSAY PHYSICS. Este microscopio también incorpora un detector de rayos X de 20  $\mu\text{m}^2$  marca Oxford Instruments modelo X-Max.



**Figura 4.14** Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cañón de iones de Galio (Servicio de microscopía UPV)

#### **4.3.4. Microscopía electrónica de transmisión**

Con la microscopía electrónica de transmisión es posible realizar análisis a nivel atómico inclusive. En este trabajo se ha empleado dos microscopios electrónicos de transmisión (TEM), uno de 100 kV marca Jeol modelo JEM-1010 equipado con cámara Deben AMT (figura 4.15). El segundo microscopio de electrónico de transmisión usado es de última generación, con emisión de campo incorporado es marca Jeol modelo JEM 2100F (figura 4.16) de 200 kV, el cual incorpora herramientas de análisis de barrido digital en modo TEM (STEM) así como porta muestras pivotante en dos ejes. También posee un detector de electrones SDD para TEM de Oxford Instruments, lo cual permite realizar microanálisis EDS en modo STEM. Con este equipo se ha analizado muestras de los recubrimientos logrando indexar fases mediante patrones de difracción de electrones transmitidos en un área seleccionada.



**Figura 4.15** Microscopio electrónico de transmisión de 100 kV (*Servicio de microscopía UPV*)



**Figura 4.16** Microscopio electrónico de transmisión de 200 kV (*Servicio de microscopía UPV*)

#### 4.4. Caracterización tecnológica de los recubrimientos

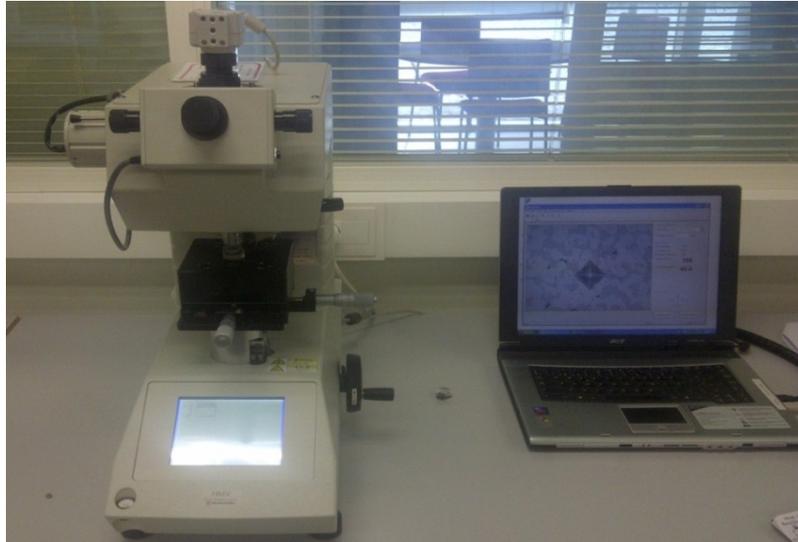
Como se especificó en la sección 3.5, se realizó una amplia caracterización tecnológica de los recubrimientos láser obtenidos mediante una serie de ensayos, primero se realizaron ensayos mecánicos para determinar propiedades de interés y luego se realizaron ensayos para evaluar el comportamiento de los recubrimientos a alta temperatura. A continuación se detallarán los métodos de ensayos y los equipos utilizados para ello.

##### 4.4.1. Propiedades mecánicas

Para determinar las propiedades mecánicas de los recubrimientos lo primero que se hizo fue la medición del perfil de microdureza desde la superficie de los recubrimientos hasta el sustrato, para ello se utilizó un microdurómetro Vickers marca Shimadzu modelo HMV-2 series, asistido con software de medición (figura 4.17). Se programó un arreglo de indentaciones realizadas en una línea recta desde la superficie del recubrimiento y hasta el sustrato, inicialmente a 50  $\mu\text{m}$  del borde y luego con separación de 100  $\mu\text{m}$  entre ellas, se replicó esto en dos zonas adicionales del recubrimiento (3 barridos); las indentaciones realizadas se promediaron para obtener el perfil promedio de microdureza. Se ha empleado un indentador Vickers de punta de diamante y una carga de 980.7 mN aplicada durante 10 segundos (escala HV0.1), para el ensayo se han seguido los lineamientos de la norma ASTM E384 [ASTM 2008]. Luego de realizadas las indentaciones en la sección transversal del recubrimiento, se realizaron los cálculos de la dureza con la ecuación 4.1.

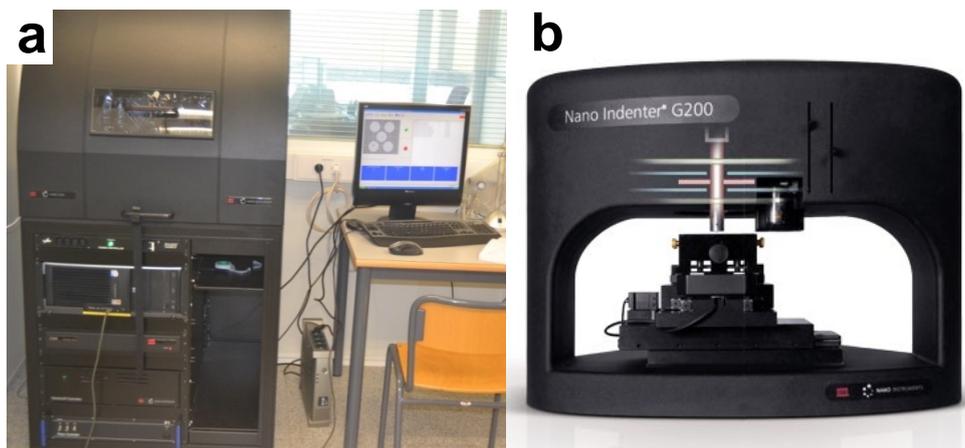
$$HV = \frac{1.85 P}{d^2} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde P es la carga aplicada y d es el promedio de las diagonales de la huella dejada por el indentador. Las mediciones fueron realizadas en la superficie pulida sin ataque químico, ya que se pudo observar claramente la zona de recubrimiento, interface y sustrato sin el ataque.



**Figura 4.17** Microdurómetro Vickers automático (Instituto de Tecnología de Materiales UPV)

Con la finalidad de obtener el módulo de elasticidad y la dureza de las fases presentes en la microestructura de las muestras, se han realizado nanoindentaciones con un indentador de diamante con punta Berkovich. El equipo empleado es un Nanoindentador marca Agilent Technologies (antigua MTS) modelo G200 (figura 4.18).



**Figura 4.18 a)** Nanoindentador Agilent (MTS) G200 (*Instituto de Tecnología de Materiales UPV*) y **b)** detalle interior

Los ensayos de nanoindentación fueron realizados bajo la modalidad de medición continua de rigidez CSM, siendo las condiciones de medida 2 nm de desplazamiento armónico y 45 Hz de frecuencia armónica. Todas las indentaciones han sido programadas para alcanzar una profundidad de 1000 nm con control de desplazamiento (para minimizar la posibilidad de indentar en otra fase interior del material) y la correspondiente variación de la fuerza como función del desplazamiento es continuamente registrada, la curva de comportamiento típica es como la mostrada en la figura 4.19. A partir de la data medida y siguiendo el método de Oliver y Pharr [Oliver et al. 2004], se calcula la dureza,  $H$  (Ec. 4.2).

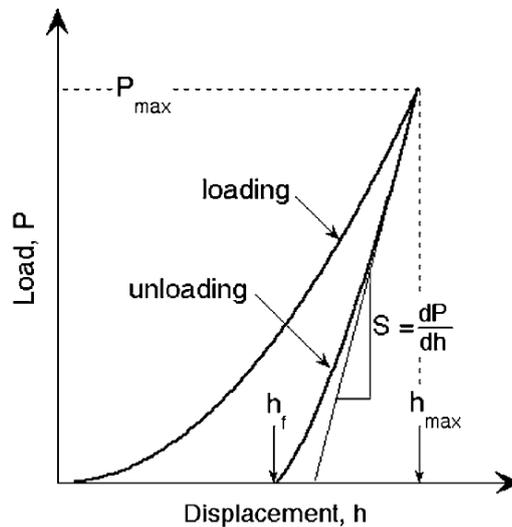
$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

$P_{max}$  es la carga máxima de la nanoindentación (figura 4.19) y  $A_c$  es el área de contacto proyectada a máxima carga, la cual es función de la profundidad de la nanoindentación y la geometría del indentador (figura 4.20), para un indentador de punta Berkovich ideal (considerando que no se deforma), se puede calcular  $A_c$  con la ecuación 4.3.

$$A_c = 24.5 (h_c^2) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Donde  $h_c$  es la profundidad de contacto, que depende de la carga máxima y la profundidad asociada a ella, de acuerdo a la ecuación 4.4

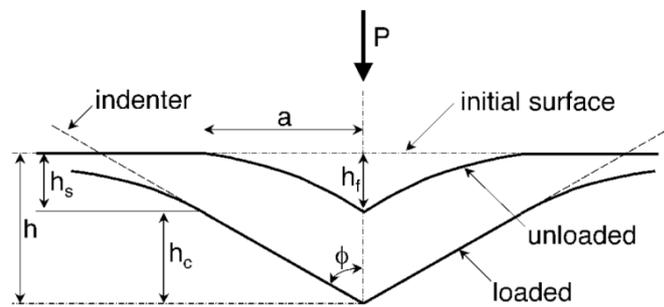
$$h_c = h_{max} - \varepsilon \left( \frac{P_{max}}{S} \right) \quad (\text{Ec. 4.4})$$



**Figura 4.19** Esquema de la curva carga-desplazamiento y parámetros asociados en un ensayo de nanoindentación, adaptado de: [Oliver et al. 2004]

$\varepsilon$  es una constante que depende del indentador (para una punta Berkovich  $\varepsilon = \frac{2(\pi-2)}{\pi}$ ), mientras que  $S$  es la pendiente de la curva carga-profundidad a partir de la descarga elástica, donde la profundidad de penetración comienza a disminuir desde su valor máximo (figura 4.19), que viene representada por la ecuación 4.5.

$$S = \left[ \frac{dP}{dh} \right]_{h=h_{max}} \quad (\text{Ec. 4.5})$$



**Figura 4.20** Esquema de la huella generada por el indentador y las variables geométricas involucradas en la nanoindentación, adaptado de: [Oliver et al. 2004]

El módulo elástico también puede calcularse a partir de las mediciones de carga desplazamiento en la nanoindentación, considerando las relaciones entre las deformaciones elásticas del material y del indentador, a partir del módulo elástico efectivo  $E_{ef}$  (Ec. 4.6).

$$E_{ef} = \frac{S}{2} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}} \right) \frac{1}{\beta} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

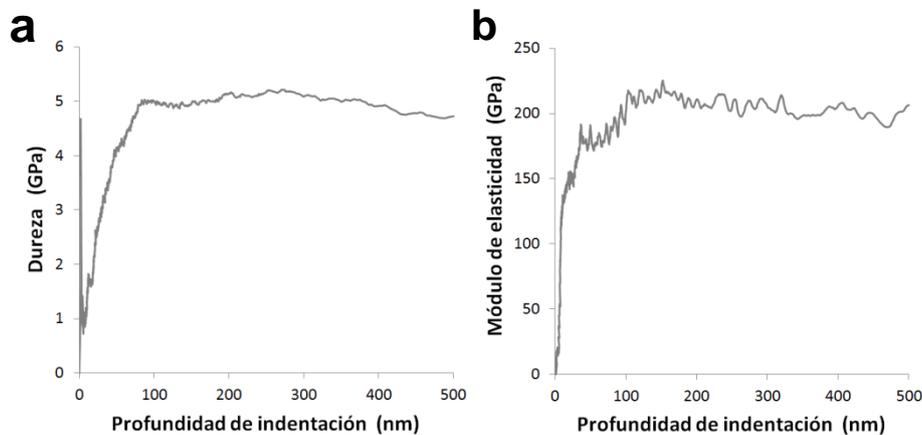
Donde  $\beta$  es una constante que depende de la geometría del indentador, en este caso un indentador Berkovich ( $\beta = 1.034$ ), y luego se puede relacionar el módulo efectivo con el módulo elástico del material indentado, el módulo elástico del indentador y el módulo de poisson de ambos, de acuerdo a la ecuación 4.7.

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Siendo  $v$  el módulo de poisson del material,  $E_i$  y  $v_i$  son el módulo elástico y módulo de poisson del indentador respectivamente (en este trabajo se ha utilizado un indentador de diamante y se ha considerado  $E_i=1141 \text{ GPa}$  y  $v_i=0.07$ ).

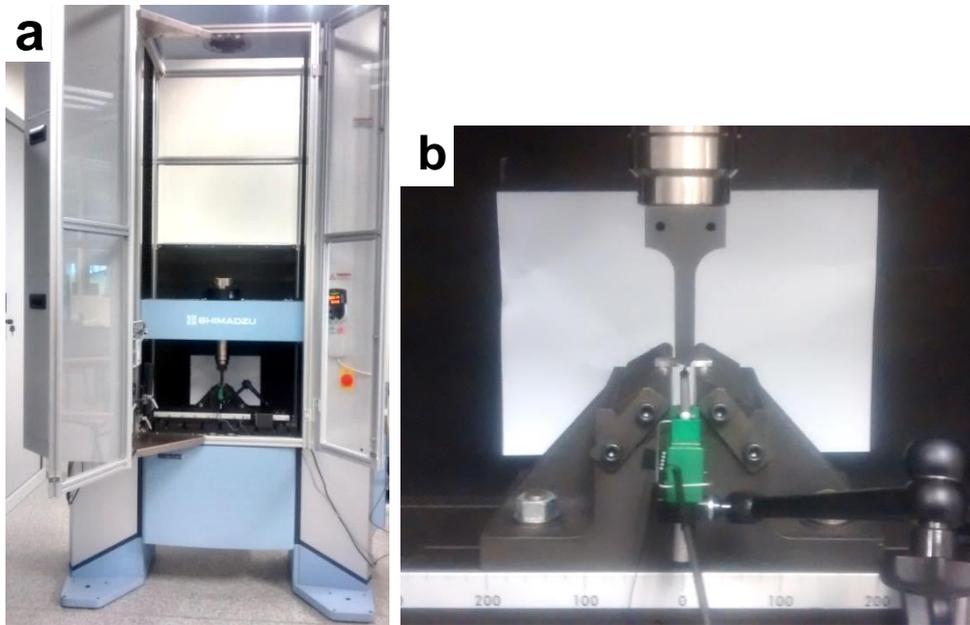
Luego se ha identificado en que fases se han realizado las nanoindentaciones empleando el microscopio óptico descrito en la sección 4.3.2, y se han desechado las medicio-

nes de nanoindentación que se realizaron cerca o en un poro, así como entre dos fases. Por último se obtiene el perfil de módulo de elasticidad en función de la profundidad de indentación del indentador (figura 4.21a) y la curva de dureza vs profundidad de indentación (figura 4.21b), el análisis de los resultados y la obtención de la datos se realizaron mediante el software Nanosuite® de Agilent Technologies (antigua MTS), tomando como valor típico del módulo de poisson ( $\nu = 0.30$ ) tanto para los recubrimientos láser MCrAlY [Saeidi et al. 2011] como para el acero inoxidable AISI 304 [Zhao et al. 2011]. Se han determinado los valores promedio y la desviación de la dureza y el módulo elástico en el rango entre 100 y 300 nm de profundidad de nanoindentación, para evitar obtener datos errados de fases subyacentes.



**Figura 4.21** Curvas típicas obtenidas del ensayo de nanoindentación **a)** Dureza vs profundidad de indentación **b)** Módulo elástico vs profundidad de indentación

Para finalizar con la caracterización tecnológica se realizaron ensayos de flexión, con la finalidad de evaluar la resistencia de los recubrimientos y su integridad con el sustrato, para ello se optó por la configuración de flexión a tres puntos (carga central y dos rodillos de apoyo) detallado en la sección 3.5.1, se utilizó una máquina universal de ensayos de doble columna marca Shimadzu modelo AG-X (figura 4.22a) de 50 kN de capacidad y velocidad de ensayo variable, con extensometría de contacto y por videocámara. El dispositivo de flexión utilizado está compuesto de rodillos de acero endurecido con radios de 5 mm, y la distancia de apoyo entre rodillos inferiores se ha ajustado a 22 mm. Durante el ensayo se ha medido la deflexión en la superficie exterior del recubrimiento con un deflectómetro digital marca Epsilon Technology modelo 3540-004M-ST, que se ha instalado en la máquina universal de ensayo, tal como se muestra en la figura 4.22b, se ha registrado también de forma simultánea el desplazamiento del empujador durante el ensayo. La velocidad de ensayo fue de 0.50 mm/min con desplazamiento constante.



**Figura 4.22** a) Máquina universal de ensayos de 50 kN y b) detalle del dispositivo de flexión con el deflectómetro instalado (*Instituto de Tecnología de Materiales UPV*)

Se registró la curva carga vs desplazamiento, así como la curva carga vs deflexión central en la superficie del recubrimiento (mm), y a partir de ellas se calculó el esfuerzo nominal a flexión ( $\sigma_{flexion}$ ) y la deformación unitaria ( $\epsilon_{ext}$ ) de la fibra exterior (superficie del recubrimiento) empleando las ecuaciones 4.8 y 4.9 respectivamente.

$$\sigma_{flexion} = \frac{3.L.F}{2.b.t^2} \quad (Ec. 4.8)$$

$$\epsilon_{ext} = \frac{6.t.d}{L^2} \quad (Ec. 4.9)$$

Donde  $L$  es la distancia de apoyo de los rodillos inferiores,  $F$  es la carga central aplicada,  $b$  es el ancho de la muestra,  $t$  es el espesor total de la muestra y  $d$  es la deflexión medida en la línea central de la superficie exterior del recubrimiento. A partir de la curva esfuerzo vs deformación se ha calculado también el módulo elástico en flexión, el límite elástico (método del 0.2% de la deformación) y se ha identificado el esfuerzo y la deformación al cual se genera una falla (grieta o delaminación) en la superficie del recubrimiento.

#### 4.4.2. Ensayos de oxidación a alta temperatura

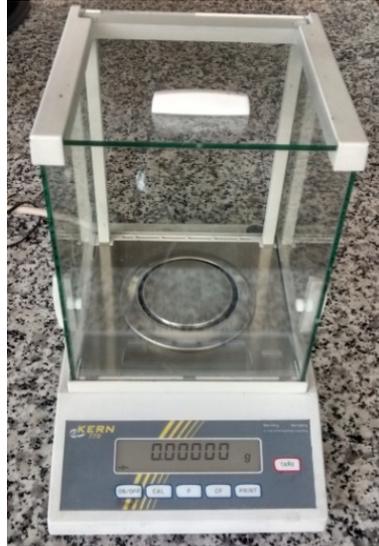
Para evaluar el comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos láser MCrAlY desarrollados se ha realizado ensayos de oxidación isotérmica en aire estático de muestras extraídas únicamente de los recubrimientos, tal como se detalló en la sección 3.5.2. Se ha empleado un horno marca GALLUR modelo MC-1 (figura 4.23), los ensayos se llevaron a cabo a 1100 °C durante un máximo de 200 horas de permanencia, con una rampa de calentamiento de 30 °C/min en aire estático, con enfriamiento posterior en aire tranquilo hasta temperatura ambiente. Diferentes muestras se retiraron del horno a diversos intervalos de tiempo de oxidación (5, 10, 25, 50, 100 y 200 horas).



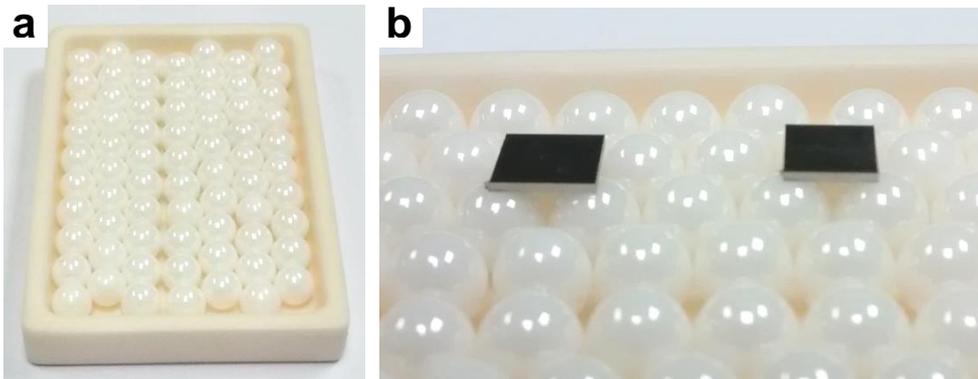
**Figura 4.23** Horno de atmosfera controlada utilizado para los ensayos de oxidación isotérmica (Instituto de Tecnología de Materiales UPV)

El peso inicial y final de la muestra después de la prueba de oxidación se midió utilizando una balanza analítica de precisión marca KERN modelo 770-60 (figura 4.24) con una sensibilidad de 0.01 mg. Antes de la oxidación, la superficie del recubrimiento se rectificó con papel de SiC de grano 500 hasta obtener un buen acabado ( $R_a = 0.17 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ), las dimensiones de las muestras se cortaron con una cortadora de precisión (sección 4.3.1) con dimensiones 7x7x0.5 mm tanto de los recubrimientos MCrAlY (solamente material del recubrimiento) como del sustrato (AISI 304). Para minimizar los puntos de apoyo de la superficie de las muestras dentro del horno éstas se colocaron sobre bolas de Itria (5 mm de diámetro) colocadas previamente en una navecilla rectangular de circona (figura 4.25a), así se facilita la extracción de las muestras del horno durante el ensayo y se reduce a tres puntos el apoyo de la superficie inferior de las

muestras sobre las bolas de circona (detalle en figura 5.25b), se logra una adecuada homogenización de la atmosfera (aire estático) sobre toda la superficie externa de las muestras a ensayar, siempre con la superficie objeto hacia la parte superior.



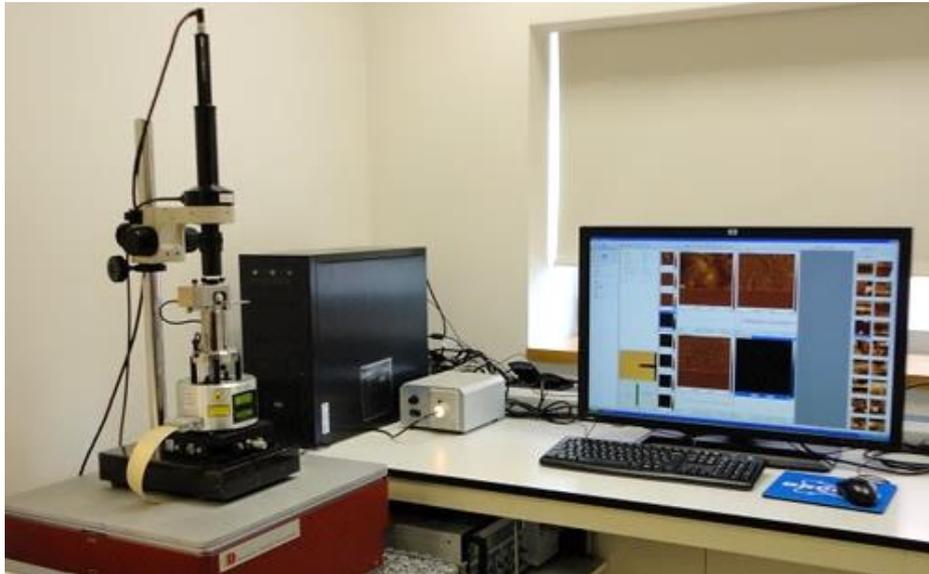
**Figura 4.24** Balanza de precisión (*Instituto de tecnología de materiales UPV*)



**Figura 4.25** Navecillas con bolas de itria para el ensayo de oxidación a) bolas en la navecilla y b) detalle del apoyo de muestras a oxidar sobre las bolas (*Instituto de tecnología de materiales UPV*)

La superficie oxidada se evaluó mediante XRD, SEM y microanálisis por EDS. La morfología de la superficie se analizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM):

*Atomic Force Microscopy*) en un microscopio marca Veeco modelo multimode (figura 4.26) en el modo *tapping*. La capa de óxido se cortó utilizando el método de haz de iones focalizados (FIB) con un cañón de galio en un FESEM marca Zeiss modelo AU-RIGA compact (figura 4.14 de la sección 4.3.3.) y luego se analizó mediante EDS con la finalidad de identificar los posibles óxidos formados en la cascarilla de óxido crecida por efecto térmico durante el ensayo de oxidación isotérmica.



**Figura 4.26** Microscopio de fuerza atómica con software de análisis de imagen (*Servicio UPV*)

#### **4.4.3. Ensayos de fricción y desgaste a alta temperatura**

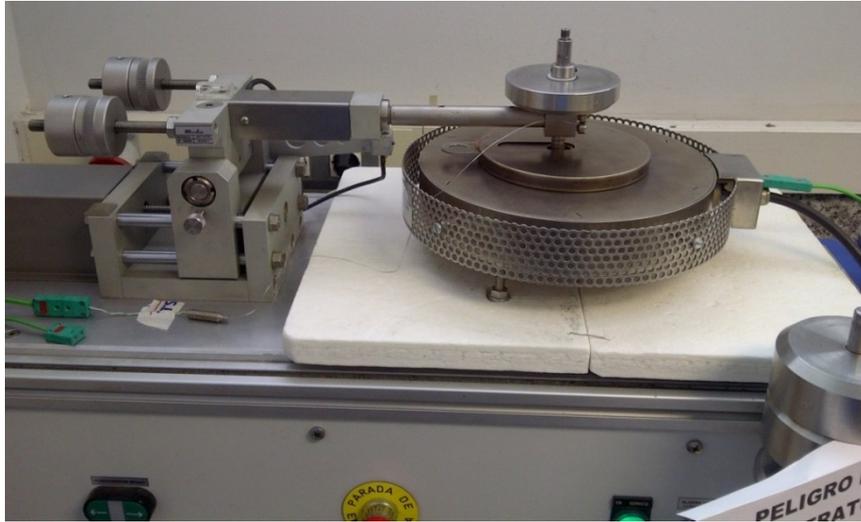
Para evaluar el comportamiento tribológico se realizaron ensayos de fricción y desgaste con un tribómetro de alta temperatura con configuración de bola sobre disco (*pin on disc*), fabricado por MICROTTEST modelo MT2/60/SCM/T fabricado en España (figura 4.27), de acuerdo con normas internacionales ASTM G99 [ASTM 2010] y DIN 50324 [DIN 1992]. Se realizaron cuatro ensayos de desgaste para cada material y condición de estudio. Antes de las pruebas, la superficie de las muestras se rectificaron con papel de SiC de grano 500 hasta obtener un buen acabado ( $R_a = 0.18 \pm 0.06 \mu\text{m}$ ), la rugosidad fue medida en la superficie de las muestras con un rugosímetro de contacto marca MAHR modelo Perthometer M2 y palpador inductivo tipo patín modelo NHT 6-100, luego de esto se cortaron en muestras cuadradas con un área de 15x15 mm para cada ensayo. El contramaterial seleccionado para el ensayo debido a su estabilidad a alta temperatura y su típica aplicación en recubrimientos de barrera térmica, fue la

alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en forma de bolas de grado 25 (5 mm de diámetro,  $R_a = 0.05 \mu\text{m}$  y dureza de 2400 HV) fabricadas por Precision Ball & Gauge Co. (Inglaterra). Los parámetros de las pruebas fueron: carga de contacto de 10 N, velocidad de ensayo de 0.1 m/s, la cual es la velocidad de trabajo común en la operación de elementos de máquinas sometidos a fricción [Williams 2005], la distancia de deslizamiento se limitó a 500 m, y temperaturas de ensayo de 24 °C (RT) y de 500 °C (HT), ésta última limitada por la capacidad del horno eléctrico incorporado en el tribómetro. Los ensayos se realizaron en aire estático (65% de humedad relativa), la tasa de calentamiento para las pruebas a alta temperatura fue de 20 °C/min y un radio de la huella de desgaste de 5 mm se usó para todas las pruebas.



**Figura 4.27** Tribómetro de alta temperatura en configuración bola sobre disco (Instituto de tecnología de materiales UPV)

El tribómetro utilizado dispone de un horno de resistencias eléctricas diseñado para calentar y mantener la temperatura de ensayo en la muestra, porta bola y la bola misma, el cual es controlado digitalmente. La temperatura cerca de la zona de contacto entre la bola y la superficie de la muestra se midió con un termopar de contacto tipo K con unión caliente de aleación Inconel en su extremo (para resistir altas temperaturas), y se registró el comportamiento de la temperatura durante todo el ensayo. El detalle del horno y del tribómetro se puede observar en la figura 4.28.



**Figura 4.28** Detalle del horno eléctrico en el tribómetro de alta temperatura utilizado para los ensayos tribológicos (Instituto de tecnología de materiales UPV)

Del ensayo se obtiene la curva de carga radial ( $F_R$ ) vs distancia recorrida ( $L$ ) y mediante la ecuación 4.10 se obtiene el coeficiente de rozamiento dinámico ( $\mu_d$ ), de allí se deriva la curva de coeficiente de rozamiento vs distancia de deslizamiento (figura 4.29), en ella se observa la evolución del coeficiente de fricción, que se divide habitualmente en tres regiones fundamentales, la región I donde se tiene un periodo de transición o rodaje inicial inestable (*running zone*), la región II de estado estacionario o estable y una región III de fallo catastrófico del material o recubrimiento que sucede en condiciones particulares y no en todos los materiales [Bhushan 2013, Stachowiak et al. 2013], también se pueden presentar eventos como la remoción de la tribo-capa y desprendimientos bruscos de material que causan caídas abruptas en el valor del coeficiente de rozamiento ya en la zona estable (región II).

$$\mu_d = \frac{F_R}{F_N} \quad (\text{Ec. 4.10})$$

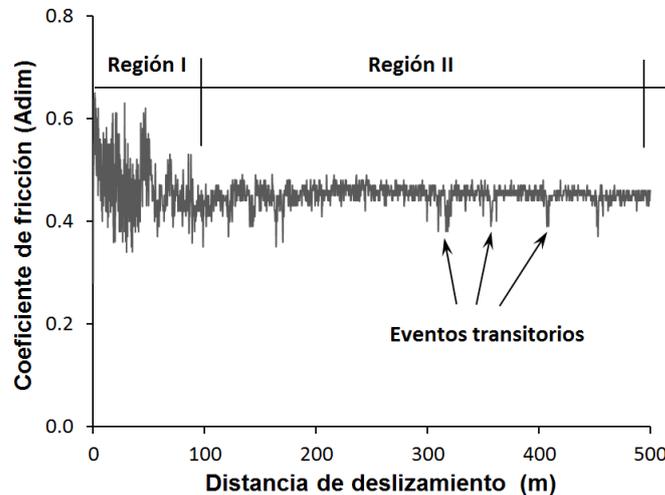


Figura 4.29 Típica curva de coeficiente de rozamiento vs distancia en recubrimientos metálicos

Luego de los ensayos se determinará el coeficiente de rozamiento promedio en la zona de estado estable (región II de la figura 4.29), con la finalidad de comparar entre las condiciones de estudio y entre los diferentes recubrimientos láser MCrAlY obtenidos.

Los perfiles de las huellas de desgaste obtenidas se midieron con un perfilómetro de contacto inductivo (rango 2.5 mm) marca Taylor Hobson modelo Talysurf 50 (figura 4.30), estas mediciones se realizaron en la sección de ciencia e ingeniería de materiales del Instituto de desarrollo regional de la Universidad de Castilla-La Mancha, con la finalidad de obtener la topografía 3D de la pista de desgaste (superficie digital).

El área transversal promedio de la huella de desgaste se determinó a través de la medición de cuatro perfiles diferentes de la pista de desgaste en cada muestra ensayada. Las mediciones se promediaron para determinar el volumen de material removido en los ensayos de desgaste. Se calculó la tasa de desgaste ( $W_r$ ) utilizando la ecuación 4.11.

$$W_r = \frac{P \cdot A}{F_N \cdot L} \quad (Ec. 4.11)$$

Donde  $W_r$  es la tasa de desgaste en  $\text{mm}^3/(\text{Nm})$ ;  $P$  es la circunferencia media de la huella de desgaste en mm;  $A$  es el área media del perfil de desgaste en  $\text{mm}^2$ ;  $F_N$  es la carga normal aplicada en N; y  $L$  es la distancia de deslizamiento en metros.



**Figura 4.30** Perfilómetro de contacto inductivo (*Instituto de desarrollo regional, Universidad de Castilla-La Mancha, España*)

La superficie de la huella de desgaste así como la de la bola y los residuos (partículas) de los ensayos de desgaste realizados a baja y a alta temperatura se observaron con microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química se obtuvo de los microanálisis con espectroscopia de energía dispersiva (EDS), con la finalidad de analizar la superficie de desgaste e identificar los mecanismos de desgaste presentes así como posibles óxidos formados a alta temperatura.



# Capítulo 5

## Resultados

En esta sección se recopilan los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación, se muestran de acuerdo a la secuencia planteada en la planificación de la investigación. En el siguiente Capítulo se abordará el análisis y la discusión de resultados con la finalidad de mejorar la comprensión de los mismos y enriquecer los aportes de ésta tesis.

### 5.1. Estudio de los parámetros de procesado láser

Para la selección de los parámetros de procesado láser adecuados se ha analizado la geometría de cordones simples obtenidos por plaqueado láser coaxial, así como también la dilución del material de recubrimiento con el material del sustrato, ya que la variación significativa de la composición química de las superaleaciones MCrAlY empleadas (tabla 5.1) puede afectar enormemente su comportamiento en recubrimientos que actuarán como anclaje en sistemas de barrera térmica. A continuación se mostrarán los resultados para cada material utilizado como recubrimiento.

**Tabla 5.1** Composición química reportada por el fabricante de los polvos MCrAlY

Polvo prealeado	Composición química (% en peso)						
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ta	C
NiCoCrAlYTa	43.77	23.05	19.83	8.46	<b>4.15</b>	<b>0.73</b>	0.010
NiCoCrAlY	46.82	23.17	17.06	<b>12.32</b>	0.42	---	0.010
NiCrAlY	<b>68.61</b>	---	<b>24.54</b>	6.07	0.45	---	0.012
CoNiCrAlY	38.14	<b>32.17</b>	21.00	7.99	0.45	---	0.010

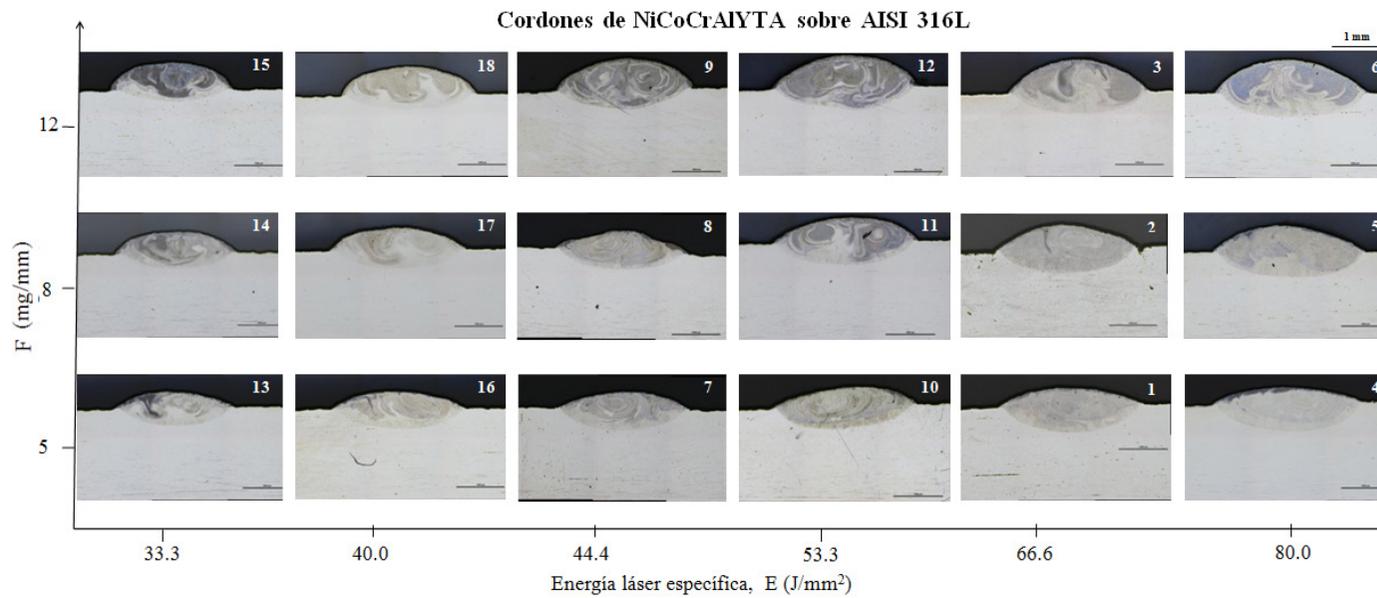
### 5.1.1. Geometría y dilución en los cordones NiCoCrAlYTa

Una vez obtenida la plantilla de cordones con los diversos parámetros de procesado a analizar se ha diagramado un mapa de procesado con las micrografías ópticas de la sección transversal de los cordones (figura 5.1), luego se ha medido la geometría de los mismos y se han calculado parámetros derivados que permitan facilitar el análisis. En la tabla 5.2 se recopilan los valores geométricos medidos.

**Tabla 5.2** Resultados de la geometría de los cordones NiCoCrAlYTa en función de los parámetros de procesado láser

<i>Cordón</i>	<i>V</i> (mm/s)	<i>P</i> (W)	<i>F</i> (mg/mm)	<i>H<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>W<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>H<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>W<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>A<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}^2$ )	<i>A<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}^2$ )
1	5	1000	5	332.04	2872.88	540.45	2784.65	663678.26	1098606.07
2	5	1000	8	486.15	2856.15	501.11	2837.45	909463.34	1051755.82
3	5	1000	12	650.68	2885.51	448.74	2836.86	1258974.68	920665.96
4	5	1200	5	332.98	3042.14	557.47	2933.81	697975.79	1253709.93
5	5	1200	8	528.71	3128.00	512.81	3040.56	1122100.20	1177156.88
6	5	1200	12	674.77	3149.99	485.83	2972.64	1468166.08	1104394.94
7	7.5	1000	5	341.40	2665.01	441.81	2611.45	600778.61	847005.76
8	7.5	1000	8	405.64	2728.76	369.84	2577.21	707990.47	708864.44
9	7.5	1000	12	635.68	2798.82	392.31	2588.24	1311556.15	716734.36
10	7.5	1200	5	363.58	2857.23	443.57	2755.73	747025.99	933086.76
11	7.5	1200	8	493.98	2914.82	454.02	2794.93	1021838.98	941726.97
12	7.5	1200	12	667.88	2977.49	457.18	2850.40	1443086.34	887283.96
13	10	1000	5	323.47	2390.71	370.74	2296.27	510888.35	618755.76
14	10	1000	8	437.14	2481.67	309.91	2302.25	803039.02	505961.08
15	10	1000	12	546.96	2493.91	241.68	2194.93	1041108.20	348077.26
16	10	1200	5	348.79	2699.89	406.92	2609.02	655204.33	776617.36
17	10	1200	8	435.96	2758.28	381.46	2605.63	831555.97	740562.30
18	10	1200	12	569.25	2762.78	300.53	2586.12	1142477.46	560667.94

A partir de los parámetros de procesado láser y la geometría de los cordones se han calculado los parámetros derivados, empleando las ecuaciones 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5. Los resultados se muestran en la tabla 5.3.



**Figura 5.1** Mapa de proceso para cordones NiCoCrAlYTa en función de la energía específica aportada por el láser

**Tabla 5.3** Parámetros derivados para los cordones NiCoCrAlYTa en función de los parámetros de procesado láser

Cordón	$V$ (mm/s)	$P$ (W)	$F$ (mg/mm)	$I$ (kW/cm <sup>2</sup> )	$t$ (s)	$E$ (J/mm <sup>2</sup> )	$A_r$ (Adim)	% <sub>DIL</sub> (%)	$Vol_d$ (mm <sup>3</sup> /s)
1	5	1000	5	11.11	0.6	66.67	8.65	62.34	3.32
2	5	1000	8	11.11	0.6	66.67	5.88	53.63	4.55
3	5	1000	12	11.11	0.6	66.67	4.43	42.24	6.29
4	5	1200	5	13.33	0.6	80.00	9.14	64.24	3.49
5	5	1200	8	13.33	0.6	80.00	5.92	51.20	5.61
6	5	1200	12	13.33	0.6	80.00	4.67	42.93	7.34
7	7.5	1000	5	11.11	0.4	44.44	7.81	58.50	4.51
8	7.5	1000	8	11.11	0.4	44.44	6.73	50.03	5.31
9	7.5	1000	12	11.11	0.4	44.44	4.40	35.34	9.84
10	7.5	1200	5	13.33	0.4	53.33	7.86	55.54	5.60
11	7.5	1200	8	13.33	0.4	53.33	5.90	47.96	7.66
12	7.5	1200	12	13.33	0.4	53.33	4.46	38.07	10.82
13	10	1000	5	11.11	0.3	33.33	7.39	54.77	5.11
14	10	1000	8	11.11	0.3	33.33	5.68	38.65	8.03
15	10	1000	12	11.11	0.3	33.33	4.56	25.06	10.41
16	10	1200	5	13.33	0.3	40.00	7.74	54.24	6.55
17	10	1200	8	13.33	0.3	40.00	6.33	47.11	8.32
18	10	1200	12	13.33	0.3	40.00	4.85	32.92	11.42

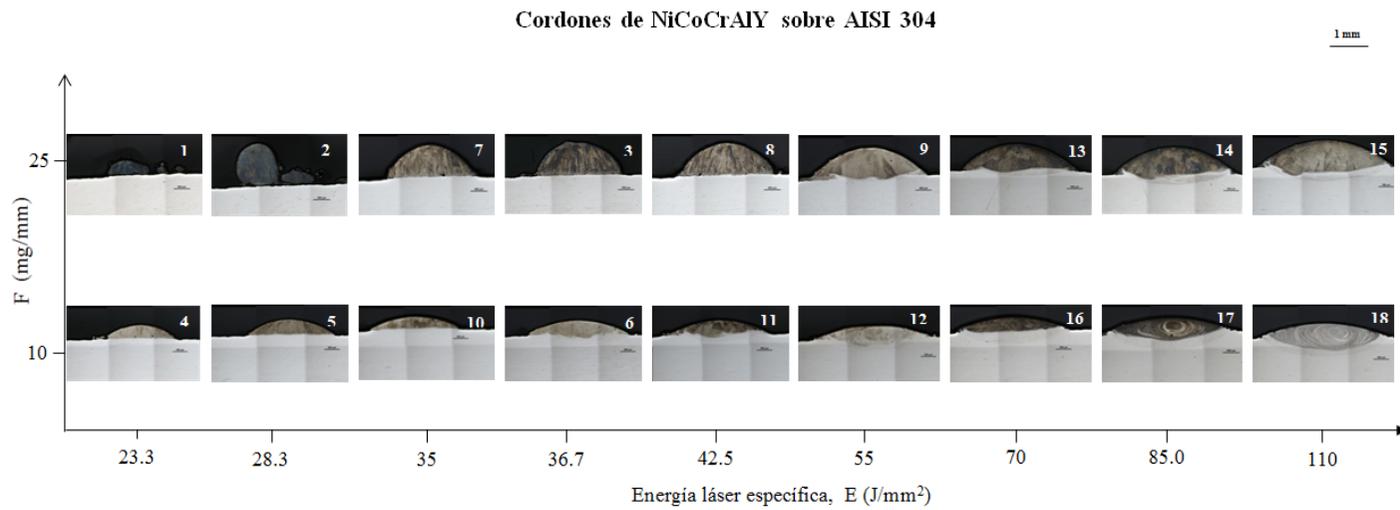
Se observa en el mapa de proceso (figura 5.1) que los cordones tienen buena unión metalúrgica, en la mayoría de ellos se observa diferencias en los frentes de solidificación, ya que el baño de material fundido por el láser tiene fuerte agitación accionada por fuerzas de tipo *Marangoni* resultantes de la variación de la tensión superficial con la temperatura [Steen et al. 2010], lo cual puede ocasionar problemas metalúrgicos debido al movimiento de material a la parte superior del cordón desde la región inferior, este fenómeno se presenta también en procesos de soldadura de alta energía. A medida que se incrementa la energía aportada por el láser se incrementa la dilución de material de recubrimiento, mientras que a medida que se incrementa la cantidad de polvo aportado se incrementa la altura de los cordones. Un detalle a resaltar y que no se evidencia en el mapa de proceso, es que la granulometría del polvo NiCoCrAlYTa es un tanto amplia, es decir, se tiene un amplio rango de diámetros de partículas lo que causa problemas para el transporte hacia la boquilla y disminuye la eficiencia del proceso, ya que la porción de partículas finas son muy volátiles.

### 5.1.2. Geometría y dilución en los cordones NiCoCrAlY

Para incrementar la eficiencia del proceso y aprovechar la potencia del láser se modificó la ventana de parámetros de procesamiento y se seleccionaron nuevos polvos prealeados MCrAlY, tal como se detalló en la sección 3.2, con una granulometría más estrecha (menor rango de diámetros de partícula) así como un tamaño medio de partícula menor. A continuación se muestran los resultados de las mediciones en la geometría de los cordones obtenidos con el polvo NiCoCrAlY (tabla 5.4) y la nueva ventana de parámetros de procesamiento con los cálculos de parámetros derivados (tabla 5.5), incrementando la potencia del haz láser y la velocidad de desplazamiento, lo cual se mantendrá similar para el análisis de las siguientes superaleaciones MCrAlY a utilizar. En la figura 5.2 se observan las micrografías ópticas de los cordones en función de la energía láser aportada y el caudal de polvo diagramadas en un mapa de proceso.

**Tabla 5.4** Resultados de la geometría de los cordones NiCoCrAlY en función de los parámetros de procesamiento láser

<i>Cordón</i>	<i>V</i> (mm/s)	<i>P</i> (W)	<i>F</i> (mg/mm)	<i>H<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>W<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>H<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>W<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>A<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}^2$ )	<i>A<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}^2$ )
1	15	1400	25	430.96	1338.61	0.00	0.00	434116.53	0.00
2	15	1700	25	1065.47	2241.98	0.00	0.00	1352054.53	0.00
3	15	2200	25	996.05	2699.66	0.00	0.00	2019984.34	0.00
4	15	1400	10	471.69	2422.20	0.00	0.00	744711.40	0.00
5	15	1700	10	485.17	2754.14	0.00	0.00	888708.50	0.00
6	15	2200	10	462.20	3320.68	174.97	2221.52	1035465.23	269471.57
7	10	1400	25	945.91	2674.83	0.00	0.00	1723761.27	0.00
8	10	1700	25	971.08	2949.73	0.00	0.00	1963478.35	0.00
9	10	2200	25	903.96	3703.15	118.77	2130.82	2191608.82	195235.47
10	10	1400	10	409.92	2910.71	99.98	2014.89	790947.38	135070.51
11	10	1700	10	433.70	3356.18	246.87	2608.93	887943.28	405418.45
12	10	2200	10	385.06	3807.17	338.59	3110.82	961164.73	707779.16
13	5	1400	25	849.28	3705.58	138.79	2595.90	2143503.17	248854.39
14	5	1700	25	865.39	3965.39	313.95	3199.38	2279914.38	721430.91
15	5	2200	25	864.88	4390.09	425.85	3861.97	2527010.45	1107406.68
16	5	1400	10	419.70	3621.07	373.52	3254.35	1002540.88	870326.91
17	5	1700	10	446.86	4105.04	460.15	3579.00	1164469.79	1122510.68
18	5	2200	10	450.94	4187.22	601.26	3995.21	1238555.22	1695587.09



**Figura 5.2** Mapa de proceso para cordones NiCoCrAlY en función de la energía específica aportada por el láser

**Tabla 5.5** Parámetros derivados para cordones NiCoCrAlY en función de los parámetros de proceso láser

<b>Cordón</b>	<b>V</b> (mm/s)	<b>P</b> (W)	<b>F</b> (mg/mm)	<b>I</b> (kW/cm <sup>2</sup> )	<b>t</b> (s)	<b>E</b> (J/mm <sup>2</sup> )	<b>A<sub>r</sub></b> (Adim)	<b>%<sub>DIL</sub></b> (%)	<b>Vol<sub>d</sub></b> (mm <sup>3</sup> /s)
<b>1</b>	15	1400	25	8.75	0.27	23.33	3.11	0.00	6.51
<b>2</b>	15	1700	25	10.63	0.27	28.33	2.10	0.00	20.28
<b>3</b>	15	2200	25	13.75	0.27	36.67	2.71	0.00	30.30
<b>4</b>	15	1400	10	8.75	0.27	23.33	5.14	0.00	11.17
<b>5</b>	15	1700	10	10.63	0.27	28.33	5.68	0.00	13.33
<b>6</b>	15	2200	10	13.75	0.27	36.67	7.18	20.65	15.53
<b>7</b>	10	1400	25	8.75	0.40	35.00	2.83	0.00	17.24
<b>8</b>	10	1700	25	10.63	0.40	42.50	3.04	0.00	19.63
<b>9</b>	10	2200	25	13.75	0.40	55.00	4.10	8.18	21.92
<b>10</b>	10	1400	10	8.75	0.40	35.00	7.10	14.59	7.91
<b>11</b>	10	1700	10	10.63	0.40	42.50	7.74	31.35	8.88
<b>12</b>	10	2200	10	13.75	0.40	55.00	9.89	42.41	9.61
<b>13</b>	5	1400	25	8.75	0.80	70.00	4.36	10.40	10.72
<b>14</b>	5	1700	25	10.63	0.80	85.00	4.58	24.04	11.40
<b>15</b>	5	2200	25	13.75	0.80	110.00	5.08	30.47	12.64
<b>16</b>	5	1400	10	8.75	0.80	70.00	8.63	46.47	5.01
<b>17</b>	5	1700	10	10.63	0.80	85.00	9.19	49.08	5.82
<b>18</b>	5	2200	10	13.75	0.80	110.00	9.29	57.79	6.19

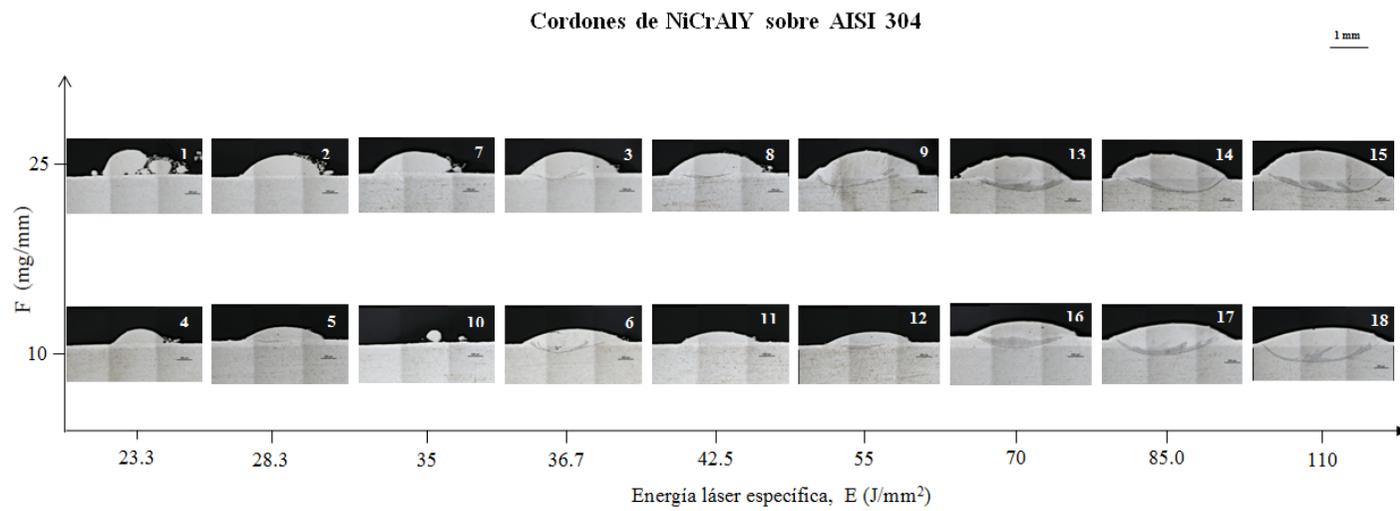
Con los nuevos parámetros de procesamiento láser se logra disminuir considerablemente la dilución del material de recubrimiento, además de incrementarse el volumen depositado lo que puede ser beneficioso a posterior para la obtención de recubrimientos extensos por solape de cordones. El caudal de polvo de 25 mg/mm incrementa en gran medida la altura del cordón, sobre todo a bajos niveles de energía, lo que modifica la relación de aspecto significativamente.

### 5.1.3. Geometría y dilución en los cordones NiCrAlY

En la tabla 5.6 se muestran los resultados de las mediciones geométricas en los cordones obtenidos con la aleación NiCrAlY, mientras que en la tabla 5.7 se recopilan los cálculos basados en los parámetros de procesamiento y las mediciones geométricas

**Tabla 5.6** Resultados de la geometría de los cordones NiCrAlY en función de los parámetros de procesamiento láser

<i>Cordón</i>	<i>V</i> (mm/s)	<i>P</i> (W)	<i>F</i> (mg/mm)	<i>H<sub>c</sub></i> (μm)	<i>W<sub>c</sub></i> (μm)	<i>H<sub>z</sub></i> (μm)	<i>W<sub>z</sub></i> (μm)	<i>A<sub>c</sub></i> (μm <sup>2</sup> )	<i>A<sub>z</sub></i> (μm <sup>2</sup> )
1	15	1400	25	811.20	2658.12	0.00	0.00	1342788.72	0.00
2	15	1700	25	630.35	2570.87	0.00	0.00	1144938.74	0.00
3	15	2200	25	665.75	3134.34	177.10	1845.78	1465074.62	198304.62
4	15	1400	10	428.92	1878.72	0.00	0.00	518083.11	0.00
5	15	1700	10	367.02	2510.98	68.54	1584.84	631015.72	45980.08
6	15	2200	10	420.62	3346.46	299.04	2479.41	951058.17	355764.12
7	10	1400	25	643.42	2805.34	0.00	0.00	1258779.84	0.00
8	10	1700	25	658.52	3268.08	143.48	2036.39	1493356.10	173460.49
9	10	2200	25	803.74	3594.16	313.65	2680.13	1973520.78	464835.66
10	10	1400	10	313.46	2319.40	0.00	0.00	492298.58	0.00
11	10	1700	10	334.76	2788.77	140.95	1934.73	686204.22	156118.08
12	10	2200	10	359.53	3728.77	316.99	2857.05	802524.88	518536.09
13	5	1400	25	729.78	3570.72	298.08	2766.24	1772350.20	526446.79
14	5	1700	25	777.04	3787.30	436.06	3014.11	2112488.37	861329.87
15	5	2200	25	816.74	4256.56	516.18	3828.61	2350716.22	1407461.11
16	5	1400	10	447.04	3299.70	342.61	2888.79	1037073.54	647539.81
17	5	1700	10	478.71	3823.07	470.70	3254.72	1205440.32	1046505.02
18	5	2200	10	472.03	4328.26	607.82	4147.28	1378729.72	1774497.10



**Figura 5.3** Mapa de proceso para cordones NiCrAlY en función de la energía específica aportada por el láser

**Tabla 5.7** Parámetros derivados para cordones NiCrAlY en función de los parámetros de procesado láser

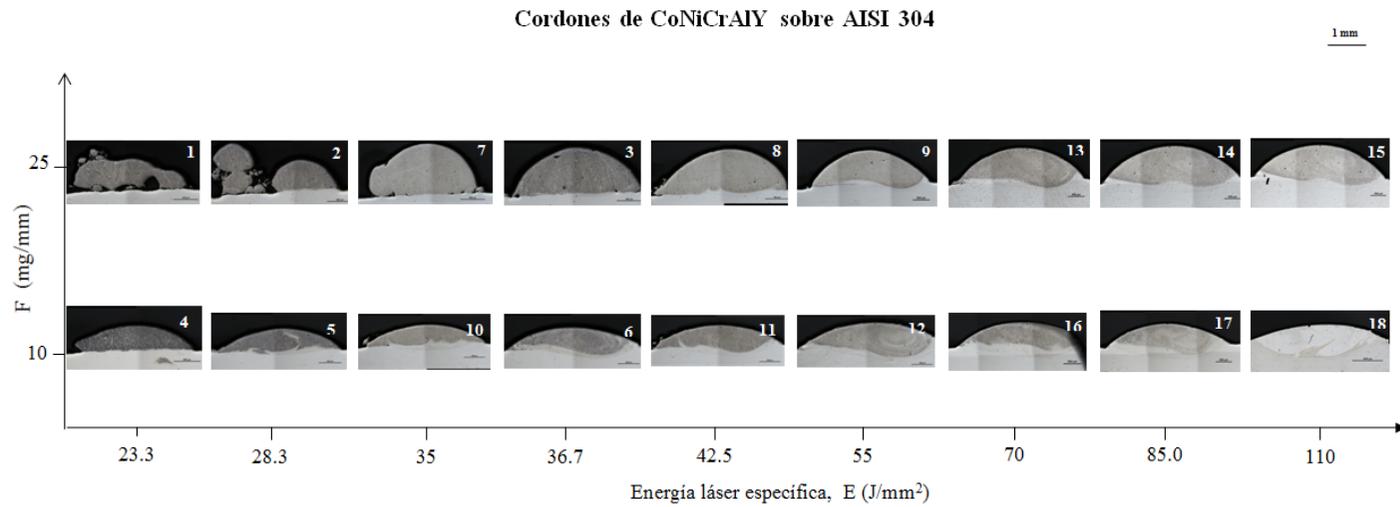
<b>Cordón</b>	<b><i>V</i></b> (mm/s)	<b><i>P</i></b> (W)	<b><i>F</i></b> (mg/mm)	<b><i>I</i></b> (kW/cm <sup>2</sup> )	<b><i>t</i></b> (s)	<b><i>E</i></b> (J/mm <sup>2</sup> )	<b><i>A<sub>r</sub></i></b> (Adim)	<b>%<sub>DIL</sub></b> (%)	<b><i>Vol<sub>d</sub></i></b> (mm <sup>3</sup> /s)
<b>1</b>	15	1400	25	8.75	0.27	23.33	3.28	0.00	20.14
<b>2</b>	15	1700	25	10.63	0.27	28.33	4.08	0.00	17.17
<b>3</b>	15	2200	25	13.75	0.27	36.67	4.71	11.92	21.98
<b>4</b>	15	1400	10	8.75	0.27	23.33	4.38	0.00	7.77
<b>5</b>	15	1700	10	10.63	0.27	28.33	6.84	6.79	9.47
<b>6</b>	15	2200	10	13.75	0.27	36.67	7.96	27.22	14.27
<b>7</b>	10	1400	25	8.75	0.40	35.00	4.36	0.00	12.59
<b>8</b>	10	1700	25	10.63	0.40	42.50	4.96	10.41	14.93
<b>9</b>	10	2200	25	13.75	0.40	55.00	4.47	19.06	19.74
<b>10</b>	10	1400	10	8.75	0.40	35.00	7.40	0.00	4.92
<b>11</b>	10	1700	10	10.63	0.40	42.50	8.33	18.53	6.86
<b>12</b>	10	2200	10	13.75	0.40	55.00	10.37	39.25	8.03
<b>13</b>	5	1400	25	8.75	0.80	70.00	4.89	22.90	8.86
<b>14</b>	5	1700	25	10.63	0.80	85.00	4.87	28.96	10.56
<b>15</b>	5	2200	25	13.75	0.80	110.00	5.21	37.45	11.75
<b>16</b>	5	1400	10	8.75	0.80	70.00	7.38	38.44	5.19
<b>17</b>	5	1700	10	10.63	0.80	85.00	7.99	46.47	6.03
<b>18</b>	5	2200	10	13.75	0.80	110.00	9.17	56.28	6.89

#### 5.1.4. Geometría y dilución en los cordones CoNiCrAlY

En la tabla 5.8 se muestran los resultados de las mediciones geométricas en los cordones obtenidos con la aleación base cobalto CoNiCrAlY, mientras que en la tabla 5.9 se recopilan los cálculos basados en los parámetros de procesado y las mediciones geométricas

**Tabla 5.8** Resultados de la geometría de los cordones CoNiCrAlY en función de los parámetros de procesado láser

<i>Cordón</i>	<i>V</i> (mm/s)	<i>P</i> (W)	<i>F</i> (mg/mm)	<i>H<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>W<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>H<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>W<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>A<sub>c</sub></i> ( $\mu\text{m}^2$ )	<i>A<sub>z</sub></i> ( $\mu\text{m}^2$ )
1	15	1400	25	598.37	2226.86	0.00	0.00	982172.36	0.00
2	15	1700	25	577.93	1324.40	0.00	0.00	575344.00	0.00
3	15	2200	25	924.62	2617.24	0.00	0.00	1737676.09	0.00
4	15	1400	10	467.74	2247.88	0.00	0.00	750928.51	0.00
5	15	1700	10	493.27	2727.88	87.33	1940.01	915543.66	133133.46
6	15	2200	10	492.81	3136.64	161.36	2275.04	1024699.45	298136.24
7	10	1400	25	1021.40	2257.08	0.00	0.00	1762299.62	0.00
8	10	1700	25	933.66	2798.32	87.37	1427.10	1786339.38	60198.06
9	10	2200	25	1007.89	3473.42	205.72	1540.94	2356914.87	198917.00
10	10	1400	10	488.67	2874.64	113.44	1942.59	948333.59	175632.13
11	10	1700	10	524.41	3093.49	216.33	2415.80	1111321.52	330451.50
12	10	2200	10	581.36	3170.61	291.76	2530.46	1328656.73	465334.01
13	5	1400	25	985.49	3911.94	259.50	2223.68	2685286.08	389483.60
14	5	1700	25	1074.81	4244.47	294.24	3205.79	3119154.48	631417.96
15	5	2200	25	1030.95	4118.85	350.43	3442.48	2908564.11	813470.71
16	5	1400	10	631.21	3511.76	286.91	2987.19	1520114.65	724143.27
17	5	1700	10	685.15	3810.76	393.87	3293.23	1748017.86	870517.23
18	5	2200	10	682.48	4271.12	510.86	3931.95	1836426.91	1584223.71



**Figura 5.4** Mapa de proceso para cordones CoNiCrAlY en función de la energía específica aportada por el láser

**Tabla 5.9** Parámetros derivados para cordones CoNiCrAlY en función de los parámetros de proceso láser

<b>Cordón</b>	<b><i>V</i></b> (mm/s)	<b><i>P</i></b> (W)	<b><i>F</i></b> (mg/mm)	<b><i>I</i></b> (kW/cm <sup>2</sup> )	<b><i>t</i></b> (s)	<b><i>E</i></b> (J/mm <sup>2</sup> )	<b><i>A<sub>r</sub></i></b> (Adim)	<b>%<sub>DIL</sub></b> (%)	<b><i>Vol<sub>d</sub></i></b> (mm <sup>3</sup> /s)
<b>1</b>	15	1400	25	8.75	0.27	23.33	3.72	0.00	14.73
<b>2</b>	15	1700	25	10.63	0.27	28.33	2.29	0.00	8.63
<b>3</b>	15	2200	25	13.75	0.27	36.67	2.83	0.00	26.07
<b>4</b>	15	1400	10	8.75	0.27	23.33	4.81	0.00	11.26
<b>5</b>	15	1700	10	10.63	0.27	28.33	5.53	12.70	13.73
<b>6</b>	15	2200	10	13.75	0.27	36.67	6.36	22.54	15.37
<b>7</b>	10	1400	25	8.75	0.40	35.00	2.21	0.00	17.62
<b>8</b>	10	1700	25	10.63	0.40	42.50	3.00	3.26	17.86
<b>9</b>	10	2200	25	13.75	0.40	55.00	3.45	7.78	23.57
<b>10</b>	10	1400	10	8.75	0.40	35.00	5.88	15.63	9.48
<b>11</b>	10	1700	10	10.63	0.40	42.50	5.90	22.92	11.11
<b>12</b>	10	2200	10	13.75	0.40	55.00	5.45	25.94	13.29
<b>13</b>	5	1400	25	8.75	0.80	70.00	3.97	12.67	13.43
<b>14</b>	5	1700	25	10.63	0.80	85.00	3.95	16.84	15.60
<b>15</b>	5	2200	25	13.75	0.80	110.00	4.00	21.86	14.54
<b>16</b>	5	1400	10	8.75	0.80	70.00	5.56	32.27	7.60
<b>17</b>	5	1700	10	10.63	0.80	85.00	5.56	33.24	8.74
<b>18</b>	5	2200	10	13.75	0.80	110.00	6.26	46.31	9.18

## 5.2. Obtención de recubrimientos extensos por solape de cordones

Tras la selección de los parámetros de procesamiento láser adecuados en base al análisis de los resultados obtenidos en la sección anterior, se ha procedido al plaqueado láser con los tres materiales de recubrimiento a evaluar (NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY). En la tabla 5.10 se muestra la recopilación de los parámetros utilizados, así como el cálculo de la energía aportada y otros valores de interés.

Tabla 5.10 Parámetros de procesamiento láser seleccionados para los recubrimientos extensos

Parámetro	Valor seleccionado
Velocidad (mm/s)	15
Potencia (W)	2200
Cantidad de polvo (mg/mm)	25
Diámetro del haz láser enfocado (mm)	4
Energía láser específica (J/mm <sup>2</sup> )	36.67
Porcentaje de solape (%)	40
Número de cordones solapados	15

A continuación se muestra el aspecto superficial de los recubrimientos en la figura 5.5, mientras que en la figura 5.6 se muestra la sección transversal de los recubrimientos en imágenes de fotocomposición mediante microscopía óptica, y correspondiente a los cordones centrales de los recubrimientos en estado de entrega.

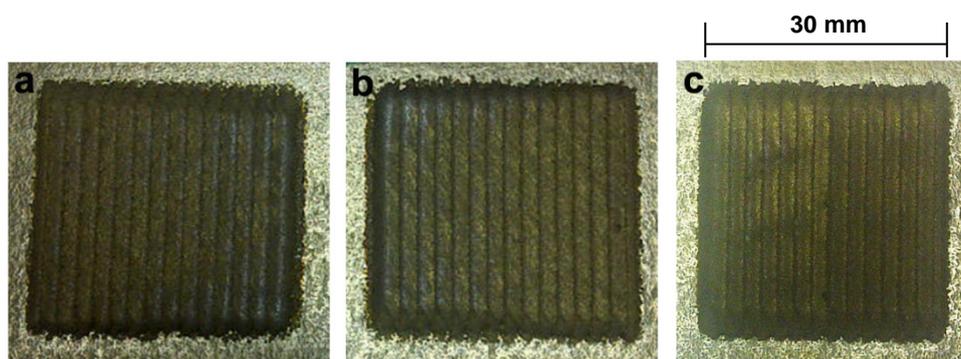
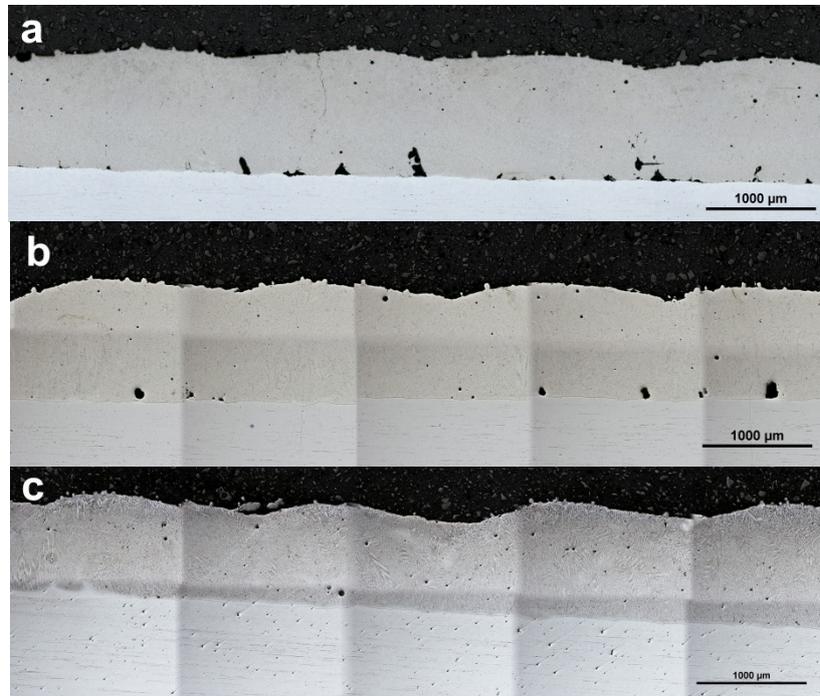


Figura 5.5 Aspecto superficial de los recubrimientos obtenidos a) NiCoCrAlY, b) NiCrAlY y c) CoNiCrAlY

Se ha medido el espesor de la capa de recubrimiento en estado de entrega y luego del proceso de la superficie, así como también el porcentaje de porosidades encontradas en la sección transversal del mismo, los valores se recopilan en la tabla 5.11.



**Figura 5.6** Sección transversal de los recubrimientos a) NiCoCrAlY, b) NiCrAlY y c) CoNiCrAlY

**Tabla 5.11** Resultados de las mediciones de espesor y porosidades

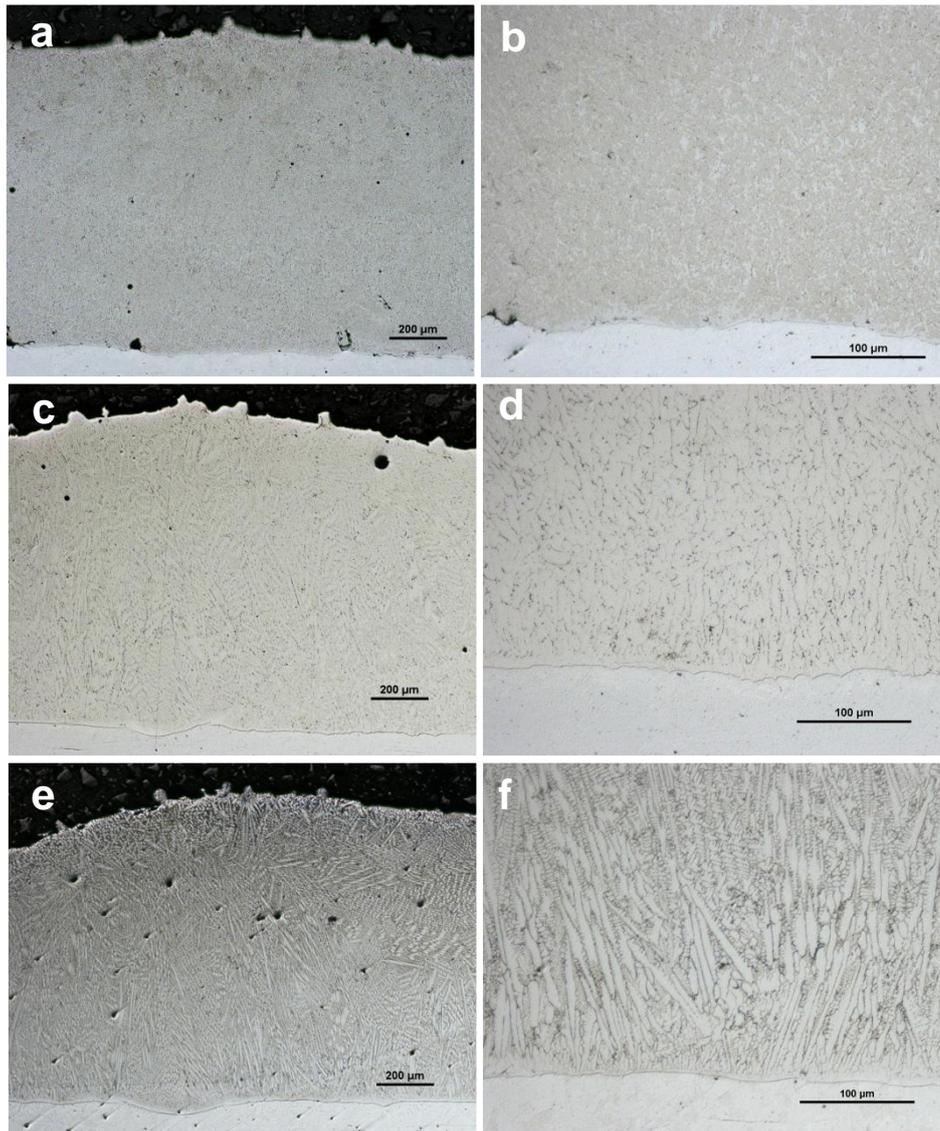
Recubrimiento	Espesor medio Inicial ( $\mu\text{m}$ )	Espesor medio rectificado ( $\mu\text{m}$ )	Porosidad (%)
NiCoCrAlY	$991.59 \pm 74.67$	$837.86 \pm 26.05$	$2.89 \pm 0.35$
NiCrAlY	$921.61 \pm 45.76$	$701.73 \pm 35.30$	$1.94 \pm 0.21$
CoNiCrAlY	$946.43 \pm 50.28$	$713.17 \pm 32.92$	$2.15 \pm 0.17$

### 5.3. Caracterización microestructural de los recubrimientos

Los resultados de la caracterización microestructural se han dividido de acuerdo a la técnica empleada, se comenzará con los resultados obtenidos en microscopía óptica, luego en microscopía electrónica de barrido y por último se mostrarán los obtenidos por microscopía electrónica de transmisión en algunos de los recubrimientos. También se mostrarán los resultados obtenidos con la difracción de rayos X de la superficie de los recubrimientos.

### 5.3.1. Microscopía óptica

Los recubrimientos muestran una típica microestructura de procesos de solidificación rápida, de tipo dendrítica, en la figura 5.7 se observa cada uno de los recubrimientos.



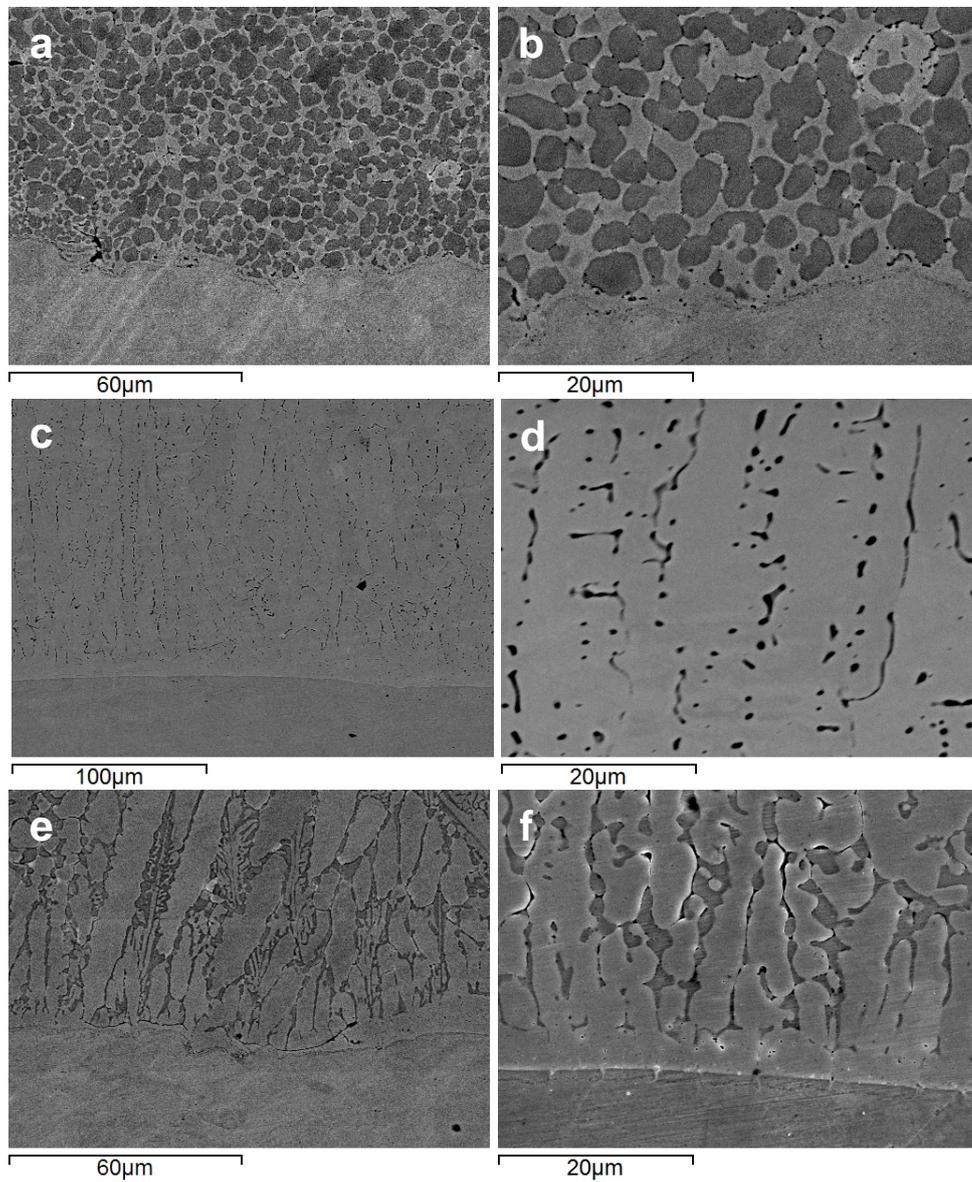
**Figura 5.7** Microscopía óptica de los recubrimientos a 50X (izquierda) y a 200X (derecha) a) y b) NiCoCrAlY, c) y d) NiCrAlY y e) y f) CoNiCrAlY

El recubrimiento NiCoCrAlY presenta una microestructura dendrítica celular, mientras que las aleaciones NiCrAlY y CoNiCrAlY presentan una microestructura dendrítica columnar. En todos los recubrimientos se observan dos fases, una fase matriz clara y la fase interdendrítica oscura. Se observa un mínima dilución (interface recta) con baja afectación térmica del sustrato.

### 5.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Se ha observado la sección transversal de los recubrimientos en un microscopio electrónico de barrido, y se han obtenido imágenes de electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), en la figura 5.8 se muestra la zona de la interface recubrimiento-sustrato (izquierda) y con alta magnificación (derecha) para cada material de recubrimiento. Con mayor detalle se aprecia la diferencia en la microestructura obtenida por rápida solidificación en cada superaleación, aunque todas ellas han sido procesadas con parámetros láser similar e igual energía aportada ( $36.67 \text{ J/mm}^2$ ). En el caso de la aleación NiCoCrAlY (figuras 5.8a y 5.8b), la cual contiene la mayor cantidad de aluminio entre las aleaciones de estudio, se observa la estructura dendrítica celular, mientras que en las aleaciones NiCrAlY (figuras 5.8c y 5.8d) y CoNiCrAlY (figuras 5.8e y 5.8f) con menor cantidad de aluminio, se genera una estructura dendrítica columnar, los espacios interdendríticos son menores en la aleación NiCrAlY, resultado más bien de la segregación dendrítica luego de la solidificación.

Se ha realizado también medición de composición química mediante microanálisis por EDS en la fase matriz (fase clara), así como en la fase interdendrítica, encontrándose para todos los recubrimientos que la fase interdendrítica (oscura) es rica en aluminio, mientras que la matriz (clara) es rica en el elemento base de cada superaleación. La variación de composición química desde la zona de recubrimiento hasta el sustrato ha sido medida mediante barridos lineales con microanálisis (*EDS linescan*), los cuales se muestran y discuten en la siguiente sección de análisis de resultados.



**Figura 5.8** Microscopía electrónica de barrido de la zona de interface-sustrato (modo BSE) a bajo aumento (izq.) y a alto aumento (der.): **a)** y **b)** NiCoCrAlY, **c)** y **d)** NiCrAlY y **e)** y **f)** CoNiCrAlY

### 5.3.3. Indexación de fases mediante difracción de rayos X

Para identificar las fases observadas en las micrografías de microscopía electrónica de barrido se ha realizado un análisis de difracción de rayos X en el polvo prealeado inicial y sobre la superficie rectificada de los recubrimientos, tomando en cuenta que éstos tienen un espesor considerable (entre 700 y 840  $\mu\text{m}$ ), es posible lograr la identificación de las fases cristalográficas en el material de recubrimiento. Los resultados para cada aleación se muestran en las figuras 5.9 a 5.11, donde se ha identificado las fases y los planos cristalográficos en cada pico de los espectros, tanto para el material de partida como para el recubrimiento láser en estado de entrega.

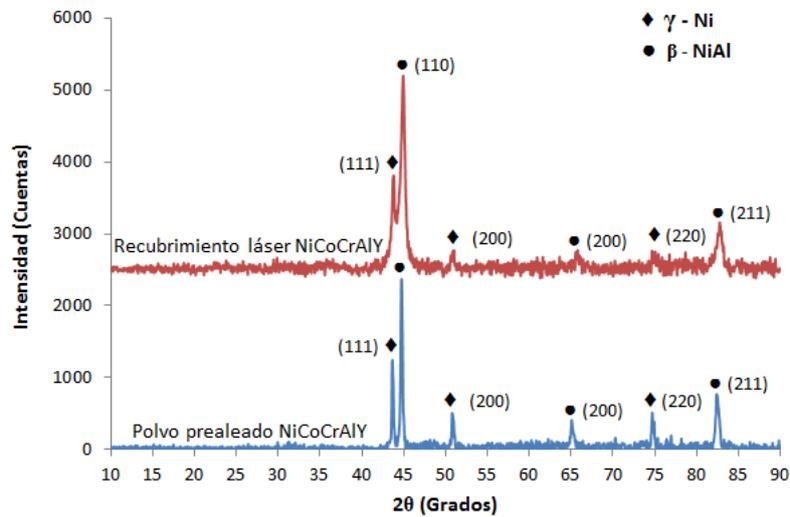


Figura 5.9 Patrón de difracción de rayos X del polvo y recubrimiento NiCoCrAlY

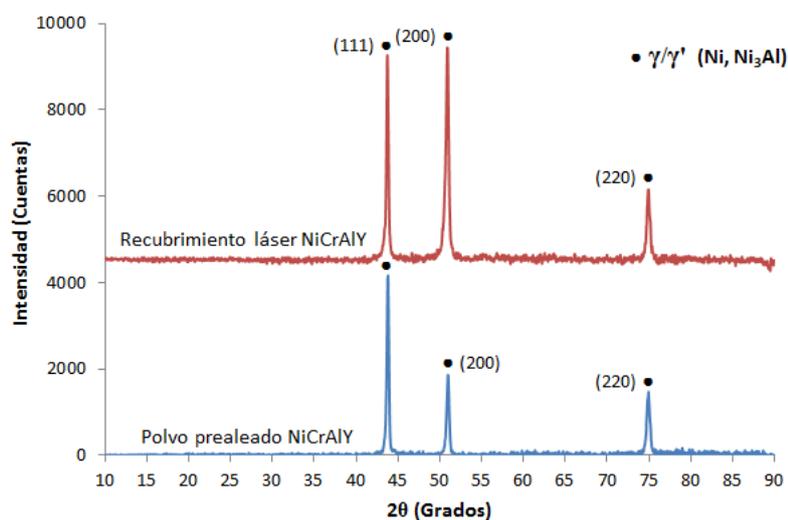


Figura 5.10 Patrón de difracción de rayos X del polvo y recubrimiento NiCrAlY

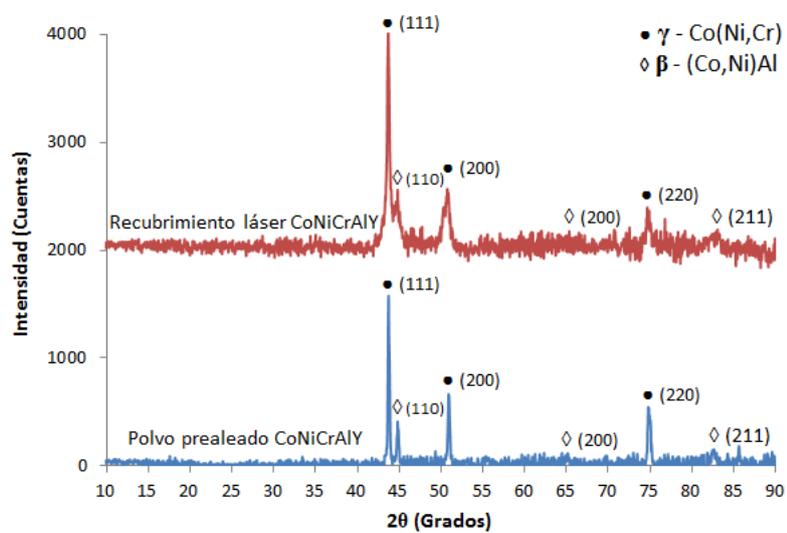
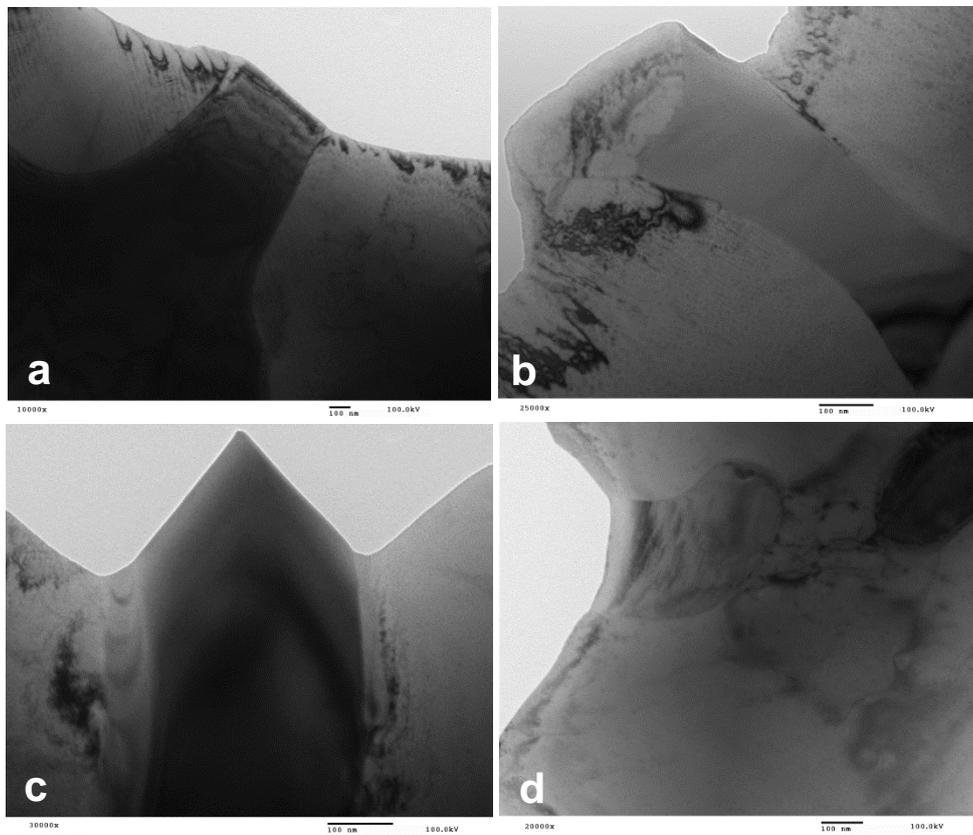


Figura 5.11 Patrón de difracción de rayos X del polvo y recubrimiento CoNiCrAlY

#### 5.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

Se prepararon lamelas de la sección longitudinal de los recubrimientos, cortando únicamente material de recubrimiento, y mediante mecanizado iónico se adelgazaron las muestras hasta un espesor menor a 100 nm, luego se observaron en un microscopio electrónico de transmisión de 100 kV en campo oscuro, las micrografías se muestran en la figura 5.12, donde se observan los límites de granos y las diferentes fases que componen los recubrimientos láser.



**Figura 5.12** Imágenes de microscopía de transmisión en campo oscuro (BF) de los recubrimientos a) y b) NiCoCrAlY, c) NiCrAlY y d) CoNiCrAlY

## 5.4. Propiedades mecánicas de los recubrimientos láser

Las propiedades mecánicas medidas en los recubrimientos brindarán información relevante, que permitirá evaluar el comportamiento de los mismos como recubrimiento de anclaje sobre aceros inoxidable; además de permitir la comparación del comportamiento de éstos con los obtenidos por otras técnicas de proyección usadas en la actualidad. Inicialmente se ha medido la microdureza, realizando barridos desde la superficie del recubrimiento y hasta el sustrato. A continuación se muestran los resultados.

### 5.4.1. Microdureza

Los recubrimientos presentan una dureza superior a la del sustrato, en el caso del recubrimiento NiCoCrAlY éste duplica la dureza del sustrato, en la tabla 5.12 se recopilan los valores medidos desde la superficie de los recubrimientos, hasta el sustrato, los dos últimos valores corresponden ya al material de sustrato. En la figura 5.13 se muestra una gráfica comparativa del comportamiento de la microdureza en los recubrimientos y el sustrato (acero inoxidable AISI 304).

**Tabla 5.12** Resultados de las mediciones de microdureza

Distancia desde la superficie ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (HV0.1)		
	Recubrimiento NiCoCrAlY	Recubrimiento NiCrAlY	Recubrimiento CoNiCrAlY
50	495 $\pm$ 13.3	309 $\pm$ 27.3	365 $\pm$ 13.1
150	501 $\pm$ 16.7	308 $\pm$ 14.0	368 $\pm$ 5.2
250	498 $\pm$ 2.9	314 $\pm$ 13.2	357 $\pm$ 12.1
350	498 $\pm$ 10.4	313 $\pm$ 7.6	347 $\pm$ 18.7
450	491 $\pm$ 17.2	315 $\pm$ 12.1	367 $\pm$ 14.0
550	477 $\pm$ 20.6	316 $\pm$ 20.4	362 $\pm$ 24.3
650	489 $\pm$ 5.8	317 $\pm$ 17.1	337 $\pm$ 38.6
750	489 $\pm$ 6.2	318 $\pm$ 13.9	235 $\pm$ 19.7
850	409 $\pm$ 29.0	319 $\pm$ 18.0	225 $\pm$ 11.7
950	234 $\pm$ 4.9	260 $\pm$ 2.55	231 $\pm$ 14.7
1050	234 $\pm$ 10.1	237 $\pm$ 2.33	229 $\pm$ 9.0

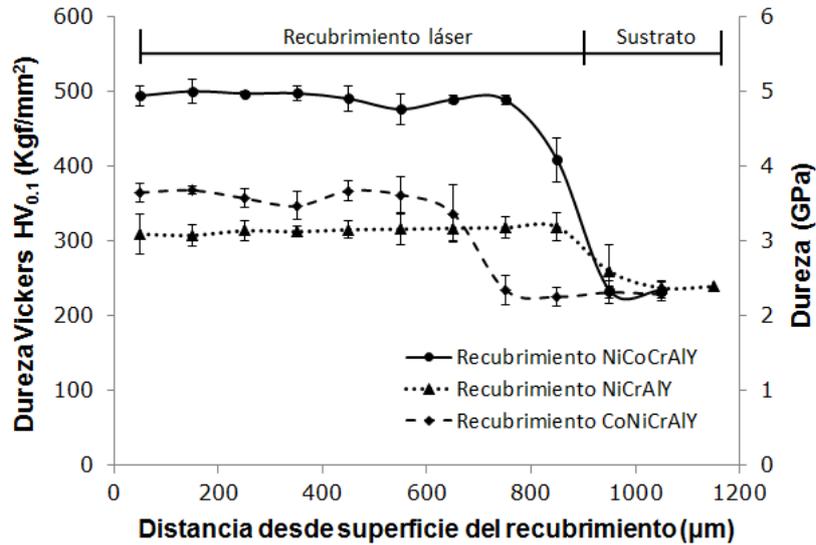
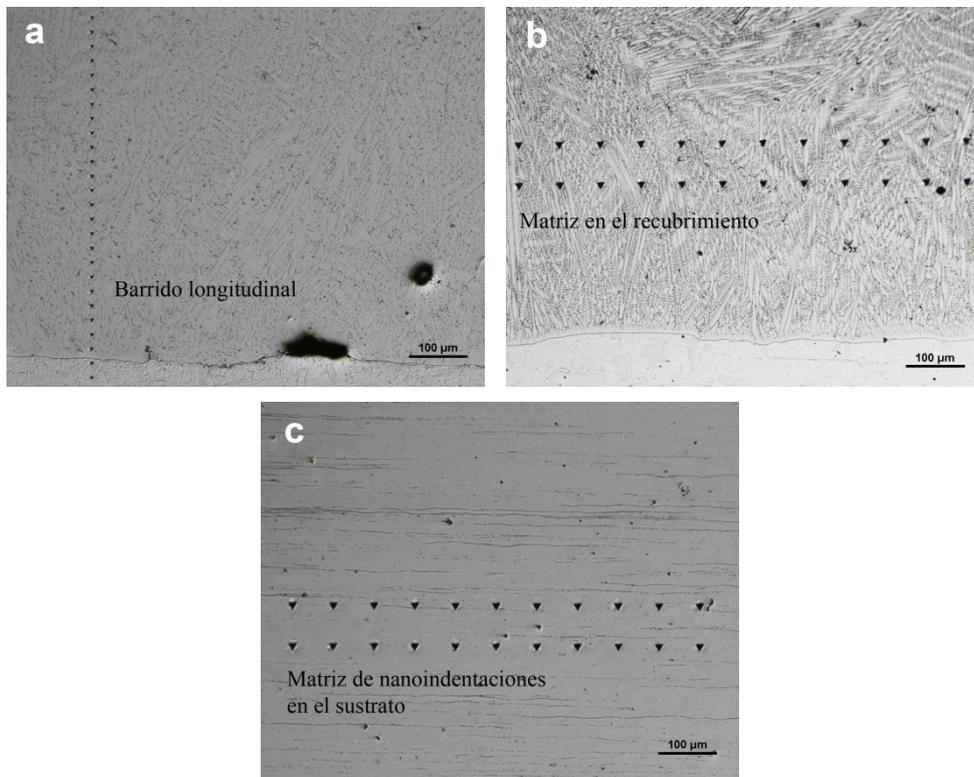


Figura 5.13 Barrido de microdureza en los recubrimientos láser y el sustrato

#### 5.4.2. Nanoindentación

Luego de las mediciones de nanoindentación instrumentada, se ha identificado la zona de indentación de cada ensayo realizado, con la finalidad de analizar posteriormente el comportamiento de las propiedades mecánicas en las fases principales de los recubrimientos láser. En la figura 5.14 se muestran las micrografías de microscopía óptica donde se muestra las huellas finales del barrido longitudinal (figura 5.14a), las mediciones en la zona media de los recubrimientos (figura 5.14b), así como las realizadas en el sustrato (figura 5.14c).

Los valores promedio del módulo elástico y la dureza obtenidos en el barrido longitudinal se recopilan en las tablas 5.13 y 5.14 respectivamente. Estos valores fueron calculados para un rango de profundidad de indentación entre 100 y 300 nm, con la finalidad de evitar la posibilidad de que se afecte la medición por el efecto de superposición de fases subyacentes, y se ha considerado un módulo de poisson de 0.30 para los recubrimientos MCrAlY [Saeidi et al. 2011] como para el acero inoxidable AISI 304 [Zhao et al. 2011]. Los dos últimos valores de las tablas, corresponden a las mediciones realizadas ya en la zona afectada por el calor en el sustrato, El comportamiento del módulo elástico en la zona central de los recubrimientos (valores promedio y desviación) en función de la profundidad de indentación se muestra en la figura 5.15, donde se evidencia que el módulo elástico del recubrimiento NiCrAlY es superior al resto de los recubrimientos, e incluso superior al del acero inoxidable austenítico empleado como sustrato.



**Figura 5.14** Micrografías ópticas (100X) de las huellas de indentación final **a)** Barrido longitudinal en recubrimiento NiCrAlY, **b)** Matriz de indentaciones en zona central del recubrimiento CoNiCrAlY y **c)** Indentaciones en el sustrato (AISI 304)

El módulo elástico del recubrimiento base cobalto es similar al del sustrato, mientras que el módulo elástico del recubrimiento NiCoCrAlY es inferior al del sustrato, sin embargo, la dureza de los recubrimientos es inversamente proporcional a su módulo elástico, es decir, que a mayor módulo elástico del recubrimiento éste tendrá una menor dureza, lo cual es de interés en el comportamiento mecánico en servicio de los recubrimientos, ya que las propiedades mecánicas influyen significativamente en ello. En la figura 5.16 se observa el comportamiento de la dureza de los recubrimientos en función de la profundidad de indentación, se tiene que la mayor dureza la registra el recubrimiento NiCoCrAlY, mientras que la menor dureza entre los recubrimientos la presenta el recubrimiento base Cobalto, la dureza del sustrato es mucho menor que la de los recubrimientos, debido a su microestructura austenítica, aun en estado de laminado en frío, además de su composición química, por esto es de esperar que la resistencia mecánica de los recubrimientos sea mucho mejor que la del sustrato.

**Tabla 5.13** Resultados de los cálculos del módulo elástico desde la superficie de los recubrimientos (barrido longitudinal)

Distancia desde la superficie ( $\mu\text{m}$ )	Módulo elástico (GPa)		
	Recubrimiento NiCoCrAlY	Recubrimiento NiCrAlY	Recubrimiento CoNiCrAlY
50	188.60 $\pm$ 5.35	252.18 $\pm$ 7.38	281.50 $\pm$ 8.17
75	192.34 $\pm$ 3.13	259.35 $\pm$ 7.40	251.50 $\pm$ 7.77
100	192.61 $\pm$ 3.93	254.82 $\pm$ 8.02	237.51 $\pm$ 7.81
125	179.99 $\pm$ 4.21	227.39 $\pm$ 8.59	246.71 $\pm$ 6.79
150	186.25 $\pm$ 3.37	223.20 $\pm$ 4.57	227.68 $\pm$ 10.8
175	170.46 $\pm$ 5.55	247.00 $\pm$ 5.28	243.72 $\pm$ 8.94
200	161.68 $\pm$ 3.30	234.48 $\pm$ 4.49	214.93 $\pm$ 4.80
225	179.24 $\pm$ 3.76	241.55 $\pm$ 5.17	255.38 $\pm$ 9.01
250	177.46 $\pm$ 4.33	247.42 $\pm$ 5.76	191.86 $\pm$ 4.34
275	195.03 $\pm$ 4.15	234.96 $\pm$ 3.94	198.67 $\pm$ 5.29
300	201.29 $\pm$ 4.66	265.56 $\pm$ 6.47	153.83 $\pm$ 3.70
325	185.12 $\pm$ 3.45	262.43 $\pm$ 6.04	188.03 $\pm$ 4.17
350	169.96 $\pm$ 5.06	254.29 $\pm$ 5.95	173.85 $\pm$ 6.42
375	193.95 $\pm$ 5.23	266.48 $\pm$ 4.24	156.12 $\pm$ 10.2
400	214.94 $\pm$ 8.09	248.06 $\pm$ 6.67	200.18 $\pm$ 10.4
425	173.11 $\pm$ 2.87	252.46 $\pm$ 5.50	250.35 $\pm$ 7.35
450	191.40 $\pm$ 6.60	222.26 $\pm$ 9.94	234.09 $\pm$ 4.63
475	188.85 $\pm$ 5.35	254.01 $\pm$ 9.39	219.44 $\pm$ 4.78
500	196.57 $\pm$ 6.87	236.12 $\pm$ 5.90	254.03 $\pm$ 15.7
525	160.76 $\pm$ 3.05	256.13 $\pm$ 7.31	220.89 $\pm$ 7.35
550	207.74 $\pm$ 4.43	255.43 $\pm$ 6.92	244.85 $\pm$ 7.38
575	224.07 $\pm$ 6.63	239.41 $\pm$ 6.03	224.26 $\pm$ 4.59
600	201.09 $\pm$ 7.86	251.28 $\pm$ 8.55	217.81 $\pm$ 3.73
625	193.81 $\pm$ 3.90	244.14 $\pm$ 5.12	254.29 $\pm$ 5.61
650	206.32 $\pm$ 6.44	233.64 $\pm$ 5.33	227.97 $\pm$ 8.24
675	196.44 $\pm$ 6.30	239.45 $\pm$ 6.93	254.73 $\pm$ 6.14
700	195.67 $\pm$ 4.39	263.32 $\pm$ 6.10	244.06 $\pm$ 6.05
725	169.11 $\pm$ 3.96	243.26 $\pm$ 5.90	229.32 $\pm$ 6.46
750	173.59 $\pm$ 3.37	238.68 $\pm$ 3.93	227.79 $\pm$ 6.27
775	208.93 $\pm$ 3.70	213.69 $\pm$ 3.42	222.93 $\pm$ 6.58
800	241.15 $\pm$ 6.49	245.64 $\pm$ 7.04	249.99 $\pm$ 5.07
825	233.13 $\pm$ 4.33	246.03 $\pm$ 5.66	229.67 $\pm$ 7.40

**Tabla 5.14** Resultados de los cálculos de dureza desde la superficie de los recubrimientos (barrido longitudinal)

Distancia desde la superficie ( $\mu\text{m}$ )	Dureza (GPa)		
	Recubrimiento NiCoCrAlY	Recubrimiento NiCrAlY	Recubrimiento CoNiCrAlY
50	7.00 $\pm$ 0.06	5.99 $\pm$ 0.24	8.45 $\pm$ 0.28
75	8.00 $\pm$ 0.21	6.05 $\pm$ 0.27	8.15 $\pm$ 0.23
100	8.73 $\pm$ 0.41	5.91 $\pm$ 0.29	6.49 $\pm$ 0.21
125	8.21 $\pm$ 0.16	4.90 $\pm$ 0.12	5.37 $\pm$ 0.18
150	8.65 $\pm$ 0.32	5.18 $\pm$ 0.08	5.83 $\pm$ 0.30
175	6.41 $\pm$ 0.12	5.99 $\pm$ 0.23	5.30 $\pm$ 0.25
200	7.46 $\pm$ 0.08	5.76 $\pm$ 0.14	4.86 $\pm$ 0.21
225	8.52 $\pm$ 0.57	5.78 $\pm$ 0.22	6.97 $\pm$ 0.38
250	8.14 $\pm$ 0.08	6.13 $\pm$ 0.12	5.26 $\pm$ 0.03
275	7.38 $\pm$ 0.25	5.51 $\pm$ 0.17	6.04 $\pm$ 0.30
300	8.02 $\pm$ 0.26	6.33 $\pm$ 0.25	5.87 $\pm$ 0.07
325	6.89 $\pm$ 0.12	5.87 $\pm$ 0.30	5.17 $\pm$ 0.04
350	8.20 $\pm$ 0.13	5.94 $\pm$ 0.21	6.27 $\pm$ 0.03
375	7.27 $\pm$ 0.17	6.11 $\pm$ 0.05	5.59 $\pm$ 0.15
400	9.00 $\pm$ 0.25	6.07 $\pm$ 0.18	5.83 $\pm$ 0.29
425	8.28 $\pm$ 0.25	7.08 $\pm$ 0.31	6.06 $\pm$ 0.13
450	9.12 $\pm$ 0.34	5.18 $\pm$ 0.64	5.31 $\pm$ 0.09
475	7.93 $\pm$ 0.06	6.35 $\pm$ 0.36	4.96 $\pm$ 0.08
500	7.25 $\pm$ 0.10	5.69 $\pm$ 0.05	6.89 $\pm$ 0.73
525	8.45 $\pm$ 0.21	5.88 $\pm$ 0.53	5.96 $\pm$ 0.05
550	8.33 $\pm$ 0.08	5.76 $\pm$ 0.21	5.33 $\pm$ 0.16
575	6.75 $\pm$ 0.06	5.96 $\pm$ 0.16	5.33 $\pm$ 0.16
600	6.90 $\pm$ 0.05	5.66 $\pm$ 0.40	4.84 $\pm$ 0.04
625	9.10 $\pm$ 0.51	6.37 $\pm$ 0.15	7.11 $\pm$ 0.52
650	6.49 $\pm$ 0.05	5.74 $\pm$ 0.16	7.00 $\pm$ 0.44
675	8.02 $\pm$ 0.49	6.40 $\pm$ 0.36	6.72 $\pm$ 0.42
700	7.26 $\pm$ 0.12	6.86 $\pm$ 0.50	6.47 $\pm$ 0.28
725	8.78 $\pm$ 0.18	5.95 $\pm$ 0.18	5.28 $\pm$ 0.26
750	8.46 $\pm$ 0.29	5.89 $\pm$ 0.22	6.60 $\pm$ 0.22
775	6.94 $\pm$ 0.35	4.81 $\pm$ 0.08	6.04 $\pm$ 0.06
800	5.00 $\pm$ 0.10	5.46 $\pm$ 0.20	4.57 $\pm$ 0.11
825	5.00 $\pm$ 0.11	5.52 $\pm$ 0.26	4.78 $\pm$ 0.14

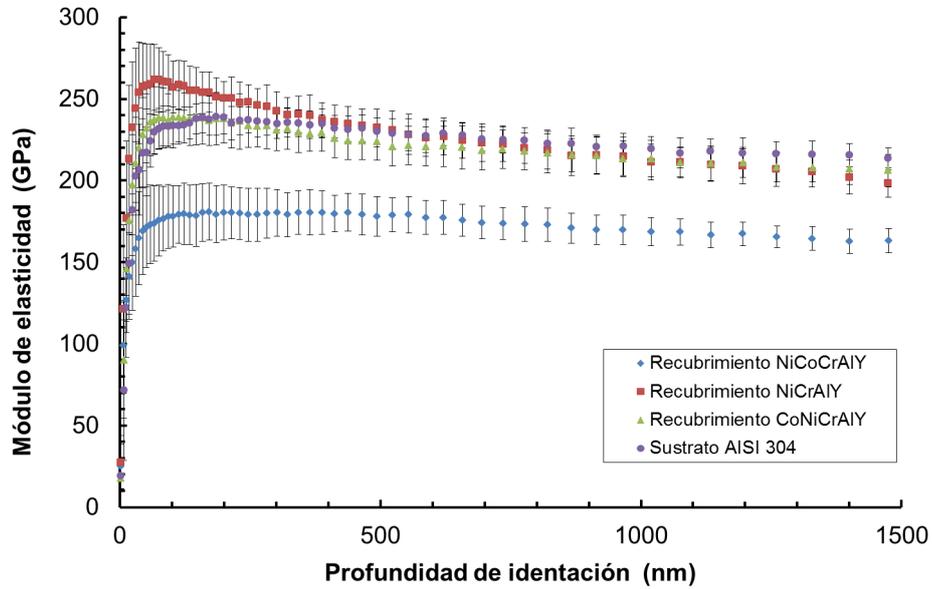


Figura 5.15 Comportamiento del módulo elástico en recubrimientos láser y en el sustrato

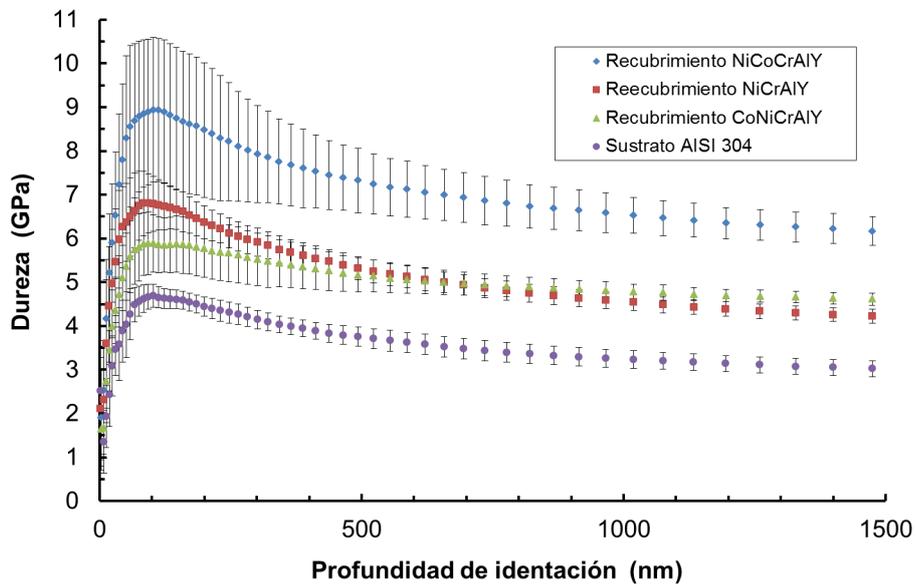


Figura 5.16 Comportamiento de la dureza en función de la profundidad de indentación

### **5.4.3. Ensayos de flexión a tres puntos**

La resistencia mecánica del conjunto recubrimiento-sustrato, así como del sustrato sin recubrimiento ha sido evaluada mediante ensayos de flexión a tres puntos, sometiendo a esfuerzos de tracción la superficie exterior de los recubrimientos y calculando el esfuerzo nominal y la deformación de la fibra externa de los recubrimientos a medida que se incrementa la carga aplicada. Un aspecto que se evaluará también es la anisotropía en las propiedades mecánicas en flexión de las muestras recubiertas, ya que se ensayaron muestras con los cordones solapados en sentido perpendicular y paralelo al eje de doblez generado en el ensayo de flexión a tres puntos, denominadas muestras longitudinal y transversal respectivamente (de acuerdo a la figura 3.13 de la sección 3.5.1). También se analizó la delaminación y la morfología de las grietas en los recubrimientos luego de los ensayos mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie lateral de la muestra ensayada a flexión. En la figura 5.17 se observa la curva esfuerzo-deformación de los recubrimientos ensayados, tanto en orientación longitudinal (figura 5.17a) como en orientación transversal (figura 5.17b). Ha sido posible determinar el esfuerzo y la deformación al cual se ha generado el fallo del recubrimiento, debido a que el extensómetro uniaxial detectó la deflexión abrupta de la superficie del recubrimiento sometido al mayor momento flector en el instante del fallo. En la figura 5.18 se puede observar el tipo de fallo típico de los recubrimientos longitudinales tanto en la vista lateral como en la vista superior (superficie del recubrimiento) de las muestras ensayadas. El recubrimiento NiCoCrAlY presenta un mecanismo de fallo de tipo frágil con una gran grieta en la superficie del recubrimiento (figura 5.18a) además de observarse delaminación en la interface, el recubrimiento NiCrAlY presenta una falla similar pero con mayor ductilidad del recubrimiento (figura 5.18b), mientras que el recubrimiento base cobalto presenta un mecanismo de fallo por múltiples grietas en la superficie con una mayor deformación plástica (figura 5.18c).

Un comportamiento similar de los mecanismos de fallo puede observarse en las muestras con orientación transversal (figura 5.19), con similares características comentadas para las muestras longitudinales de los recubrimientos NiCrAlY y CoNiCrAlY (figuras 5.19a y 5.19c respectivamente), en el caso del recubrimiento NiCrAlY se observan múltiples grietas en la zona de fallo (figura 5.17b) a diferencia del mismo material pero con orientación longitudinal de la muestra.

Como se observa en las curvas esfuerzo vs deformación de la figura 5.17 todos los recubrimientos fallaron en la zona plástica, por lo que la ductilidad de los recubrimientos es adecuada para mantener la integridad de los mismos, a medida que se incrementa el esfuerzo y la deformación, ya en la zona plástica, se produce el fallo del recubrimiento, la mayor resistencia se ha obtenido en las muestras obtenidas con los cordones en sentido longitudinal (figura 5.17a), mientras que en los recubrimientos evaluados con la disposición de los cordones transversal se reduce la resistencia y la ductilidad, este comportamiento será analizado con la ayuda de las imágenes de microscopía electrónica de la zona de interface y del recubrimiento luego del ensayo de flexión. Los

valores calculados del módulo elástico en flexión, límite elástico, esfuerzo de fallo y deformación para el fallo del recubrimiento se recopilan en la tabla 5.15.

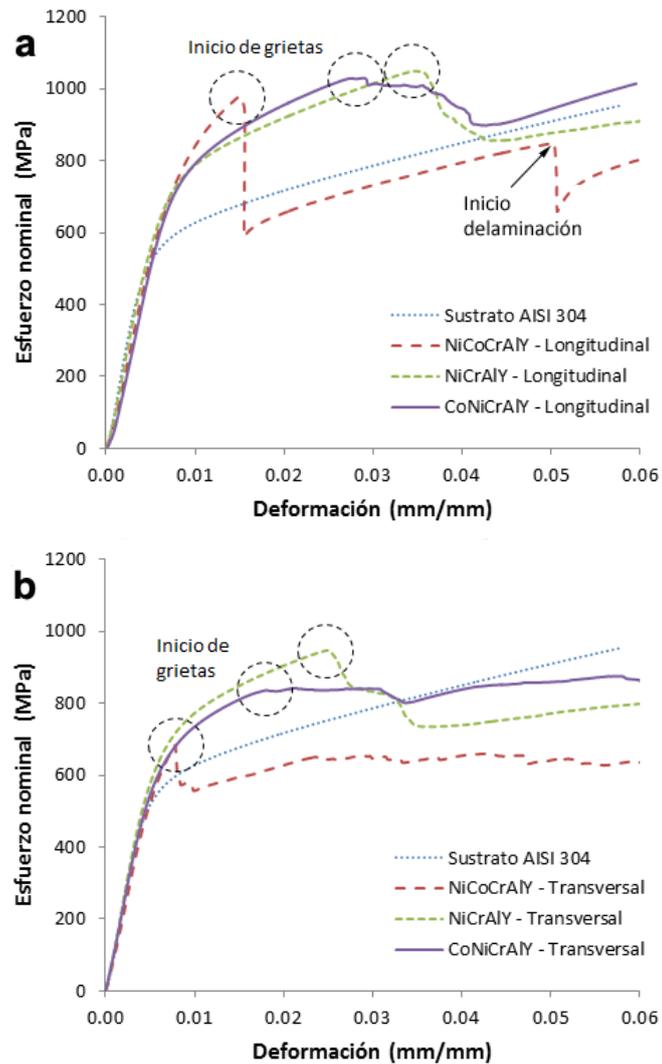
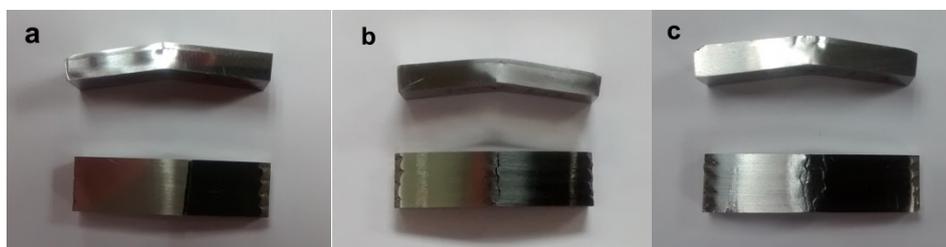


Figura 5.17 Curva Esfuerzo nominal vs deformación obtenida del ensayo de flexión a) muestras longitudinales y b) muestras transversales



**Figura 5.18** Imágenes de la sección transversal de la zona de fallo del recubrimiento con orientación longitudinal (vista lateral arriba y vista superior abajo) **a)** Recubrimiento NiCoCrAlY **b)** Recubrimiento NiCrAlY y **c)** Recubrimiento CoNiCrAlY



**Figura 5.19** Imágenes de la sección transversal de la zona de fallo del recubrimiento con orientación transversal **a)** Recubrimiento NiCoCrAlY **b)** Recubrimiento NiCrAlY y **c)** Recubrimiento CoNiCrAlY

**Tabla 5.15** Resultados de los ensayos de flexión a tres puntos

Material / Recubrimiento	Orientación	Módulo elástico a flexión (GPa)	Límite elástico (MPa)	Esfuerzo de fallo (MPa)	Deformación hasta el fallo (%)
AISI 304	Longitudinal	146.31 ± 4.11	546.83 ± 50.16	---	---
NiCoCrAlY	Longitudinal	118.29 ± 11.66	702.24 ± 98.81	902.59 ± 70.84	1.24 ± 0.28
	Transversal	123.19 ± 4.41	612.30 ± 91.57	766.60 ± 99.15	0.92 ± 0.27
NiCrAlY	Longitudinal	126.49 ± 5.11	705.99 ± 34.40	960.21 ± 86.19	3.07 ± 0.98
	Transversal	145.70 ± 10.96	703.65 ± 6.09	870.67 ± 80.94	1.93 ± 0.54
CoNiCrAlY	Longitudinal	125.46 ± 7.94	731.67 ± 47.61	1029.61 ± 6.97	3.41 ± 0.53
	Transversal	136.30 ± 13.15	730.33 ± 54.28	840.85 ± 27.87	1.51 ± 0.42

### 5.5. Comportamiento de oxidación isotérmica a alta temperatura

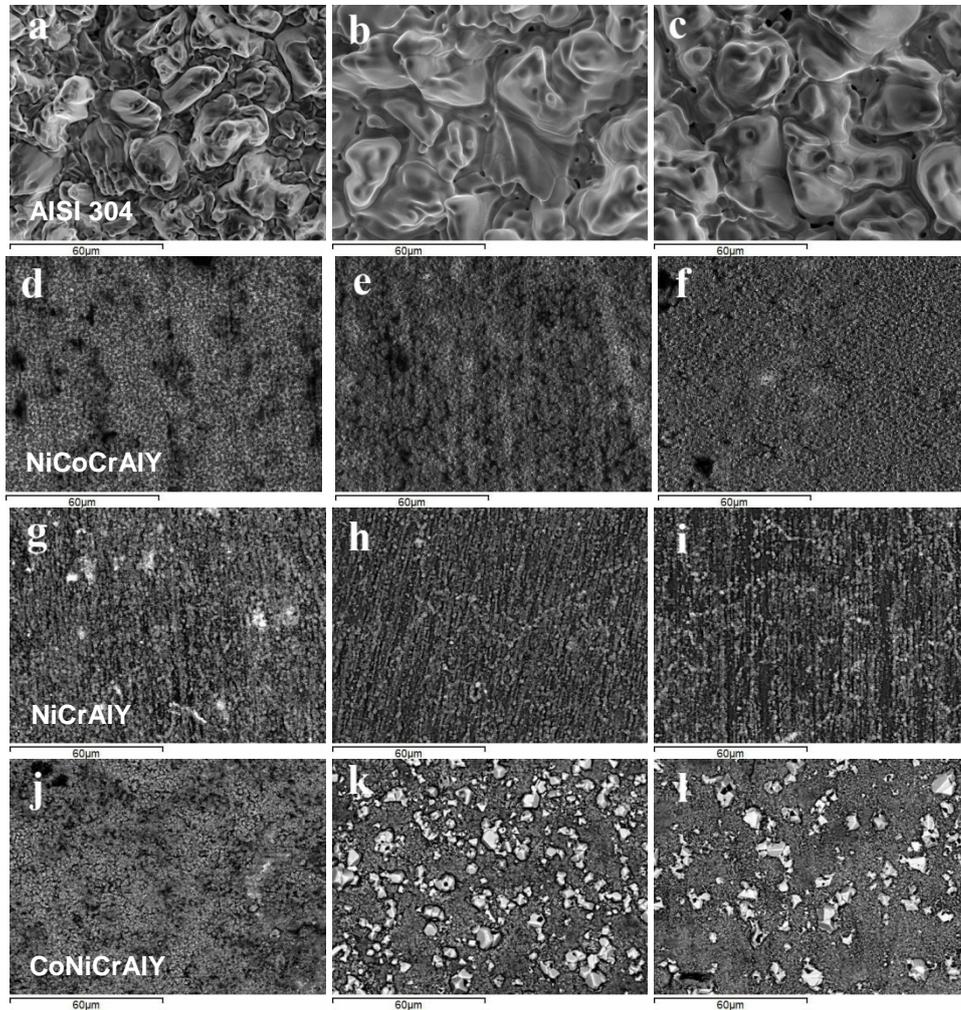
Los recubrimientos MCrAlY son empleados comúnmente como capa o recubrimiento de anclaje en sistemas de barrera térmica y en este trabajo se han desarrollado recubrimientos extensos mediante láser coaxial con estas aleaciones, para evaluar cómo se comporta cada uno de ellos así como el sustrato, se ha llevado a cabo ensayos de oxidación isotérmica a alta temperatura (1100 °C) en aire estático. Se ha obtenido la ganancia de peso por unidad de superficie de las muestras con diferentes tiempos de oxidación, cuyos valores se recopilan en la tabla 5.16. Como puede observarse el acero inoxidable austenítico AISI 304 tiene una baja resistencia a la oxidación a esta temperatura, su ganancia de peso supera en más de cincuenta veces la ganancia de peso de los recubrimientos oxidados.

Se ha analizado la superficie de las muestras oxidadas mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis por EDS para cuantificar los óxidos estequiométricos formados en la superficie y su evolución con el tiempo de oxidación. En la figura 5.20 se muestra la superficie oxidada de los recubrimientos para tres tiempos de oxidación distintos, donde se observa el crecimiento de cristales de óxido y su morfología en la etapa inicial con 5 horas de oxidación (figuras 5.20a, 5.20d, 5.40g y 5.20j), etapa intermedia con 50 horas de oxidación (figuras 5.20b, 5.20e, 5.20h y 5.20k) y con el mayor tiempo de oxidación evaluado en este trabajo (figuras 5.20c, 5.20f, 5.20i y 5.20l).

**Tabla 5.16** Ganancia de peso de las muestras oxidadas a diferentes tiempos

Tiempo de oxidación (h)	Ganancia de peso (mg/mm <sup>2</sup> )			
	Sustrato AISI 304	Recubrimiento NiCoCrAlY	Recubrimiento NiCrAlY	Recubrimiento CoNiCrAlY
0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	0.54110	0.00408	0.00324	0.00362
10	0.57729	0.00492	0.00353	0.00390
25	0.65383	0.00813	0.00541	0.00515
50	0.66899	0.00984	0.00618	0.00604
100	0.71263	0.01287	0.00743	0.00777
200	0.81840	0.01659	0.00995	0.01008

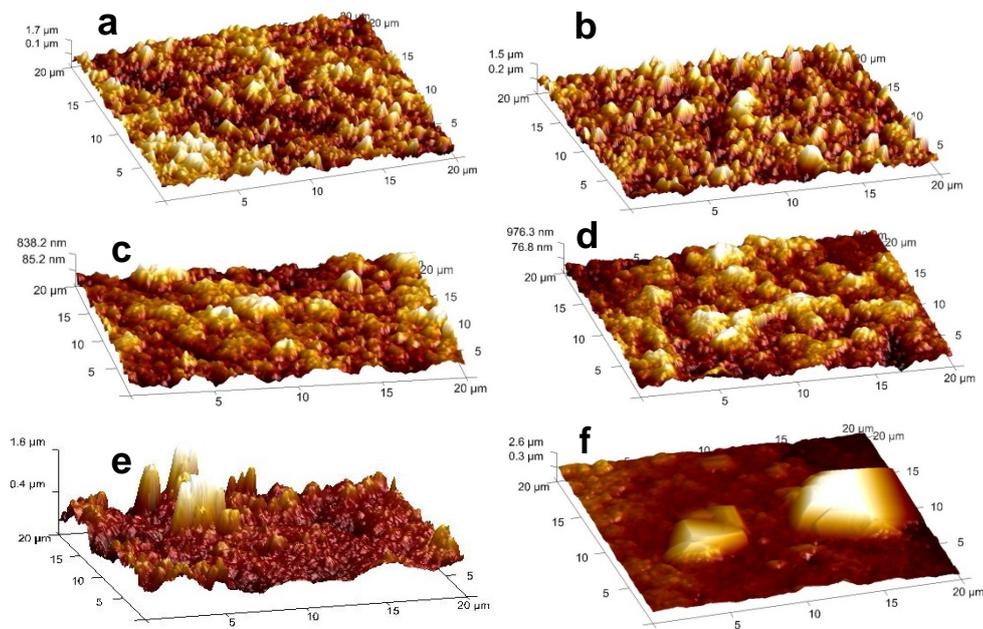
La identificación de los óxidos que conforman la cascarilla de óxido de los recubrimientos oxidados se ha realizado por dos vías, una mediante difracción de rayos X de la superficie oxidada a diferentes tiempos, y la segunda vía mediante análisis semicuantitativos con EDS, con lo cual se ha logrado obtener la combinación de óxidos estequiométricos presentes.



**Figura 5.20** Imágenes SEM (20 kV modo SE a 1000X) de la superficie oxidada de sustrato y recubrimientos a diferentes tiempos **a)** AISI 304 5h **b)** AISI 304 50h **c)** AISI 304 200h **d)** NiCoCrAlY 5h **e)** NiCoCrAlY 50h **f)** NiCoCrAlY 200h **g)** NiCrAlY 5h **h)** NiCrAlY 50h **i)** NiCrAlY 200h **j)** CoNiCrAlY 5h **k)** CoNiCrAlY 50h y **l)** CoNiCrAlY 200h

Otro estudio realizado en la superficie oxidada de los recubrimientos fue el análisis mediante microscopia de fuerza atómica, con la finalidad de evaluar la topografía de la superficie y medir la rugosidad superficial y la altura máxima de los cristales de óxido en la superficie, dado que como se observó en la figura 5.20 se tienen diferentes morfologías de los óxidos superficiales para cada recubrimiento. En la figura 5.21 se observa que los cristales de óxido en la superficie oxidada del recubrimiento NiCoCrAlY son

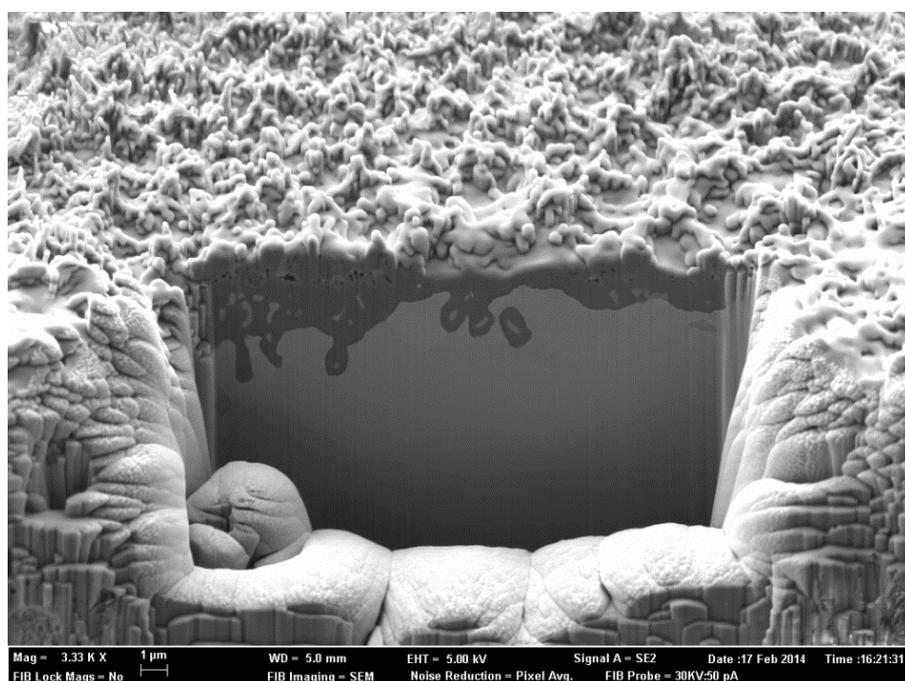
columnares y compactos (figuras 5.21a y 5.21b), sin embargo, se observa que la capa no es compacta y el crecimiento columnar del óxido genera cavidades entre los mismos que pueden atrapar porosidades en la capa de óxido formada. En el caso del recubrimiento NiCrAlY (figuras 5.21c y 5.21d) se observa que la superficie es más compacta y los cristales tienen menor altura, mientras que en el recubrimiento CoNiCrAlY (figuras 5.21e y 5.21f) la superficie oxidada es completamente diferente a la observada en los recubrimientos base níquel, en este, existen cristales de óxidos de diferentes morfologías, observándose incluso a bajo tiempo de oxidación zonas de crecimiento de óxidos columnar y zonas con cristales de muy baja altura (casi sin crecimiento), luego a 100h de oxidación se observan cristales de gran tamaño aislados en la superficie de óxidos compacta y regular que lo rodea. Estos cristales se observaron también en las imágenes de microscopía electrónica (figuras 5.20k y 5.20l).



**Figura 5.21** Imágenes de microscopía de fuerza atómica de la superficie oxidada de recubrimientos a diferentes tiempos: **a)** NiCoCrAlY 5h **b)** NiCoCrAlY 100h **c)** NiCrAlY 5h **d)** NiCrAlY 100h **e)** CoNiCrAlY 5h y **f)** CoNiCrAlY 100h

Con la finalidad de estudiar en detalle la cascarilla de óxido formada térmicamente para determinar la composición de sus capas, confirmar los resultados obtenidos con DRX y evaluar la evolución de los óxidos con el tiempo de oxidación, se ha realizado el corte del borde de la muestra oxidada para dos de los recubrimientos, el recubrimien-

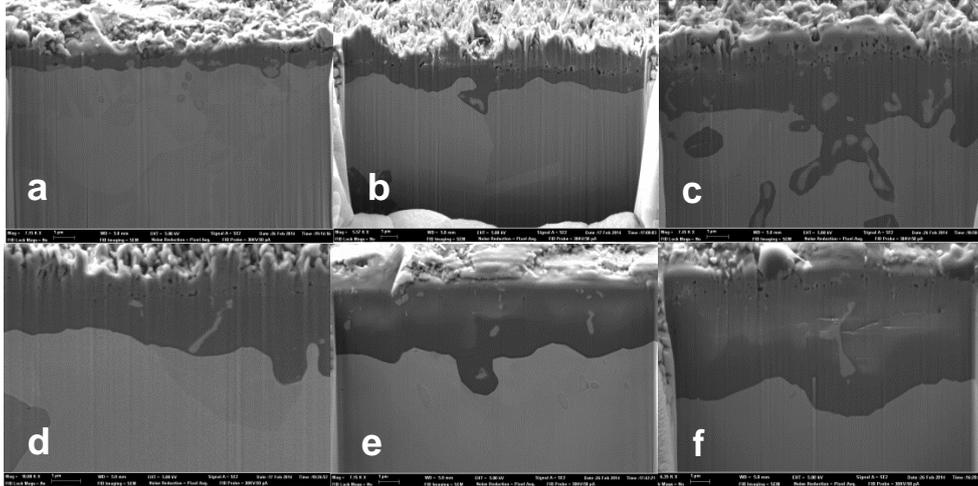
to base níquel (NiCoCrAlY) y el recubrimiento base cobalto (CoNiCrAlY), generando una trinchera mediante un cañón de iones de galio focalizados (mecanizado iónico de alta intensidad) en el borde de una de las muestras oxidadas, con dimensiones de 15  $\mu\text{m}$  de largo, 15  $\mu\text{m}$  de alto y una profundidad de 10  $\mu\text{m}$  desde la cara lateral de la muestra oxidada, tal como se observa en la figura 5.22. El mecanizado se ha programado en varias etapas, con desbastes realizados a 30kV y 10nA y el corte de acabado se ha realizado a 30kV y 2 nA, logrando una superficie perfecta para su visualización en FESEM y poder realizar los microanálisis de composición química necesarios para la identificación de los óxidos presentes en las capas que conforman la cascarilla, así como la medición de su espesor.



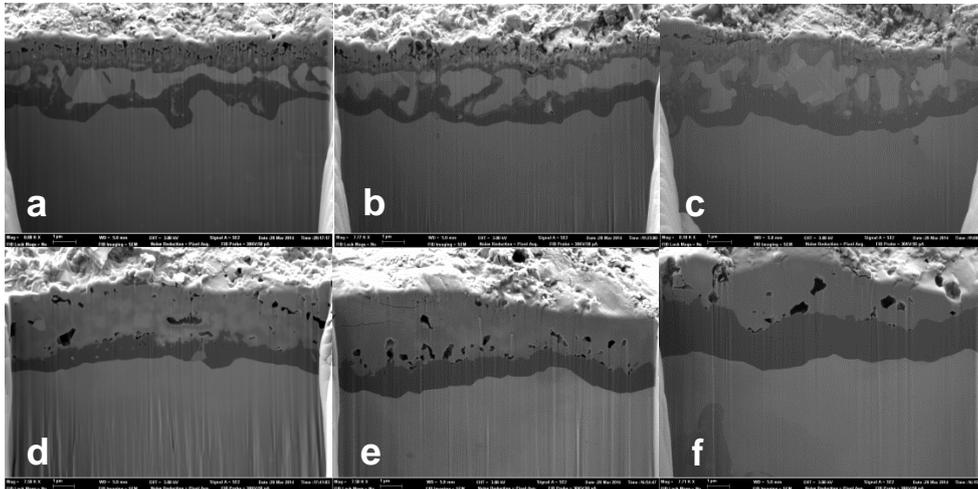
**Figura 5.22** Imagen FESEM (5 kV en modo SE) de la trinchera cortada para evaluar las capas de óxido superficial (muestra NiCoCrAlY oxidada a 1100 °C por 10h)

El estudio de la sección transversal de la capa de óxido se realizó únicamente en los recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY, ya que estos presentaron un comportamiento ante la oxidación diferente, tal como se evidencia en la ganancia de peso (tabla 5.15) y en la morfología de la superficie oxidada (figuras 5.20 y 5.21). La evolución del crecimiento de la capa de óxido en el recubrimiento NiCoCrAlY puede observarse en

detalle en las micrográficas de la figura 5.23, mientras que la sección transversal de la cascarilla de óxido en el recubrimiento CoNiCrAlY puede observarse en las micrográficas obtenidas para diferentes tiempos de oxidación de la figura 5.24.



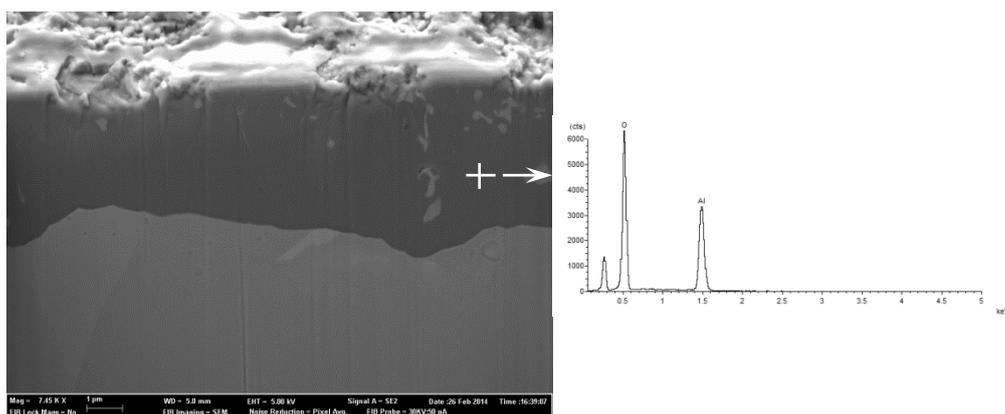
**Figura 5.23** Imágenes FESEM (5 kV modo SE a 7000X) del corte transversal de la capa de óxido del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado a diferentes tiempos: a) 5h b) 10h c) 25h d) 50h e) 100h y f) 200h



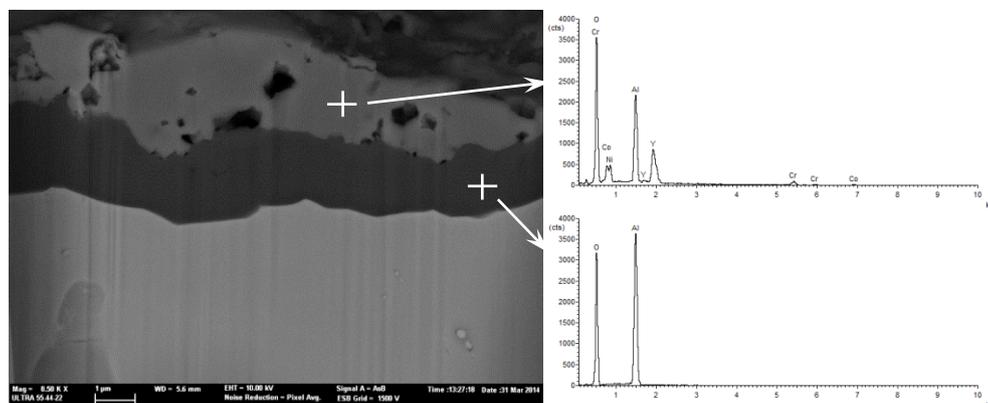
**Figura 5.24** Imágenes FESEM (5 kV modo SE a 7500X) del corte transversal de la capa de óxido del recubrimiento CoNiCrAlY oxidado a diferentes tiempos: a) 5h b) 10h c) 25h d) 50h e) 100h y f) 200h

Existe una diferencia evidente en la evolución de las capas de óxidos entre los dos recubrimientos, en el recubrimiento base níquel parece formarse una sola capa de óxido con inclusiones dentro de ella (figuras 5.23a a 5.23f) con presencia de algunos poros hacia la superficie de la cascarilla de óxido, mientras que en el recubrimiento base cobalto se van formando dos capas diferenciadas (figuras 5.24a a 5.24f), una capa superior porosa de color claro y una capa inferior compacta y de espesor uniforme (color oscuro), la diferencia entre las dos capas se ve claramente en la micrografía de la muestra oxidada hasta 200h (figura 5.24f).

Los microanálisis por EDS revelan que en el caso del recubrimiento láser base níquel, la capa formada es de alúmina, tal como sugiere el espectro de composición química (figura 5.25), mientras que en el caso del recubrimiento base cobalto, la capa superior de la cascarilla de óxido parece estar compuesta de óxidos complejos, mientras que la capa inferior es de alúmina (figura 5.26).



**Figura 5.25** Imagen FESEM (5 kV modo SE a 7500X) del corte transversal de la capa de óxido del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado a 1100 °C por 200h, a la derecha espectro EDS de la capa



**Figura 5.26** Imagen FESEM (10 kV modo BSE a 8500X) del corte transversal de la capa de óxido del recubrimiento CoNiCrAlY oxidado a 1100 °C por 200h, a la derecha espectros EDS de las capas

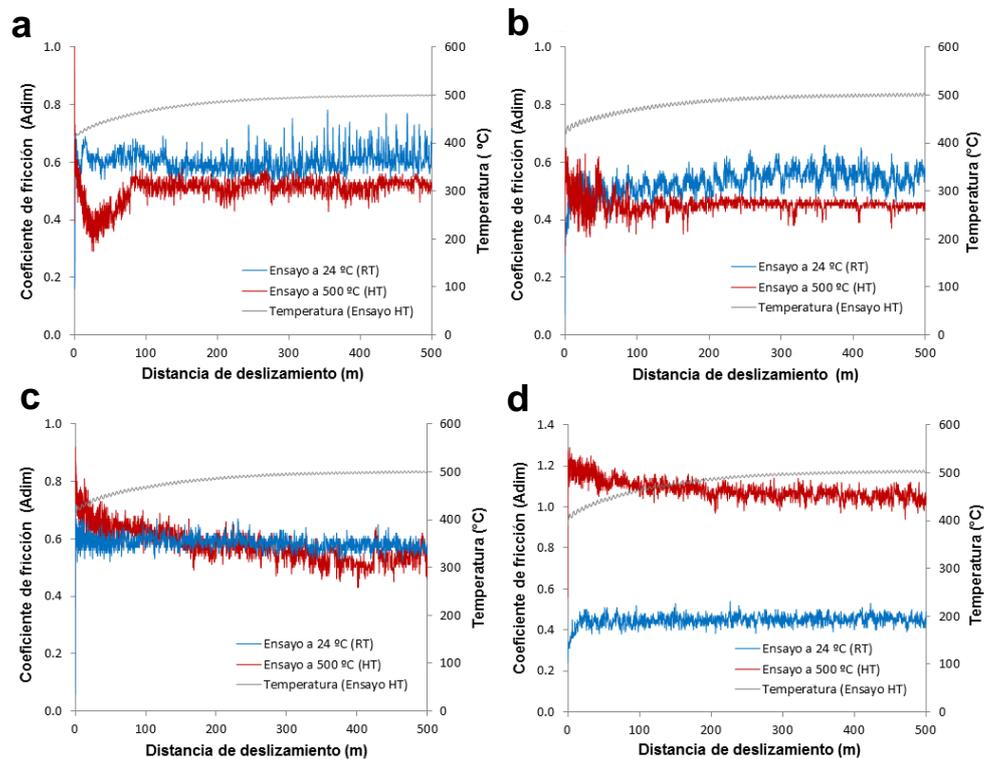
Se midió el espesor total de la cascarilla de óxido en los recubrimientos oxidados, y en el caso del recubrimiento base cobalto se logró medir el espesor de las dos capas que conforman la cascarilla, en función del tiempo de oxidación. En la tabla 5.17 se recopilan los valores de espesor promedio obtenido así como su desviación.

**Tabla 5.17** Espesor de capas de óxido y de la cascarilla en recubrimientos láser NiCoCrAlY y CoNiCrAlY oxidados a 1100 °C

Tiempo de oxidación (h)	Espesor (μm)			
	Recubrimiento NiCoCrAlY	Recubrimiento CoNiCrAlY		
	Capa total (alúmina)	Capa superior	Capa inferior (alúmina)	Capa total
5	1.96 ± 0.17	1.27 ± 0.04	0.98 ± 0.08	2.25 ± 0.09
10	2.86 ± 0.21	1.23 ± 0.09	1.05 ± 0.16	2.27 ± 0.16
25	3.27 ± 0.12	1.53 ± 0.09	1.09 ± 0.11	2.63 ± 0.17
50	3.43 ± 0.17	1.96 ± 0.40	1.16 ± 0.19	3.19 ± 0.47
100	3.89 ± 0.25	2.29 ± 0.41	1.42 ± 0.15	3.71 ± 0.42
200	4.54 ± 0.38	2.03 ± 0.31	1.79 ± 0.19	3.83 ± 0.40

## 5.6. Comportamiento de fricción y desgaste a alta temperatura

En esta sección se muestran los resultados de los ensayos tribológicos de fricción y desgaste a temperatura ambiente (RT) y a alta temperatura (HT) realizados en los recubrimientos y el sustrato. Las gráficas de comportamiento típicas del coeficiente de rozamiento obtenido en los ensayos RT y ensayos HT se muestra en la figura 5.27 tanto para los recubrimientos láser como para el sustrato.



**Figura 5.27** Comportamiento del coeficiente de rozamiento a baja y alta temperatura: **a)** Sustrato AISI 304 **b)** Recubrimiento NiCoCrAlY **c)** Recubrimiento NiCrAlY y **d)** Recubrimiento CoNiCrAlY

El coeficiente de rozamiento promedio tiende a disminuir a alta temperatura en los recubrimientos base níquel y el sustrato (tabla 5.18), sin embargo, en el recubrimiento base cobalto esto no es así, ya que en los ensayos a alta temperatura se registró un coeficiente de fricción muy alto que es más del doble al registrado en los ensayos a temperatura ambiente (tabla 5.18). También se observa el coeficiente de rozamiento registrado en los recubrimientos tiene un comportamiento más estable durante el tiempo de

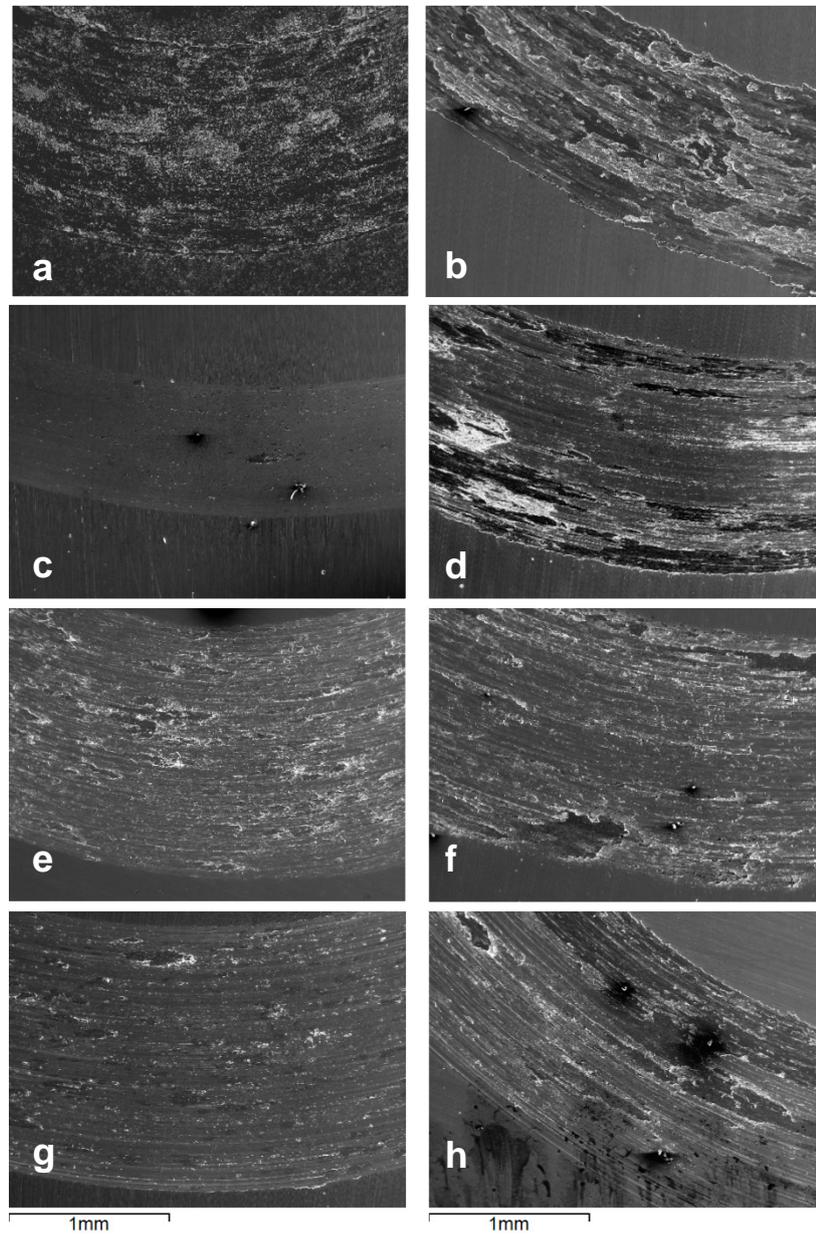
ensayo (casi constante), lo cual es deseable ya que esto indica de por sí una mejora en el comportamiento tribológico.

**Tabla 5.18** Resumen de resultados del coeficiente de rozamiento promedio

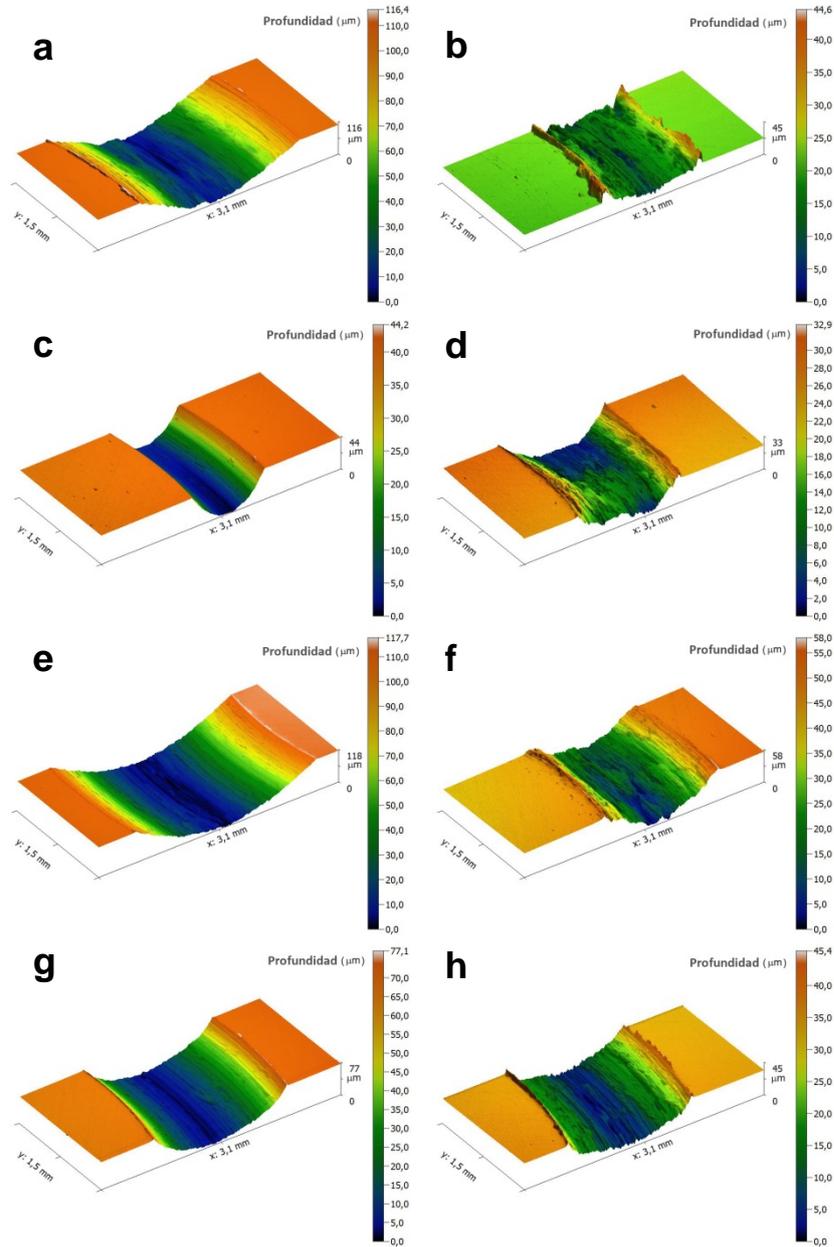
Material / Recubrimiento	Ensayo	Coefficiente de rozamiento $\mu$ (Adim)
AISI 304	RT	$0.60 \pm 0.11$
	HT	$0.49 \pm 0.04$
NiCoCrAlY	RT	$0.49 \pm 0.08$
	HT	$0.45 \pm 0.01$
NiCrAlY	RT	$0.58 \pm 0.02$
	HT	$0.55 \pm 0.01$
CoNiCrAlY	RT	$0.46 \pm 0.03$
	HT	$1.00 \pm 0.30$

Las huellas en la superficie luego de los ensayos de desgaste han sido extensamente analizadas, ya que es necesario determinar los mecanismos de desgaste presentes, así como calcular la tasa de desgaste obtenida. Lo primero que se hizo fue evaluar las huellas en el microscopio electrónico de barrido, la comparativa de las imágenes de la huella a bajos aumentos se observa en la figura 5.28, donde se visualiza que el ancho de la huella disminuye en los ensayos a alta temperatura para todos los materiales, a excepción del recubrimiento NiCrAlY, indicando así un menor volumen removido y con ello un menor desgaste del material al ser ensayado a alta temperatura. También se realizó la identificación de los posibles óxidos generados en los ensayos a alta temperatura mediante microanálisis por EDS de la composición química, que se tratará en detalle en la sección de análisis y discusión de los resultados.

Para poder medir con precisión la cantidad de material removido en los ensayos de desgaste se recurrió a la técnica de perfilometría de contacto, con lo cual se ha obtenido la superficie 3D de la huella de desgaste y las mediciones asociadas a ella, con lo cual se puede calcular el volumen removido de forma adecuada a partir del área transversal de la huella. En la figura 5.29 se muestran a través de imágenes 3D la topografía de un sector de las huellas de desgaste obtenidas a temperatura ambiente y a alta temperatura para cada material ensayado, y a la derecha de cada imagen la escala de colores con las profundidades de la huella. Como se observa en las imágenes 3D existe deformación plástica en el borde de las huellas de las muestras ensayadas a alta temperatura, así como también en el sustrato a temperatura ambiente, lo que denota la plasticidad alcanzada en los materiales a alta temperatura. También se observa claramente que la altura de las huellas de desgaste a alta temperatura es menor que la altura de las huellas obtenidas a temperatura ambiente, esto aunado a la reducción en el ancho de la huella da como resultado un menor volumen removido y una menor tasa de desgaste a alta temperatura.



**Figura 5.28** Imágenes SEM (20 kV modo SE a 50X) de la huella de desgaste obtenida a baja y alta temperatura **a)** Ensayo RT AISI 304 **b)** Ensayo HT AISI 304 **c)** Ensayo RT NiCoCrAlY **d)** Ensayo RT NiCoCrAlY **e)** Ensayo RT NiCrAlY **f)** Ensayo HT NiCrAlY **g)** Ensayo RT CoNiCrAlY y **h)** Ensayo HT CoNiCrAlY



**Figura 5.29** Topografía 3D de la huella de desgaste obtenida a baja y alta temperatura **a)** Ensayo RT AISI 304 **b)** Ensayo HT AISI 304 **c)** Ensayo RT NiCoCrAlY **d)** Ensayo RT NiCoCrAlY **e)** Ensayo RT NiCrAlY **f)** Ensayo HT NiCrAlY **g)** Ensayo RT CoNiCrAlY y **h)** Ensayo HT CoNiCrAlY

A partir de la data 3D de las huellas es posible determinar el área de la sección transversal de la huella de desgaste, con cortes en el plano XZ de la superficie 3D digitalizada de la huella, esto se ha realizado con la ayuda del programa computacional libre y de código abierto Gwyddion® [Petr Klapetek 2015], obteniéndose los datos geométricos de distancia (ancho) y profundidad (perfil completo) en dos zonas de la huella de desgaste para cada muestra ensayada (8 perfiles por recubrimiento y por condición). El comportamiento típico de los perfiles 2D medidos en la huella de desgaste se muestran en las figuras 5.30a (ensayos RT) y 5.30b (ensayos HT). Los cálculos del área transversal promedio de las huellas de desgaste, así como el volumen de material removido en los ensayos, y la tasa de desgaste media se recopilan en la tabla 5.19 para cada material de recubrimiento y para el sustrato.

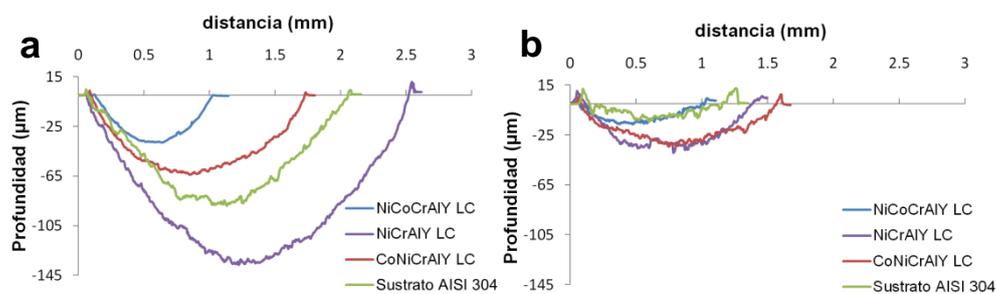


Figura 5.30 Perfiles 2D de las huellas de desgaste en recubrimientos láser y el sustrato a la misma escala gráfica: a) ensayos RT y b) ensayos HT

Tabla 5.19 Resumen de los cálculos de desgaste

Material / Recubrimiento	Ensayo	Área transversal de la huella (mm <sup>2</sup> )	Volumen removido (mm <sup>3</sup> )	Tasa de Desgaste (10 <sup>-4</sup> mm <sup>3</sup> /(N·m))
AISI 304	RT	0.109 ± 0.012	3.45 ± 0.39	6.89 ± 0.78
	HT	0.017 ± 0.003	0.53 ± 0.11	1.06 ± 0.22
NiCoCrAlY	RT	0.026 ± 0.003	0.82 ± 0.09	1.63 ± 0.18
	HT	0.016 ± 0.006	0.50 ± 0.18	0.99 ± 0.36
NiCrAlY	RT	0.189 ± 0.058	5.95 ± 1.83	11.89 ± 3.66
	HT	0.038 ± 0.010	1.19 ± 0.32	2.39 ± 0.64
CoNiCrAlY	RT	0.075 ± 0.008	2.36 ± 0.24	4.73 ± 0.47
	HT	0.030 ± 0.007	0.94 ± 0.23	1.89 ± 0.46

# Capítulo 6

## Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos y se realizará la discusión correspondiente, siguiendo la secuencia establecida en el capítulo anterior. Comenzando con el análisis de los parámetros de procesado láser y a partir de allí se analizará la microestructura de los recubrimientos y la caracterización tecnológica, por último el comportamiento a alta temperatura de los mismos.

### 6.1. Selección de los parámetros de procesado láser

La selección de los parámetros de procesado láser adecuados para las aleaciones MCrAlY utilizadas en este trabajo se basaron en aspectos técnicos y de calidad, en primer lugar se analizó la influencia sobre la geometría de los cordones, en particular sobre la relación de aspecto geométrica de los cordones obtenidos para cada superaleación en función de la energía aportada por el láser con una determinada combinación de parámetros de procesado. Indiferentemente de cómo puedan afectar los parámetros de procesado utilizados en la altura y anchura del cordón, así como en el área transversal del mismo, se enfocará el análisis más bien sobre la relación de aspecto, que relaciona la anchura del cordón con su altura, ya que la finalidad de este trabajo es obtener recubrimientos superficiales mediante el solape de cordones.

Otro aspecto técnico fundamental a tomar en cuenta es la dilución que se genere del material aportado con el material del sustrato, ya que si se obtiene una excesiva dilución esto afectará el comportamiento del futuro recubrimiento, mientras que una dilución mínima se requiere para que se logre la adecuada unión metalúrgica entre el material de aporte y el material del sustrato. Por último es necesario analizar la calidad del

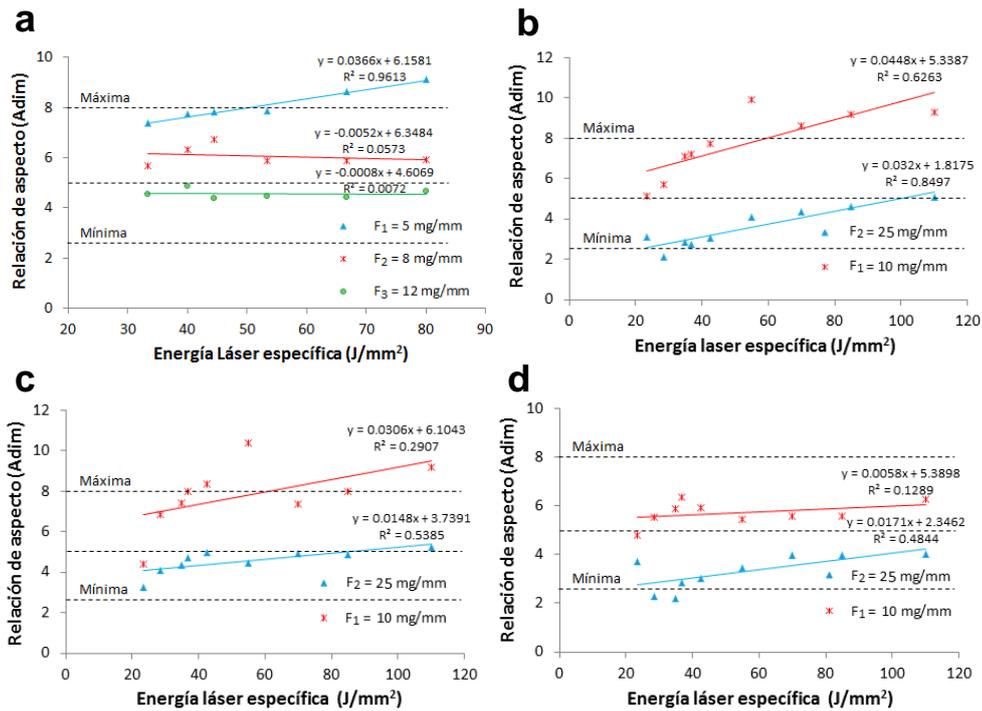
cordón en función de aspectos como el nivel de porosidad y de grietas presentes, ya que éstos son catalogados como defectos que comprometen seriamente la vida en servicio de los futuros recubrimientos.

### **6.1.1. Influencia de los parámetros de procesado en la geometría de cordones**

La influencia en la geometría de los cordones se aborda desde dos puntos de vista, un punto de vista asociado a la energía aportada, que abarca parámetros como potencia del láser y velocidad de barrido del haz láser; y el otro punto de vista es el parámetro  $F$  que relaciona la cantidad de polvo aportado por unidad de tiempo (caudal) entre la velocidad de barrido, lo cual resulta en la cantidad de polvo depositado por unidad de longitud recorrida (de forma teórica sin considerar la eficiencia). Aunque a medida que se incrementa la energía láser aportada se incrementa tanto la altura como el ancho del cordón (se incrementa la eficiencia), tal como se evidencia en las mediciones geométricas reportada en las tablas 5.1, 5.3, 5.5 y 5.7, lo que interesa es más bien analizar cómo evoluciona la relación entre ambos que viene representado por la relación de aspecto geométrica ( $A_r$ ). A medida que se incrementa la energía láser específica se incrementa ligeramente la relación de aspecto, pero esto depende a su vez de la superaleación empleada, tal como se muestra en la figura 6.1, aumentando con mayor proporción cuando la cantidad de polvo aportada es baja.

Un recubrimiento discontinuo se puede producir debido a la falta de fusión en los cordones proyectados con láser, es por ello que se recomienda una relación de aspecto mayor o igual a cinco, con la finalidad de obtener una adecuada fusión del material de aporte y evitar la aparición de porosidades [Steen *et al.* 2010]. Sin embargo, una relación de aspecto muy alta (mayor a diez) puede generar un recubrimiento muy plano con poco material de recubrimiento, lo que no sería conveniente para la obtención de recubrimientos extensos por solape de cordones, es este trabajo se considerará como máxima una relación de aspecto de ocho. Diversos autores han coincidido que una relación de aspecto mayor a cinco puede ser un criterio muy exigente que conlleva en el procesado láser a que se incremente también la dilución y la afectación térmica del sustrato, por ello recientemente autores indican que una relación de aspecto mayor que 2.5 puede ser considerada como satisfactoria [Abioye *et al.* 2013, Candel 2012, Telsang *et al.* 2014]. Considerando entonces únicamente la geometría del cordón, se puede establecer como criterio de selección un rango de relación de aspecto entre 2.5 y 8 ( $2.5 \leq A_r \leq 8$ ) para la obtención de recubrimientos adecuados por solape de cordones. Analizando los valores obtenidos en este trabajo se observa que para todas las superaleaciones utilizadas una combinación de alta cantidad de polvo aportado por unidad de longitud ( $F$ ) indiferentemente de la energía láser utilizada permite obtener cordones que cumplan con el rango establecido como criterio para la relación de aspecto (figuras 6.1a a 6.1d), por ello, se descartan los valores de  $F$  bajos debido a que generan un cordón excesivamente plano y muy ancho que no permitiría obtener recubrimientos

extensos con un espesor adecuado para este trabajo. Con valores de  $F$  de 25 mg/mm para las superaleaciones NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY es posible obtener cordones con  $2.5 < A_r < 5$  y energías láser aportadas entre 35 y 100 J/mm<sup>2</sup>.



**Figura 6.1** Evolución de la relación de aspecto de los cordones en función de la energía aportada y la cantidad de polvo **a)** NiCoCrAlYTa **b)** NiCoCrAlY **c)** NiCrAlY y **d)** CoNiCrAlY

### 6.1.2. Influencia de los parámetros de procesado en la dilución de cordones

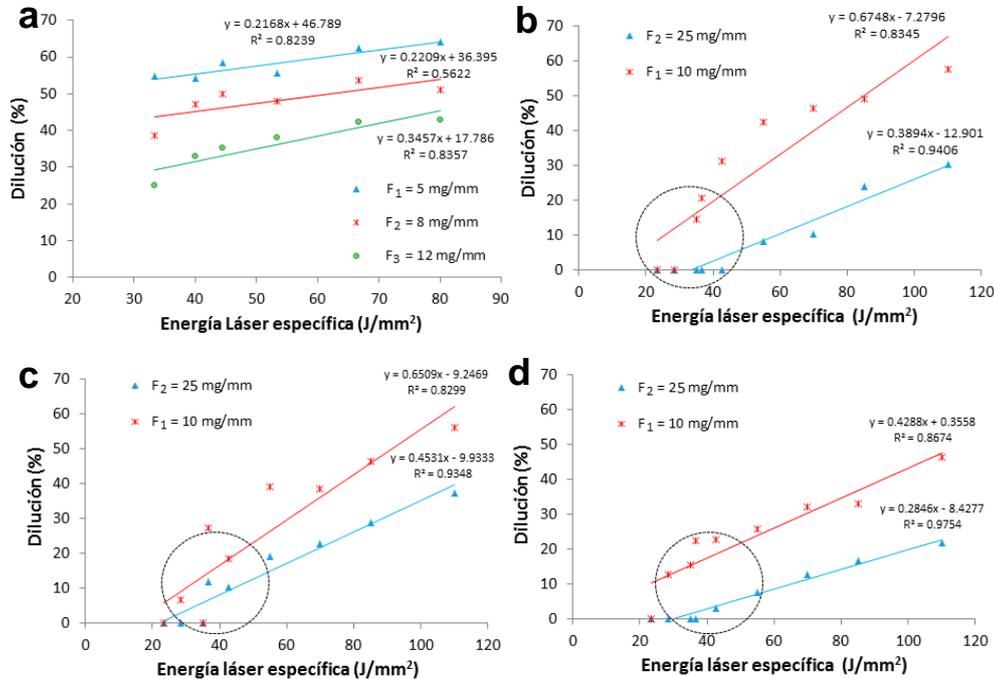
La dilución del material de recubrimiento ha sido evaluada de dos formas, la primera es a través de la relación geométrica entre el área transversal de la dilución y el área total (suma del área del cordón y el área de la dilución), la segunda evaluación realizada parte de la medición de composición química elemental desde la superficie del cordón hasta el sustrato (pasando por la zona de dilución), con lo cual se puede analizar cuán grande es la zona de dilución y como se ha afectado la composición química del recubrimiento como tal, por la dilución de elementos propios del sustrato hacia el recubrimiento (por el efecto *Marangoni* con determinadas combinación de parámetros), este segundo análisis es muy complejo realizarlo en todos los cordones que se generan con la combinación de niveles en las variables a estudiar (18 por cada superaleación), por

lo que se profundizará en el análisis geométrico de la dilución y se medirá la variación de la composición química para una combinación particular de parámetros de procesamiento, ello permitirá analizar en conjunto la influencia de los parámetros de procesamiento láser sobre la dilución.

Como se comentó en la sección 3.2 un mínimo de dilución es necesaria para garantizar una buena unión metalúrgica entre el recubrimiento y el sustrato, una dilución excesiva no es deseable, dada la necesidad de preservar la composición química, microestructura y las propiedades mecánicas del recubrimiento [Hemmati *et al.* 2012], además de reducir la zona afectada por el calor en el material de sustrato, para ello se seleccionarán cordones con el menor porcentaje de dilución.

En todos los cordones evaluados se tiene unión metalúrgica con el sustrato, ya que en pruebas iniciales se ajustaron los niveles de los parámetros para garantizar que no se desprendieran los cordones, lo cual sucede a muy baja potencia o elevada velocidad de barrido del haz láser. A medida que se incrementa la energía aportada por el láser se incrementa la dilución, ya que se incrementa la cantidad de calor aportada tanto al polvo como al sustrato, también cuando la cantidad de polvo es menor se incrementa la dilución, ya que se logra la fusión del polvo y mayor cantidad de energía es absorbida por el material de sustrato calentándose y fundiéndose también parte del mismo, además de que con mayor cantidad de polvo el efecto de apantallamiento del haz láser es mayor. El diámetro del haz láser enfocado de 4 mm parece ser adecuado para obtener un ancho de cordón suficiente para obtener posteriormente recubrimientos por solape de cordones.

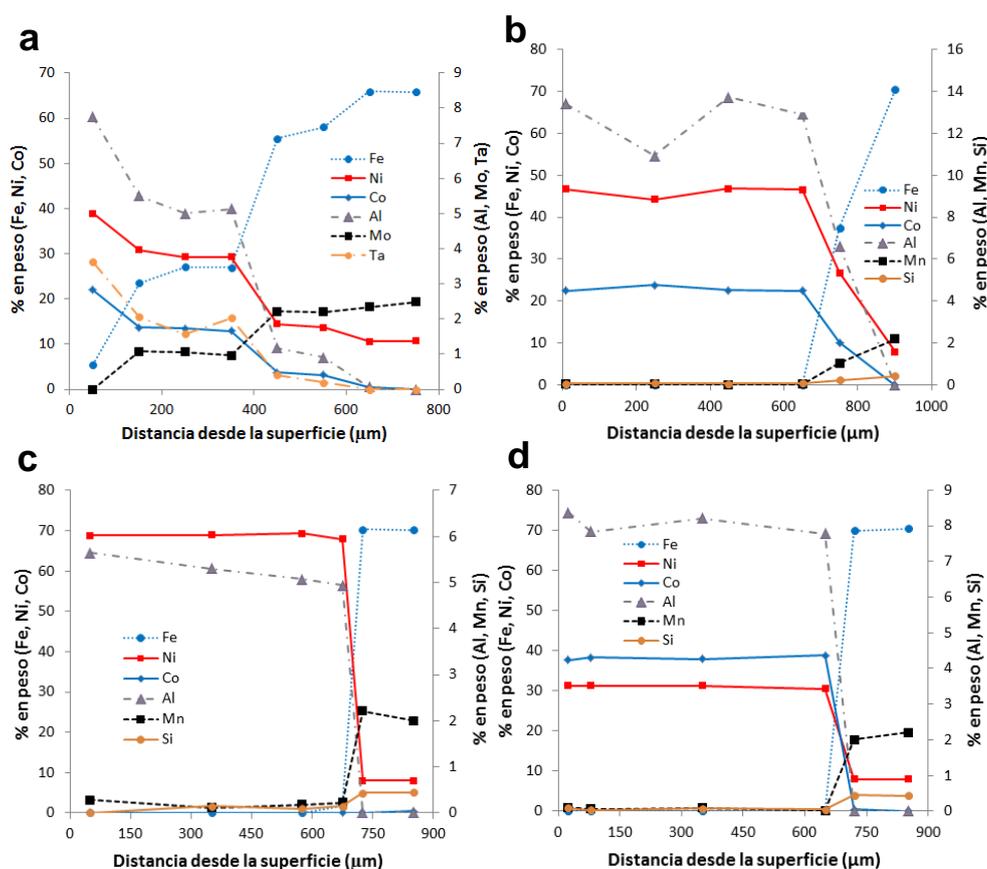
En la figura 6.2 se ilustra la evolución del porcentaje de dilución calculado para los diferentes materiales en función de la energía las diferentes combinaciones entre relación de aspecto y dilución, se ha resaltado con un círculo la zona de dilución menor al 20%. En el caso del polvo NiCoCrAlYTa no se logra obtener una baja dilución ya que para la menor energía láser aportada y el mayor caudal de polvo ya se tiene una dilución superior al 25%, esta razón, adicional a los problemas de fluidez encontrados con este polvo hace que se descarte para obtener recubrimientos extensos por solape de cordones. Para los otros tres polvos (NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY) se logra mínima dilución (pero con adecuada unión metalúrgica y bajo nivel de porosidad) con el mayor caudal de polvo y energías láser aportadas menores a  $45 \text{ J/mm}^2$ , por lo que definitivamente se descartará nivel bajo del caudal de polvo ( $10 \text{ mg/mm}$ ), ya que genera una relación de aspecto muy alta (básicamente debido a la baja altura de los cordones) y una dilución excesiva del material de recubrimiento.



**Figura 6.2** Evolución del porcentaje de dilución en función de la energía aportada y la cantidad de polvo: **a)** NiCoCrAlYTa **b)** NiCoCrAlY **c)** NiCrAlY y **d)** CoNiCrAlY

Cuando se analiza la dilución química de los elementos del recubrimiento se observa que la dilución y mezcla de elementos relevantes como el Fe, Co, Al y Ta con el Ni-Cr desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato, lo cual genera una variación gradual de composición que influye en microestructura obtenida y quizás en el endurecimiento del recubrimiento. A mayor contenido de hierro en la solución sólida formada durante la solidificación, se tendrá una disminución de la dureza de la misma, mientras que a mayor contenido de Al se incrementará la dureza, ya que este elemento estabiliza la fase  $\beta$  la cual es más dura que la fase  $\gamma$  [Kim *et al.* 2009]. Como se observa en las figuras 6.3a y 6.3b, la variación de elementos químicos en la zona de dilución de los cordones NiCoCrAlYTa y NiCoCrAlY es mayor que los observados en los otros dos materiales, esto es debido a que los parámetros láser utilizados para el polvo NiCoCrAlYTa generaron una alta afectación térmica del sustrato, tal como se evidenció en el porcentaje de dilución geométrica calculado antes, mientras que en el polvo NiCoCrAlY aunque se observó un porcentaje de dilución menor, el efecto *Marangoni* en esta aleación produce una mezcla mayor de material en la zona próxima a la interface y por ello la zona de dilución química es un poco más amplia. En los cordones proyectados con los polvos NiCrAlY y CoNiCrAlY se comprueba de la que la dilución química

ca es mínima (figuras 6.3c y 6.3d respectivamente) con una zona de dilución mucho más estrecha. Una observación importante de la medición de composición química realizada es que el hierro procedente del sustrato no ha sido detectado en la zona media del cordón, lo que permite asegurar que el comportamiento en servicio del futuro recubrimiento no será afectado por la dilución del mismo.



**Figura 6.3** Evolución de la composición química elemental en un cordón particular **a)** NiCoCrAlYTa (cordón N° 16: Energía de 40 J/mm<sup>2</sup> y F = 5 mg/mm) **b)** NiCoCrAlY **c)** NiCrAlY y **d)** CoNiCrAlY (cordones N° 3, proyectados con Energía = 36.67 J/mm<sup>2</sup> y F = 25 mg/mm)

Por último, se ha evaluado el nivel de porosidad y grietas presentes en la sección transversal de los cordones mediante análisis de imágenes de las microscopías ópticas mostradas en los mapas de proceso de las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, encontrándose bajo nivel de porosidad (menor al 3%) en todos los cordones, y ausencia de grietas en el

material de recubrimiento, sin embargo, se observa que en los cordones con menor porcentaje de dilución y menor relación de aspecto (cordones con mayor cantidad de polvo suministrado) se encuentran pequeños poros en la zona cercana a la interface del material de recubrimiento con el sustrato, esto se evidencia sobre todo en los cordones obtenidos con menor energía aportada por el láser, son dos tipos de poros, los debidos al gas de protección atrapado (forma esférica) y otros de forma irregular en los espacios interdendríticos del material de recubrimiento, que pudiesen ser del tipo porosidad por contracción (*shrinkage porosity*). Estos pequeños defectos son difícilmente evitables en el proceso de plaqueado láser, los primeros porque se necesita un gran caudal de protección para evitar la oxidación de la aleación durante la deposición de los cordones, y los segundos porque forman parte de la naturaleza de las aleaciones MCrAlY utilizadas, posiblemente debido al aluminio presente en ellas, y de la rápida fusión del polvo, ambos defectos son proporcionales a la velocidad de enfriamiento, y han sido observados también en trabajos previos de recubrimientos MCrAlY obtenidos con plaqueado láser [Partes et al. 2008, Bezençon et al. 2003, Iwamoto et al. 1998, Vilar et al. 2011, Vilar et al. 2009].

La combinación de parámetros de procesado que permite obtener cordones con adecuada relación de aspecto (cerca a 3) y mínima dilución, son los obtenidos con alta cantidad de polvo aportado (25 mg/mm) y energías aportadas menores a 45 J/mm<sup>2</sup>, y si además consideramos trabajar con la mayor potencia láser del equipo disponible (2.2 kW) y la mayor velocidad de barrido (15 mm/s) con la finalidad de incrementar la eficiencia del proceso y minimizar la velocidad de enfriamiento, entonces la energía láser específica seleccionada como adecuada para el procesado de las superaleaciones MCrAlY sería de 36.67 J/mm<sup>2</sup>. Verificando los cordones obtenidos con esta combinación se tiene que presentan muy bajo nivel de porosidad, ausencia de grietas o defectos, adecuada unión metalúrgica y mínima dilución, por lo tanto estos serían los parámetros de procesado láser adecuados para las superaleaciones NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY, que se utilizaran en definitivo para obtener recubrimientos superficiales por solape de cordones. El resumen de los parámetros seleccionados y el rango esperado en la relación de aspecto y la dilución se recopilan en la tabla 6.1

**Tabla 6.1** Resumen de parámetros de procesado láser coaxial seleccionados

Variable	Valor
Velocidad (mm/s), $V$	15
Potencia (W), $P$	2200
Cantidad de polvo (mg/mm), $F$	25
Energía láser específica (J/mm <sup>2</sup> ), $E$	36.67
Relación de aspecto geométrica, $A_r$	2.75 – 4.71
Dilución (%), $\%_{DIL}$	0 – 11.92

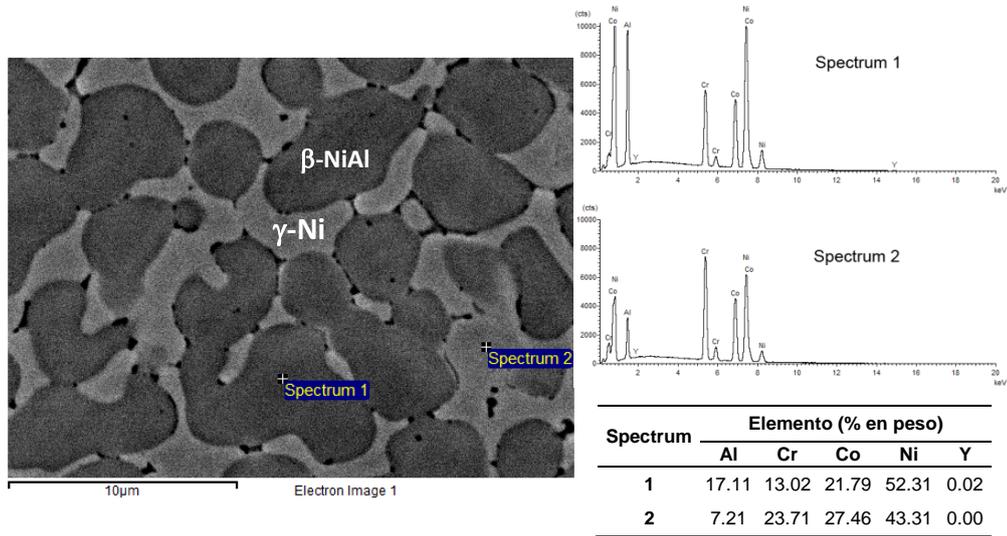
## **6.2. Análisis microestructural de los recubrimientos**

Las superaleaciones MCrAlY utilizadas en este trabajo para obtener los recubrimientos mediante láser coaxial sobre un acero inoxidable austenítico tienen una microestructura diferenciada entre ellas, así como una cinética de solidificación diferente, pese a ser procesadas con la misma ventana de parámetros láser e igual energía aportada para su fusión. Una diferencia en principio que afecta la microestructura obtenida es el elemento base de la aleación, además del contenido de aluminio específico en cada una, en estas superaleaciones base níquel y base cobalto el aluminio estabiliza la fase  $\beta$  la cual es una fase dura que solidifica en procesos de solidificación rápida de alta energía como el plaqueado láser coaxial en los espacios interdendríticos.

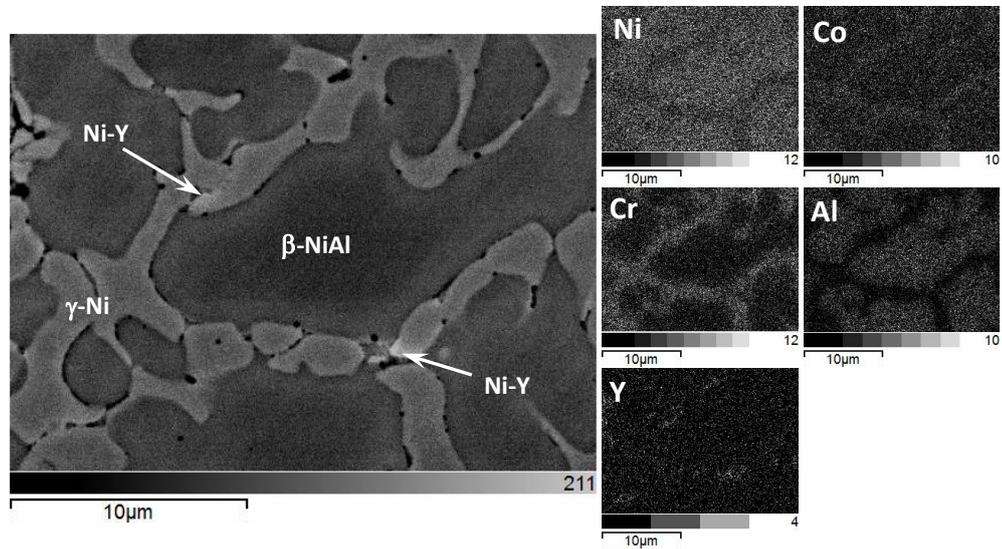
### **6.2.1. Recubrimiento NiCoCrAlY**

El recubrimiento NiCoCrAlY presenta una microestructura dendrítica celular  $\gamma/\beta$  con zonas ricas en itrio, la fase  $\gamma$  es la matriz de níquel (gris claro) denominada  $\gamma$ -Ni, los microanálisis por EDS revelan que esta fase es rica en níquel con elementos como el Cr y Co en solución sólida, mientras que la fase interdendrítica  $\beta$  (oscura) es rica en Ni y Al, pero con Co y Cr en solución sólida solución (figura 6.4). Zonas ricas en Ni-Y (color blanco claro) están presentes en algunos límites de grano  $\gamma/\gamma$  y  $\gamma/\beta$  como se observa en los mapas de composición química de la figura 6.5, las zonas ricas en itrio se encuentran distribuidas de forma aleatoria, pero siempre hacia los límites de granos o alrededor de porosidades. Esta identificación de las principales fases en el recubrimiento NiCoCrAlY ha sido verificada con la indexación de los patrones de difracción de rayos X tanto del polvo prealeado como del recubrimiento (figura 5.7) donde no se identifica la presencia del itrio debido a que se encuentran en poca proporción dentro del recubrimiento y no es detectado por esta técnica.

La dilución y mezcla de elementos químicos relevantes como el Fe, Co, Al e Y con el Ni-Cr desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato generan una variación gradual de composición que influye en la microestructura obtenida y en el endurecimiento observado en la intercara del recubrimiento, reflejado en la curva de comportamiento de la microdureza (figura 5.11). A mayor contenido de hierro en la solución sólida formada durante la solidificación en la zona próxima al sustrato, disminuye la dureza de la misma en la zona de dilución, mientras que a mayor contenido de Al se incrementa la dureza, ya que este elemento estabiliza la fase  $\beta$  la cual es más dura que la fase  $\gamma$  [Kim et al. 2009]. El mayor contenido de aluminio se ha encontrado en la fase  $\beta$ , mientras que el mayor contenido de itrio se ha encontrado en los límites  $\gamma/\gamma$  y  $\gamma/\beta$ , ambos en la zona cercana a la superficie del recubrimiento, contribuyendo con el incremento de dureza en la superficie del mismo, la cual duplica la dureza del sustrato.

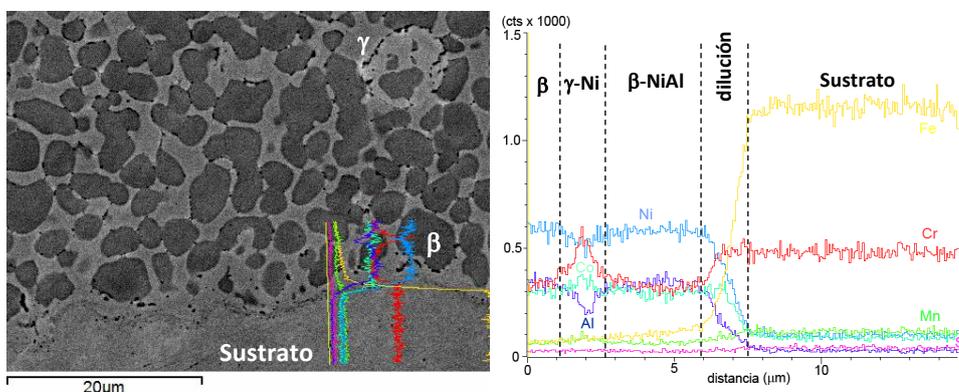


**Figura 6.4** Micrografía SEM (20 kV modo BSE 5000X) de la zona del recubrimiento NiCoCrAlY próxima a la interface, a la derecha espectros de composición química con la cuantificación de los elementos presentes en las dos fases principales



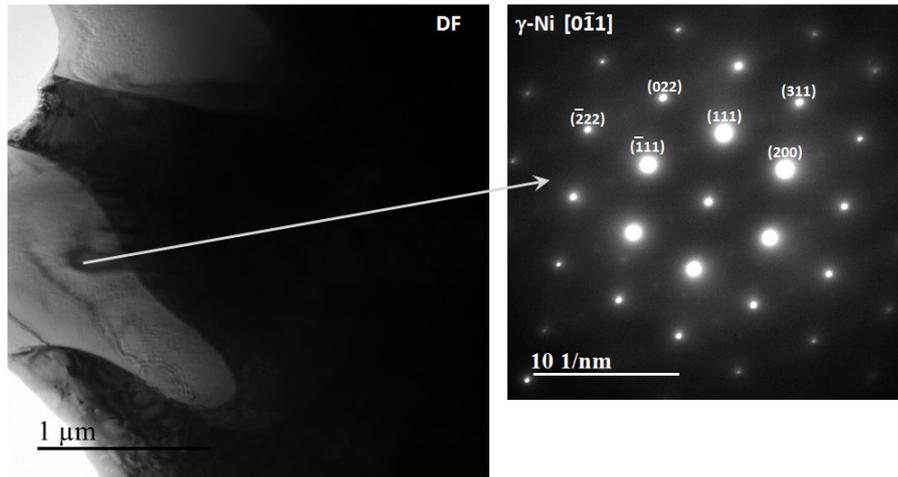
**Figura 6.5** Micrografía SEM (20 kV modo BSE 5000X) de la zona cercana a la superficie del recubrimiento NiCoCrAlY, a la derecha mapas de composición química de elementos de la aleación

La zona de dilución entre recubrimiento y sustrato muestra una microestructura de crecimiento dendrítico incipiente (figura 6.6), en la cual la dilución del hierro es considerable, el incremento en el contenido de Cr es bajo, debido a que el polvo prealeado y el sustrato contienen similar cantidad (17 y 20 % en peso respectivamente), la variación de los elementos en la zona de dilución se observa en el barrido de composición química realizado desde el recubrimiento hasta el sustrato, pasando por la zona de dilución (figura 6.6), en el cual se identifican claramente las dos fases principales de este recubrimiento, así como la pequeña zona de dilución con el sustrato. El sustrato muestra una microestructura austenítica típica del acero inoxidable AISI 304.

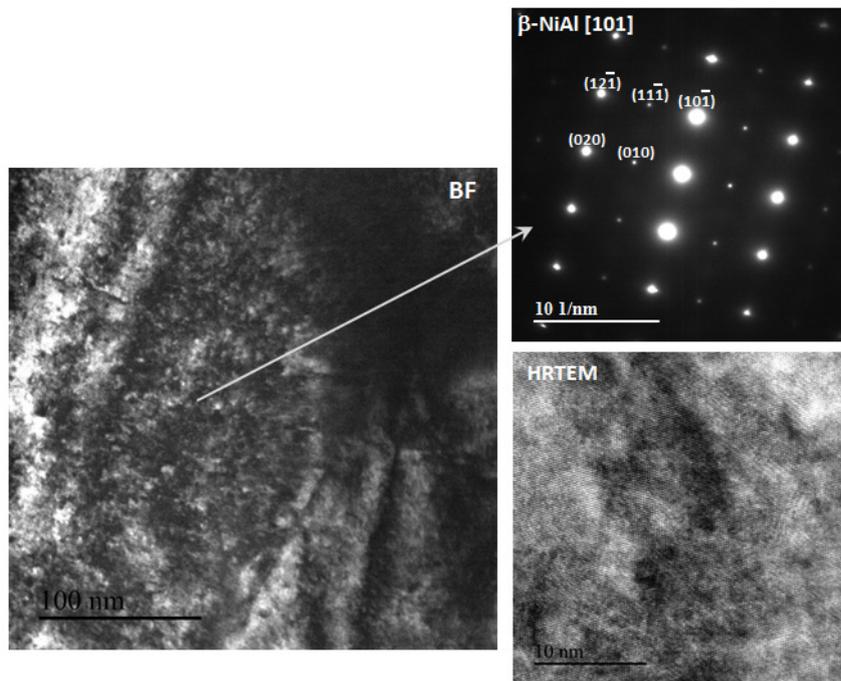


**Figura 6.6** Micrografía SEM (20 kV modo BSE 5000X) del recubrimiento NiCoCrAlY, dilución y sustrato, a la derecha barrido de composición química en línea indicada a la izquierda

Se ha logrado confirmar las dos principales fases que constituyen el recubrimiento láser NiCoCrAlY mediante la indexación de las mismas en los patrones de difracción de electrones obtenidos en microscopía electrónica de transmisión. En la figura 6.7 se muestra la imagen de campo oscuro (DF) del recubrimiento láser NiCoCrAlY, a la derecha el patrón de difracción del área seleccionada (SADP: *Selected Area Diffraction Pattern*) indexado para la fase gamma níquel (fcc) en el eje de zona [0-11]. De manera semejante en la figura 6.8 se muestra la imagen de campo claro (BF) correspondiente a una zona de la fase beta, a la derecha de la misma se muestra el SADP indexado de esta fase β-NiAl (bcc) en el eje de Zona [101], donde también se muestra la imagen de alta resolución de la estructura de esta fase, observándose diferentes direcciones en las columnas atómicas de la estructura cristalina.



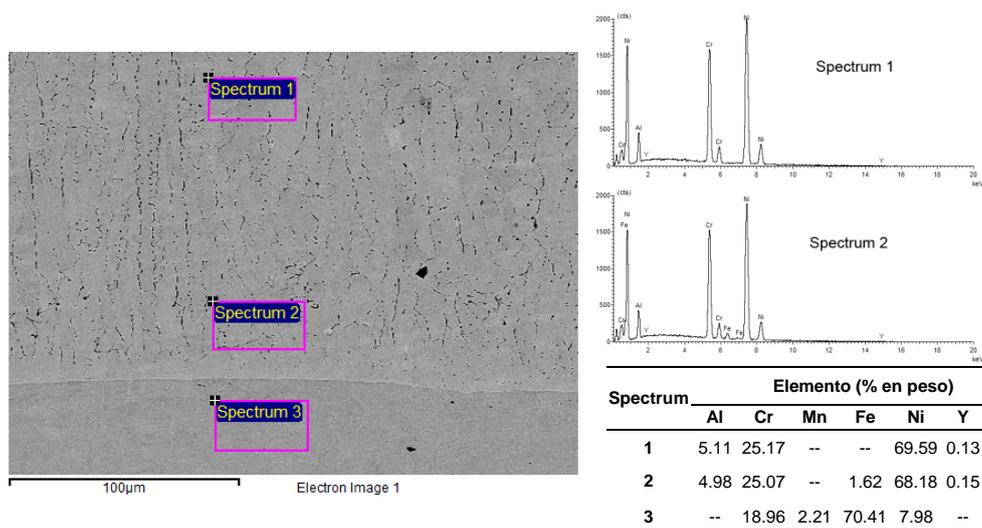
**Figura 6.7** Micrografía TEM (200 kV imagen DF) del recubrimiento NiCoCrAlY donde se indica el patrón de difracción (SADP) de la fase  $\gamma$ -Ni en el eje de zona [0-11]



**Figura 6.8** Micrografía TEM (200 kV imagen BF) del recubrimiento NiCoCrAlY donde se indica el patrón de difracción (SADP) correspondiente a la fase  $\beta$ -NiAl en el eje de zona [101] y un detalle de alta resolución de la estructura cristalina

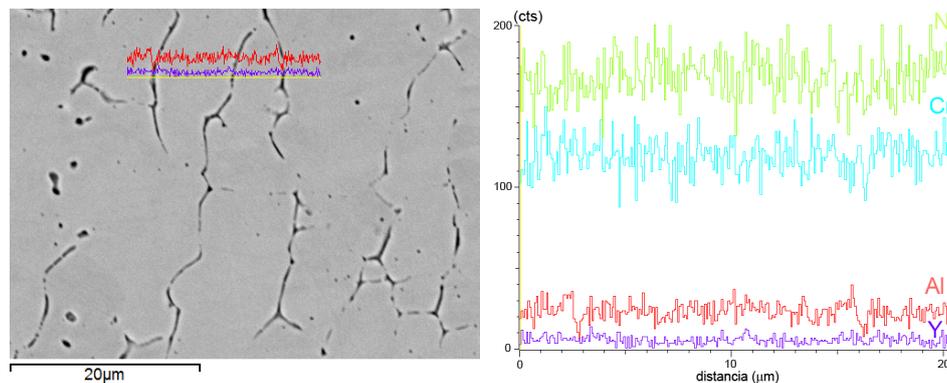
### 6.2.2. Recubrimiento NiCrAlY

El recubrimiento NiCrAlY debido a su bajo contenido de aluminio (alrededor de 6% en peso) presenta una microestructura dendrítica columnar  $\gamma$ , la fase  $\gamma$  es la matriz de níquel denominada  $\gamma$ -Ni, con solución sólida de Cr y Co, y en ella pueden encontrarse precipitados de muy pequeño tamaño de la fase  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) los cuales son apreciables solo a altos aumentos, aunque en procesos de solidificación rápida como el utilizado aquí es poco probable la precipitación de estado sólido de ésta fase. Se observan finas dendritas columnares con orientación vertical producto de la rápida solidificación de la aleación (figura 6.9), estas dendritas no presentan brazos secundarios o de orden superior bien desarrollado, por lo cual no se observan dendritas celulares, como se aprecia en el detalle de la figura 6.10. Esta microestructura es similar a la reportada por otros autores en recubrimientos NiCrAlY obtenidos por plaquedo láser [Partes et al. 2008, Bezençon et al. 2003, Vilar et al. 2011, Vilar et al. 2009]. Los microanálisis indican una homogeneidad en la composición química dentro del recubrimiento y en la zona cercana a la interface con el sustrato (figura 6.9), confirmando así la baja dilución (casi nula) con el material de sustrato estimada mediante cálculos geométricos en la etapa de selección de los parámetros de procesado láser. Se observa un ligero incremento en el contenido de aluminio hacia la superficie del recubrimiento, quizás debido a la ligera oxidación de la superficie durante el proceso de plaquedo láser que promueve la difusión del aluminio hacia la superficie.



**Figura 6.9** Micrografía SEM (20 kV modo BSE 5000X) del recubrimiento NiCrAlY, a la derecha espectros de composición química con la cuantificación de los elementos presentes en tres zonas

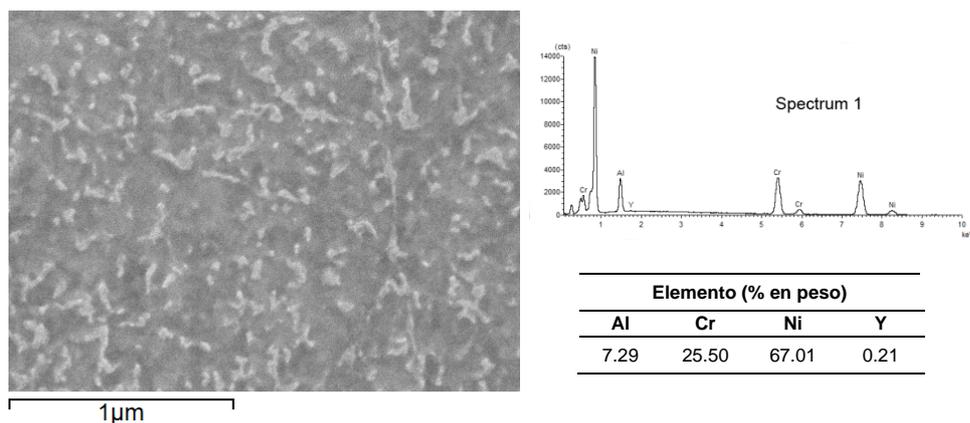
No se detecta una variación significativa de composición química en las dendritas (color oscuro), tal como se observa en el barrido lineal de composición mostrado en la figura 6.10, por lo que no se aprecia posible formación de fase  $\beta$  (rica en aluminio) luego de la solidificación, y la formación de las mismas obedece únicamente a la rápida solidificación que se produce en el plaquedo láser, formando la segregación dendrítica. Algunos autores han encontrado pequeñas inclusiones de óxidos como  $Y_2O_3$  y  $Al_5Y_3O_{12}$  en las regiones interdendríticas en recubrimientos NiCrAlY similares obtenidos por láser [Partes et al. 2008, Vilar et al. 2011, Vilar et al. 2009], sin embargo, no han sido detectados éstos óxidos en nuestro recubrimiento, quizás debido a los altos caudales de gases inertes combinados (Helio como gas coaxial y Argón como gas de protección) utilizados en este trabajo, se ha reducido notablemente la oxidación en el proceso de plaquedo láser.



**Figura 6.10** Micrografía SEM (20 kV modo BSE 5000X) de la zona central del recubrimiento NiCrAlY, a la derecha barrido de composición química en la línea indicada

Se ha observado mediante microscopía de alta resolución con FESEM a alto aumento (50000X) precipitados coherentes de pequeño tamaño (entre 25 y 200 nm de largo) de forma irregular y dispersos en la matriz  $\gamma$  (figura 6.11) en el recubrimiento NiCrAlY obtenido, con mayor cantidad hacia la superficie del recubrimiento, que de acuerdo a diversos autores corresponden con precipitados  $Ni_3Al$  (fase  $\gamma'$ ), la cual es coherente con la matriz ya que su parámetro de red es similar a la fase  $\gamma$  (tabla 2.4 de la sección 2.2.3), estos precipitados son el agente principal de endurecimiento en estas superaleaciones base níquel [Donachie et al. 2002, Davis 2000]. Si bien el proceso de plaquedo láser coaxial no permite la precipitación de estado sólido ordenada, por la alta velocidad de enfriamiento, si es posible que luego de la solidificación primaria de  $\gamma$  se produzca la precipitación de una pequeña proporción de  $\gamma'$  por el incremento de la fracción de aluminio remanente en esta aleación en particular, sobre todo hacia la superficie del

recubrimiento (mayor contenido de aluminio y menor dilución de elementos propios del sustrato).



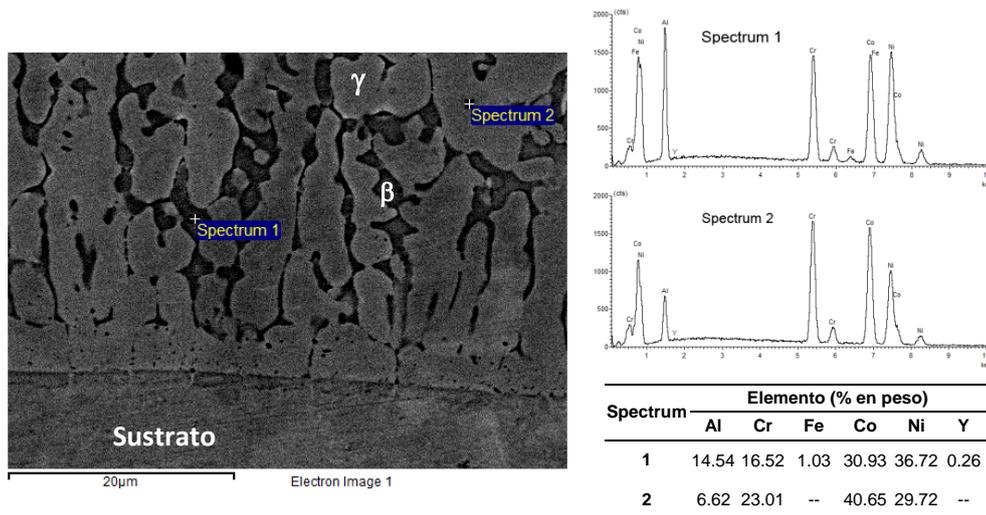
**Figura 6.11** Micrografía FESEM (10 kV modo SE 50000X) de la zona superior del recubrimiento NiCrAlY a alta magnificación, a la derecha el espectro de composición química general

### 6.2.3. Recubrimiento CoNiCrAlY

El recubrimiento CoNiCrAlY también presenta una microestructura dendrítica  $\gamma/\beta$ , como la observada en el recubrimiento NiCoCrAlY, pero de tipo columnar con frente de solidificación plana (figura 6.12), con algunas zonas ricas en itrio. En este caso, la fase interdendrítica (oscura) es más pequeña y estrecha debido al menor contenido de aluminio en esta aleación en comparación con la aleación NiCoCrAlY. Los microanálisis EDS también sugieren una solidificación hipoeutéctica (fase clara) de  $\gamma$ -Co(Ni,Cr) y la fase interdendrítica (color oscuro) de  $\beta$ -(Co,Ni)Al, como se evidencia en los espectros y cuantificación química mostrados en la figura 6.12. Esta microestructura  $\gamma/\beta$  del recubrimiento CoNiCrAlY ha sido confirmada con los análisis por DRX (figura 5.9 de la sección 5.3.3). Existe una diferencia apreciable en la morfología del crecimiento dendrítico en el recubrimiento, en la zona próxima al sustrato las dendritas son columnares (figura 6.12), mientras que hacia la superficie del recubrimiento son completamente celulares (figura 6.13), aunque se aprecia la dirección de crecimiento columnar también. La transición de dendritas columnares a dendritas celulares al final de la solidificación, la cual se ha observado también en diversas zonas en la parte central del recubrimiento, se debe a que la cantidad de material fundido por el láser es grande (generando un recubrimientos de más de 700 μm de altura), y se tendrá el tiempo y espacio suficiente para que la relación de gradiente de temperatura  $G$ , entre la velocidad de solidificación  $R$ , cambie desde la condición de solidificación cerca del crecimiento columnar a la condición de solidificación cerca de crecimiento equiaxial o celu-

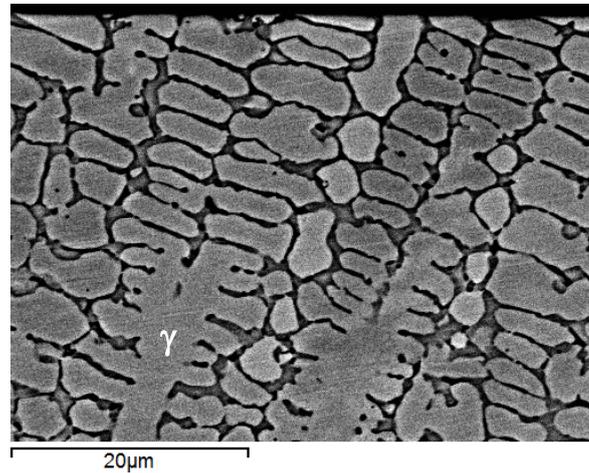
lar, por lo que la morfología de la solidificación tiende a cambiar en la intercara del recubrimiento. Desde la interfaz con el sustrato hasta la superficie del recubrimiento, la velocidad de solidificación se incrementa y, al mismo tiempo, el gradiente de temperatura disminuye gradualmente, como resultado, la relación  $G/R$  disminuye gradualmente y la tasa de sobre-enfriamiento constitucional se incrementa [Xie et al. 2007], cambiando la morfología de las dendritas, lo cual se ve favorecido a su vez por el ligero incremento en aluminio presente hacia la superficie de los recubrimientos.

La cantidad de fase interdendrítica  $\beta$  (rica en aluminio) en la zona celular cercana a la superficie del recubrimiento es ligeramente mayor que en la zona dendrítica columnar próxima a la interfaz con el sustrato, ello explica en parte porque se obtiene una mayor dureza (figura 5.13 de la sección 5.4.1) hacia la superficie del recubrimiento.

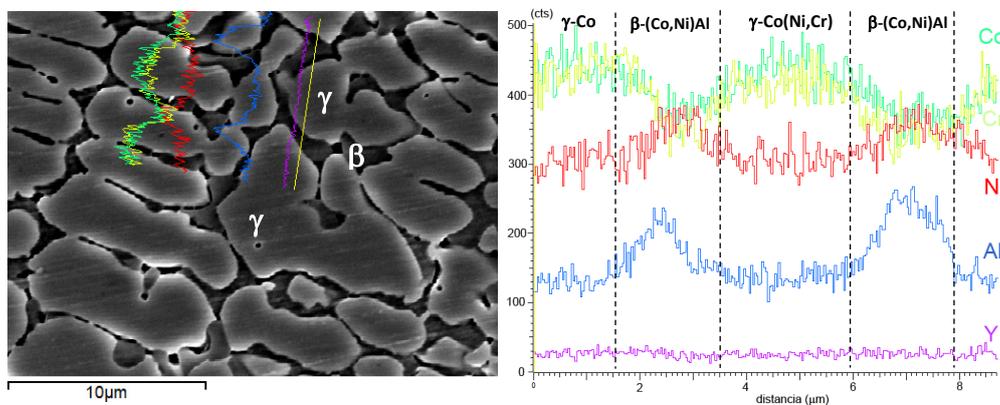


**Figura 6.12** Micrografía SEM (20 kV modo BSE 2500X) de la zona del recubrimiento CoNiCrAlY próxima a la interface con el sustrato, a la derecha espectros de composición química con la cuantificación de los elementos presentes en las dos fases principales

Igual que en el recubrimiento NiCoCrAlY, en este recubrimiento se han observado pequeñas zonas ricas en itrio en los bordes  $\gamma/\beta$  pero con una cantidad aparentemente menor que en el recubrimiento base níquel, aun cuando ambas aleaciones tienen similar contenido de itrio, lo cual confirma que en el proceso de plaqueado láser coaxial con las altas temperaturas alcanzadas y la energía focalizada en el polvo, se logra una distribución relativamente homogénea de las zonas ricas en itrio en los bordes de grano  $\gamma/\beta$ .



**Figura 6.13** Micrografía SEM (20 kV modo BSE 2500X) de la zona cercana a la superficie del recubrimiento CoNiCrAlY



**Figura 6.14** Micrografía SEM (20 kV modo SE 5000X) con detalle de las dendritas celulares en la zona cercana a la superficie del recubrimiento CoNiCrAlY, a la derecha barrido de composición química en la línea indicada a la izquierda

Si se compara la cantidad de fase  $\beta$  medida en diferentes zonas de los recubrimientos  $\gamma/\beta$  (NiCoCrAlY y CoNiCrAlY) mediante procesamiento de las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido, se obtiene que la cantidad de fase  $\beta$  en el recubrimiento NiCoCrAlY triplica a la cantidad encontrada en el recubrimiento CoNi-

CrAlY (figura 6.15), aun cuando el incremento del contenido del aluminio es sólo del 50% en el recubrimiento base níquel, esto ratifica que en el procesado láser de éstas aleaciones el aluminio estabiliza la fase  $\beta$  en los espacios interdendríticos al final de la solidificación.

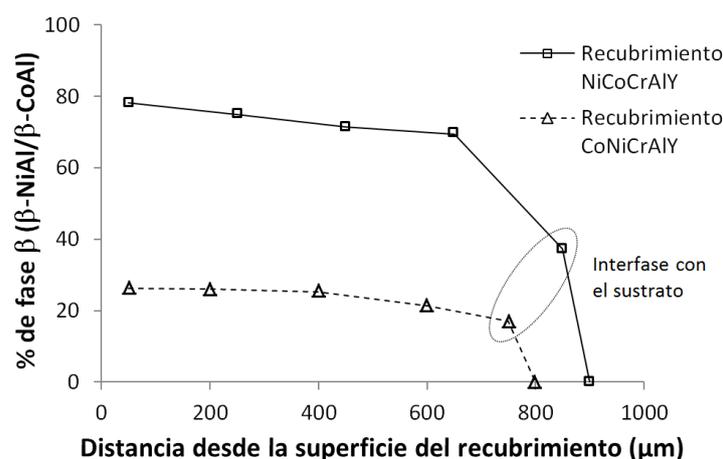


Figura 6.15 Evolución de la cantidad de fase  $\beta$  en recubrimientos láser con microestructura  $\gamma/\beta$  (NiCoCrAlY y CoNiCrAlY)

### 6.3. Influencia del procesado láser coaxial en las propiedades mecánicas de recubrimientos MCrAlY

La obtención de propiedades mecánicas adecuadas para la aplicación como recubrimiento de anclaje en sistemas de barrera térmica es uno de los principales objetivos de este trabajo, por ello se ha estudiado los parámetros de procesado láser para la obtención de recubrimientos adecuados. Existe una estrecha relación entre el procesado, la microestructura obtenida y las propiedades mecánicas finales en cada superaleación, por ello en este apartado se analiza cada una de las propiedades mecánicas que son de interés tecnológico y que permitirán comparar los recubrimientos láser con recubrimientos proyectados térmicamente mediante técnicas convencionales.

#### 6.3.1. Perfil de microdureza

En orden de dureza el recubrimiento NiCoCrAlY es el más duro (duplica la dureza del sustrato), seguido por el recubrimiento CoNiCrAlY, y por último el NiCrAlY, tal como se muestra en la gráfica de comportamiento de la figura 6.16. El comportamiento de la dureza desde la superficie hasta el sustrato es más estable en el recubrimiento NiCrAlY, debido a que su microestructura es uniforme, con dendritas muy finas en todo el recubrimiento y sin la presencia de una fase rica en aluminio, a diferencia de los

recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY en los cuales hay un incremento del tamaño de las interdendritas hacia la superficie, incluso con un cambio de dendrita columnar a dendrita celular en el caso del recubrimiento base cobalto. No es casualidad que el contenido de aluminio en cada aleación siga el mismo orden, es decir, la aleación NiCoCrAlY tiene mayor cantidad de aluminio (12.5 % en peso), seguido de la aleación CoNiCrAlY (8 %) y la que menos cantidad de aluminio tiene es la NiCrAlY (alrededor de 6 %), lo cual modifica la microestructura obtenida en el proceso de plaqu coastro de láser utilizado, esto sin considerar la influencia de los otros elementos que conforman la aleación, y por ende influye directamente en esta importante propiedad mecánica.

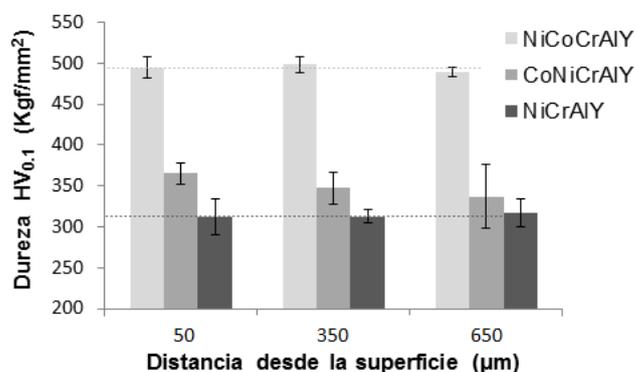


Figura 6.16 Comportamiento de la dureza en la superficie, centro y zona cercana a la interface para tres recubrimientos láser MCrAlY

Cuando se compara la dureza obtenida en los recubrimientos láser con la dureza reportada por otros autores en recubrimientos MCrAlY obtenidos por métodos convencionales de proyección térmica, tales como HVOF y plasma spray (tabla 6.2), se evidencia que la dureza obtenida es superior a la que se obtiene con el proceso plasma spray para todos los recubrimientos, y es superior a la obtenida también en procesos HVOF para el recubrimiento NiCoCrAlY, mientras que para los otros dos materiales (CoNiCrAlY y NiCrAlY) se obtienen durezas menores, aunque no es comparable la microestructura obtenida, ni la porosidad, defectos y óxidos presente entre los recubrimientos obtenidos por estas técnicas, si es posible aseverar que los recubrimientos obtenidos con la técnica de plaqu coastro de láser coaxial presentan unas propiedades mecánicas adecuadas, en este caso la dureza. El comportamiento de dureza obtenido está influenciado por el tipo de solidificación que se genera en el plaqu coastro de láser, en el cual se logra completa fusión del polvo prealeado y se reducen significativamente los niveles de porosidad y óxidos que se presentan con las técnicas de proyección térmica convencionales, además de que con los parámetros de procesado láser se ha logrado minimizar considerablemente el

efecto de dilución en los recubrimientos, el cual es una consecuencia común en los procesos de fusión con alta energía como el utilizado.

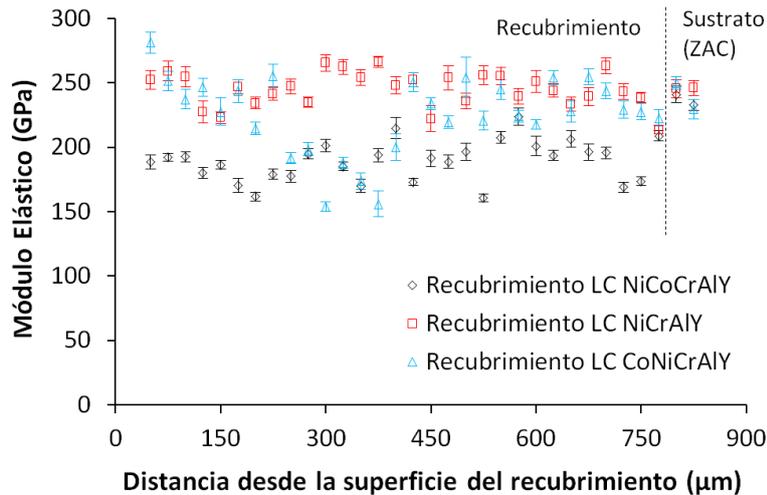
**Tabla 6.2** Tabla comparativa de valores de microdureza promedio en recubrimientos MCrAlY

Material del Recubrimiento	Proceso de fabricación	Microdureza (Kgf/mm <sup>2</sup> )	Escala	Referencia
NiCoCrAlY	Láser coaxial	492 ± 13	HV <sub>0.1</sub>	<i>Mediciones propias</i>
	HVOF	434 ± 64	HV <sub>0.1</sub>	[Mercier et al. 2011]
	Plasma spray	450 ± 45	HV <sub>0.1</sub>	[Brodin et al. 2004]
CoNiCrAlY	Láser coaxial	361 ± 15	HV <sub>0.1</sub>	<i>Mediciones propias</i>
	HVOF	410 ± 35	HV <sub>0.3</sub>	[Scrivani et al. 2003]
	Plasma spray	155 ± 18	HV <sub>0.3</sub>	[Higuera et al. 2006]
NiCrAlY	Láser coaxial	315 ± 13	HV <sub>0.1</sub>	<i>Mediciones propias</i>
	HVOF	440 ± 50	HV <sub>0.3</sub>	[Ajdelstajn et al. 2002]
	Plasma spray	268 ± 20	HV <sub>0.2</sub>	[Mayoral et al. 2008]

### 6.3.2. Módulo elástico y dureza medida por nanoindentación

Las propiedades mecánicas del rango elástico, en especial el módulo elástico en los recubrimientos de anclaje (*bond coat*) es importante, ya que en los sistemas de barrera térmica compuestos por varios recubrimientos (entre ellos el de anclaje al sustrato), éstos deben tener una rigidez relativamente homogénea pero con adecuada resistencia mecánica para evitar posible fallos entre las capas del recubrimiento y el sustrato en el sistema de barrera térmica. Aun cuando la técnica de nanoindentación no es la más idónea para medir las propiedades mecánicas del recubrimiento en términos globales, brinda una orientación al respecto, más adelante se evalúa las propiedades mecánicas en las fases que componen los recubrimientos, y allí es cuando toma importancia ésta técnica. Considerando en primer lugar el barrido longitudinal por nanoindentación, los valores promedio de módulo elástico (calculados desde la superficie hasta 100 µm antes de la zona de dilución) en los recubrimientos láser indican que el recubrimiento NiCrAlY es el que presenta el mayor módulo elástico (246.8 ± 12.1 GPa), mientras que el menor módulo elástico lo tiene el recubrimiento NiCoCrAlY (189.8 ± 14.83 GPa), entre ambos se encuentra el recubrimiento CoNiCrAlY con un módulo de 222.6 ± 31.2 GPa. La evolución del comportamiento del módulo elástico desde la superficie de los recubrimientos se puede observar en la figura 6.17. Si se comparan estos valores con el módulo elástico obtenido en el acero inoxidable AISI 304 (240.9 ± 7.3 GPa) se observa que los recubrimientos NiCrAlY y CoNiCrAlY son los más homogéneos con el comportamiento del sustrato en la zona elástica, por lo que se espera que en condicio-

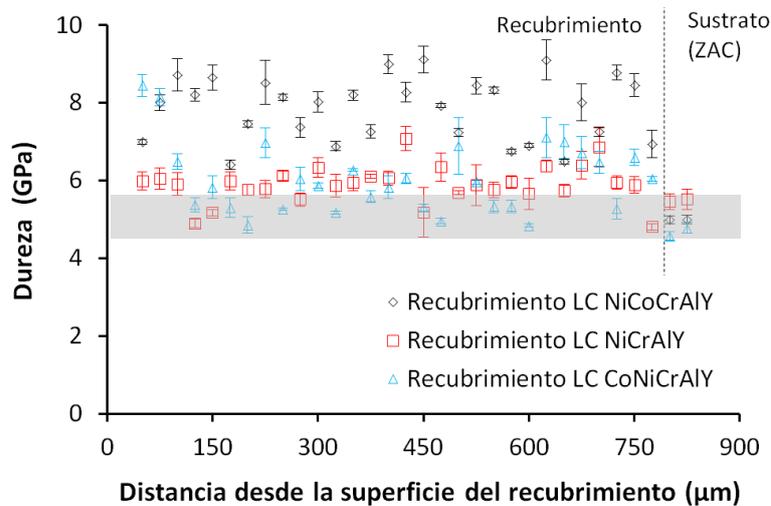
nes de servicio, dada la buena unión metalúrgica con el mismo que se ha observado en el análisis microestructural, se minimicen fallos como la delaminación o desprendimiento del recubrimiento en la zona de interface.



**Figura 6.17** Comportamiento del módulo elástico en función de la distancia a la superficie del recubrimiento

Las fluctuaciones en el comportamiento del módulo elástico en función de la distancia a la superficie del recubrimiento están asociadas a que presentan dos fases principales con distinto comportamiento mecánico, y distinta dureza, además del efecto *Marangoni* y los cambios de morfología y dirección en el crecimiento dendrítico debido a la solidificación rápida, como se ha observado en el análisis microestructural. El comportamiento de la dureza en la sección transversal del recubrimiento (figura 6.18) presenta similar dispersión que los valores medidos del módulo elástico. Cuando se analiza la dureza, medida en este caso con nanoindentación instrumentada, se observa que ésta tiene una tendencia inversa a la observada con el módulo elástico, es decir, el recubrimiento que presenta el mayor módulo elástico, registra la menor dureza, en este caso el recubrimiento NiCrAlY ( $5.94 \pm 0.80$  GPa), mientras que la mayor dureza se obtiene en el recubrimiento NiCoCrAlY ( $7.84 \pm 0.79$  GPa) el cual registró la menor rigidez elástica, el recubrimiento CoNiCrAlY presenta una dureza intermedia entre ambos ( $6.05 \pm 0.92$  GPa). Si se compara la dureza de los recubrimientos con la del sustrato, se observa que la matriz austenítica del acero inoxidable AISI 304 tiene una dureza mucho menor a la registrada en los recubrimientos ( $5.05 \pm 0.34$  GPa), lo cual era esperado, ya que el acero inoxidable austenítico es un material muy dúctil. La pequeña diferencia entre los valores medidos de módulo elástico y dureza en el sustrato en cada recubri-

miento se debe a la diferente afectación térmica alcanzada con cada superaleación, cada una de ellas presenta propiedades térmicas diferentes, aun cuando han sido procesados con la misma energía específica ( $36.67 \text{ J/mm}^2$ ). Estos resultados indican que el comportamiento ante el desgaste debe mejorar con la aplicación de recubrimientos laser MCrAlY sobre este acero inoxidable.

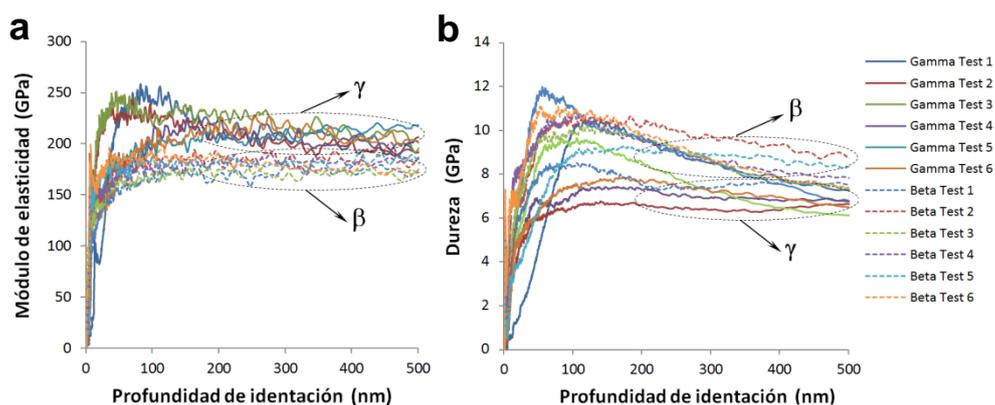


**Figura 6.18** Comportamiento del módulo elástico de los recubrimientos en función de la distancia a la superficie

Para estudiar la contribución de las principales fases presentes en los recubrimientos láser sobre el módulo elástico y la dureza, se completó el estudio de nanoindentación instrumentada con una matriz de indentaciones ( $2 \times 12$ ) en la zona central de cada recubrimiento, y se observaron las nanoindentaciones en microscopía con la finalidad de identificar en qué fase se realizó cada indentación, por supuesto se descartaron los ensayos realizados entre dos fases, en límites de grano, en porosidades o en grietas. Así es como se ha obtenido el comportamiento del módulo y dureza que se muestran en las figura 6.19, 6.20 y 6.21, en las cuales se representan las propiedades medidas para un rango de profundidad de indentación menor a  $500 \mu\text{m}$  con la finalidad de minimizar la posibilidad de indentar en una fase subyacente a la superficie observada. El módulo elástico de la fase  $\gamma$  es mayor que el de la fase  $\beta$ , de forma inversa la dureza medida en la fase  $\gamma$  es menor que la registrada en la fase  $\beta$  en los recubrimientos con microestructura  $\gamma/\beta$ , mientras que en el recubrimiento NiCrAlY que posee la microestructura  $\gamma/\gamma'$  no es posible detectar mediante la técnica de nanoindentación diferencias significativas entre las propiedades de ambas fases. En la figura 6.19a se muestra en detalle el comportamiento del módulo elástico en el recubrimiento NiCoCrAlY donde se observa la

clara diferencia entre las indentaciones realizadas en la fase  $\gamma$ -Ni y en la fase  $\beta$ -NiAl, ambas con un comportamiento estable en el rango de 100 a 500 nm de profundidad de indentación.

El módulo de elasticidad en la fase de  $\gamma$ -Ni es mayor que el de la fase  $\beta$ -NiAl, debido a los elementos en solución sólida en esta fase como el cobalto y cromo que tienen un módulo elástico más alto que los compuestos intermetálicos en la fase rica en aluminio. Mientras que la dureza de la fase  $\beta$ -NiAl es mayor que la fase de  $\gamma$ -Ni, de modo que con mayor porcentaje de fase  $\beta$  mayor dureza y se consigue una mayor resistencia mecánica. Este comportamiento concuerda con resultados de trabajos previos en aleaciones similares pero en condiciones de mayor equilibrio, tales como recubrimientos LVPS (*Low Vacuum Plasma Spray*), tratados térmicamente [Kim et al. 2009] o en aleaciones procesadas por pulvimetalurgia convencional y sinterizado [Pereira et al. 2015a], donde las fases son homogéneas y estables dentro del equilibrio termodinámico y no como se han obtenido en estos recubrimientos láser.

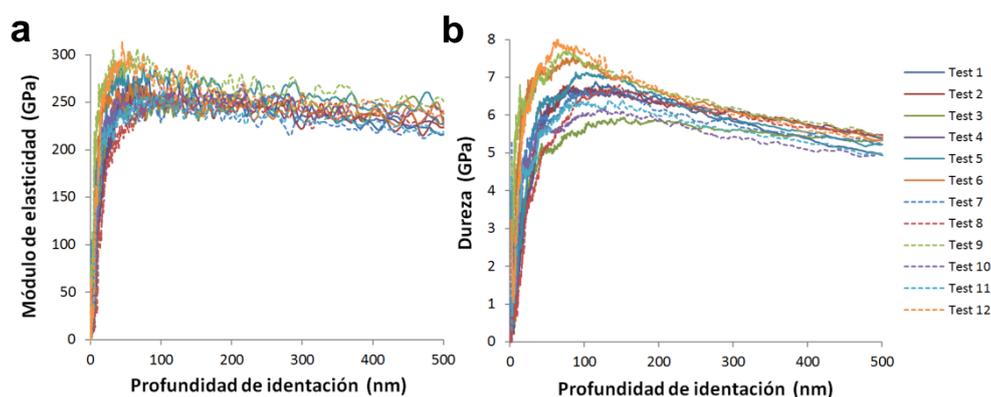


**Figura 6.19** Mediciones de nanoindentación en las principales fases del recubrimiento NiCoCrAlY  
**a)** módulo elástico en función profundidad de indentación y **b)** dureza

En la figura 6.19b se muestra el comportamiento de la dureza en las fases del recubrimiento NiCoCrAlY, en este caso aunque la dureza se mantiene relativamente estable en el rango de 100 a 500 nm, la dispersión de las mediciones para cada ensayo es mayor, esto quizás se debe a que en esta aleación las dendritas son un tanto irregulares en tamaño afectando así la medición, aunque ha sido posible determinar los valores promedio en el rango estable para ambas propiedades en cada fase.

En el caso del recubrimiento NiCrAlY el comportamiento de la medición del módulo elástico (figura 6.20a) es más estable y con menos dispersión, debido a que este recubrimiento posee una sola fase predominante  $\gamma$ -Ni con pequeños precipitados coherentes  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), por lo que se obtiene un valor único de módulo elástico para el recubrimien-

to y muy alto en comparación con los valores obtenidos para los otros dos recubrimientos. En el caso de la dureza se observa el mismo comportamiento estable (figura 6.20b) con baja dispersión, aunque se observa una ligera tendencia a disminuir la dureza a medida que se incrementa la profundidad de indentación, esto se debe a que al ser las cargas de ensayo mucho menores que en una medición de microdureza, y se tiene un tamaño de indentación reducido en función de la geometría del indentador, se activan nuevos mecanismos de deformación (tales como movimientos de dislocaciones, creación de grietas, etc.) aparte de la deformación elasto-plástica. Esto hace que el valor de dureza del material y en particular para este recubrimiento NiCrAlY disminuya al aumentar la carga en la indentación, este fenómeno se conoce como efecto de tamaño de indentación (ISE: *indentation size effects*), y también se ha observado esta tendencia ligeramente en las mediciones de dureza en la fase  $\gamma$  del recubrimiento NiCoCrAlY, lo cual confirma que es un comportamiento propio de este tipo de fase, debido quizás a su estructura fcc y a los elementos que la componen.

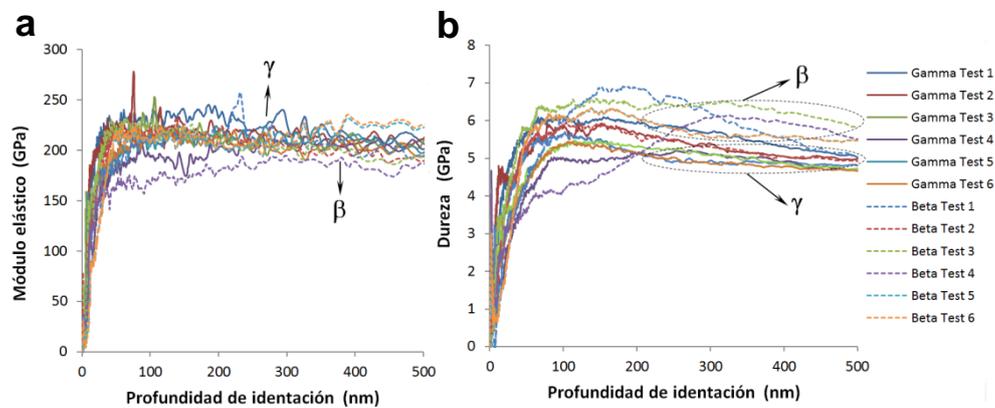


**Figura 6.20** Mediciones de nanoindentación en la zona central del recubrimiento NiCrAlY  
**a)** módulo elástico en función profundidad de indentación y **b)** dureza

En el caso de las mediciones realizadas en las principales fases del recubrimiento CoNiCrAlY se observa un comportamiento similar al recubrimiento NiCoCrAlY, es decir, la fase  $\beta$  rica en aluminio, cobalto y níquel tiene un menor módulo elástico que la fase  $\gamma$  rica en cobalto y níquel con solución sólida de cromo, tal como se observa en la figura 6.21a. También el comportamiento de la dureza es similar al recubrimiento NiCoCrAlY, la fase  $\gamma$  tiene menor dureza que la fase  $\beta$  (figura 6.21b), por lo que en el recubrimiento CoNiCrAlY se tendrá una relación directa también entre las propiedades mecánicas y la cantidad de fase  $\beta$  obtenida luego del proceso de plaqueado láser. Estos resultados concuerdan con trabajos previos donde se obtienen valores cercanos para el módulo elástico de la fase  $\gamma$  ( $231 \pm 11$  GPa y  $213 \pm 9$  GPa) y para la fase  $\beta$  ( $181 \pm 6$  GPa y  $182 \pm 5$  GPa) en recubrimientos en estado de entrega *HVOF* y plasma spray en

vacío (VPS) respectivamente [Saeidi et al. 2011], estos valores disminuyen con la temperatura de tratamiento térmico debido a cambios en la fracción volumétrica de la fase  $\beta$ , un engrosamiento de la microestructura y la reducción del nivel de porosidad [Saeidi et al. 2011].

En este recubrimiento CoNiCrAlY tal como se observó en el análisis microestructural se tiene una transición dendrítica de columnar a celular hacia la superficie del recubrimiento donde se incrementa la cantidad de fase  $\beta$  en las zonas interdendríticas incrementándose ligeramente la dureza, tal como se había observado en los perfiles de microdureza y dureza por nanoindentación desde la superficie hasta el sustrato (figuras 5.13 de la sección 5.4.1 y figura 6.18 de esta sección respectivamente).



**Figura 6.21** Mediciones de nanoindentación en las principales fases del recubrimiento CoNiCrAlY  
**a)** módulo elástico en función profundidad de indentación y **b)** dureza

En resumen las propiedades mecánicas medidas en nanoindentación permiten aseverar que los recubrimientos láser obtenidos presentan módulos elásticos y durezas similares a los reportados en procesos de proyección térmica convencional, pero con una microestructura propia de un proceso de fusión total y de rápida solidificación fuera del equilibrio, con un nivel de porosidad y defectos menor. Del estudio de nanoindentación en la zona central de los recubrimientos se ha obtenido valores calculados (promedio y desviación) del módulo elástico y dureza en cada fase (en la zona estable de nanoindentación de 100 – 500 nm) los cuales se recopilan en la tabla 6.3. Si se comparan los resultados obtenidos en las fases  $\gamma$  y  $\beta$  de los recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY, las cuales tienen similar cristalografía pero diferente composición química, se observa que los módulos elásticos en las fases  $\gamma$  son muy similares, ya que la matriz de cada recubrimiento es similar, pero los elementos en solución sólida Ni-Cr en mayor proporción en el recubrimiento NiCoCrAlY hacen que la dureza de esta fase sea mayor. Los valores obtenidos en la fase  $\beta$  son completamente diferentes entre los dos

recubrimientos como se mostró antes, y esto se debe a la diferencia entre el contenido de aluminio entre ambos recubrimientos, ya que el recubrimiento NiCoCrAlY tiene al menos un 50% más de aluminio que el recubrimiento CoNiCrAlY, y esto hace que se establezca más la fase  $\beta$  durante la solidificación, se incremente su fracción volumétrica y por ende se incremente significativamente la dureza en este recubrimiento, lo cual debe contribuir a mejorar la resistencia de este recubrimiento.

En el caso del recubrimiento NiCrAlY, la microestructura  $\gamma/\gamma'$  contribuye al aporte que pueda dar la matriz Ni-Cr ( $\gamma$ ) en el incremento del módulo elástico y el efecto endurecedor de los precipitados ( $\gamma'$ ) en el comportamiento de la dureza, lo cual mejora la resistencia de este recubrimiento.

**Tabla 6.3** Tabla resumen de los resultados de la nanoindentación en las fases que componen los recubrimientos láser MCrAlY

Recubrimiento	Fase	Módulo Elástico (GPa)	Dureza (GPa)
NiCoCrAlY	$\gamma$ -Ni	215.44 $\pm$ 9.74	7.58 $\pm$ 0.71
	$\beta$ -NiAl	178.66 $\pm$ 6.76	9.77 $\pm$ 0.41
NiCrAlY	$\gamma/\gamma'$	252.44 $\pm$ 12.06	6.40 $\pm$ 0.42
CoNiCrAlY	$\gamma$ -Co(Ni,Cr)	214.68 $\pm$ 10.94	5.38 $\pm$ 0.33
	$\beta$ -(Co,Ni)Al	206.94 $\pm$ 12.98	6.01 $\pm$ 0.53

La relación entre la dureza y el módulo elástico de las principales fases en los recubrimientos define el comportamiento mecánico del recubrimiento como tal, en el mapa que relaciona la dureza con el módulo elástico de cada fase que se muestra en la figura 6.22 se puede observar claramente la diferencia entre las propiedades mecánicas de los recubrimientos láser MCrAlY obtenidas con los ensayos de nanoindentación, en ella se observa que las propiedades mecánicas del recubrimiento láser NiCoCrAlY estarán influenciadas por la alta dureza y bajo módulo que presenta la fase  $\beta$ -NiAl, la gran diferencia entre las propiedades de las fases  $\gamma/\beta$  en este recubrimiento puede influenciar también los mecanismos de fallo en ensayos destructivos. En el recubrimiento láser CoNiCrAlY se observa que la diferencia entre las propiedades mecánicas de las fases que lo constituyen es mucho menor, debido a que la fase  $\beta$ -(Co,Ni)Al tiene menor contenido de aluminio que la fase  $\beta$ -NiAl, y a su vez las durezas correspondientes a cada fase son mucho más bajas, lo que indica que este recubrimiento tendrá una mayor ductilidad que el recubrimiento base níquel y que su comportamiento a desgaste será muy diferente. Por último se observa también en el mapa de la figura 6.22 el efecto de ligero endurecimiento y de incremento notable de la rigidez elástica que brindan los precipitados  $\gamma'$  observados en la microestructura del recubrimiento NiCrAlY. La fase

$\gamma/\gamma'$  que constituye a este recubrimiento presenta un balance entre alto módulo elástico y dureza intermedia entre todos los recubrimientos láser MCrAlY desarrollados en este trabajo.

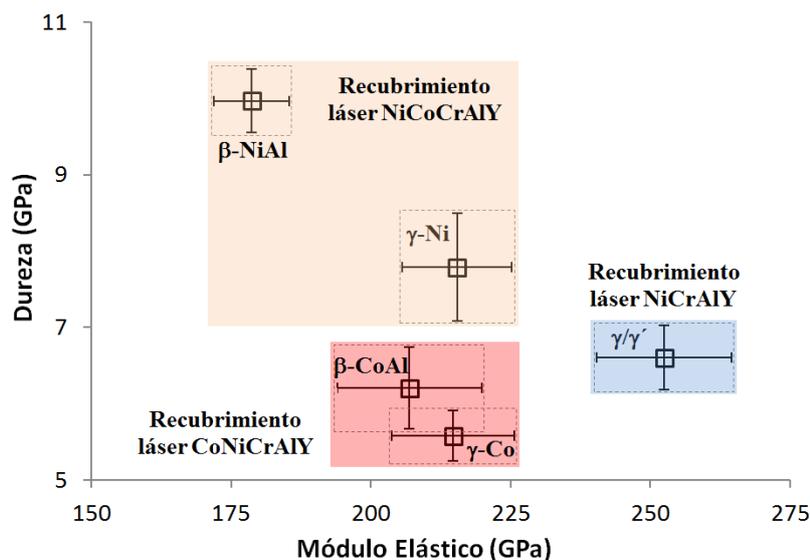


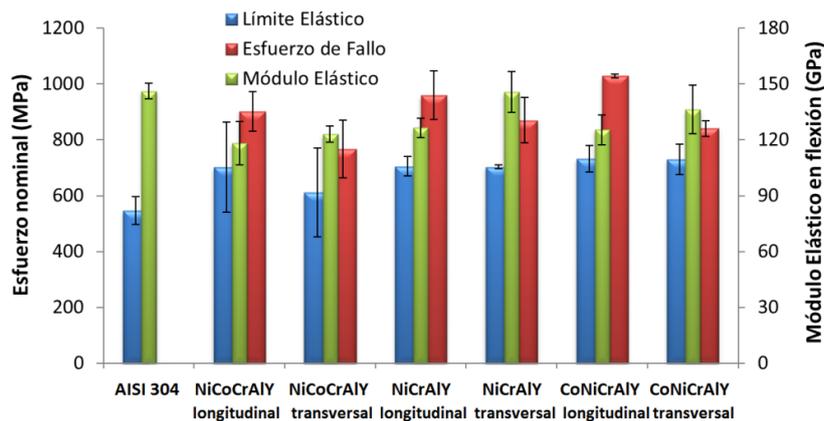
Figura 6.22 Mapa de propiedades mecánicas (dureza/módulo elástico) obtenidas por nanoindentación en las principales fases de los recubrimientos láser MCrAlY

### 6.3.3. Influencia del procesado láser y la orientación del plaqueado en la resistencia a flexión de recubrimientos MCrAlY

Una de las formas más sencillas de evaluar la resistencia mecánica en el conjunto recubrimiento-sustrato es el ensayo de flexión a tres puntos. De ellos se ha obtenido las propiedades elásticas en flexión y se ha calculado la resistencia máxima y la ductilidad del recubrimiento hasta alcanzar el fallo catastrófico, la zona de falla se ha analizado también mediante microscopía electrónica de barrido con la finalidad de estudiar el mecanismo de fallo en el recubrimiento así como en la interface recubrimiento-sustrato. Como era de esperarse el sustrato de acero inoxidable austenítico AISI 304 presenta una elevada ductilidad en los ensayos de flexión a tres puntos realizados sin recubrimiento, al punto de que no se generaran grietas de ningún tipo en la superficie de máximo esfuerzo a tracción, la curva de comportamiento esfuerzo vs deformación es muy lineal, tanto en la zona elástica, como en la zona plástica (figura 5.17 de la sección 5.4.3), lo cual denota un endurecimiento por deformación gradual en el acero luego de la zona de fluencia.

Todos los recubrimientos láser obtenidos fallaron en la zona plástica, lo cual es un resultado positivo ya que se garantiza que tendrán un comportamiento mecánico en servicio satisfactorio (los componentes mecánicos se diseñan comúnmente para trabajar en el rango elástico). El límite elástico en flexión de los recubrimientos es superior al del sustrato, tal como se observa en la figura 6.23, y de todos los recubrimientos los mayores valores de módulo elástico a flexión se registraron en el recubrimiento NiCrAlY (tabla 5.15 de la sección 5.4.3), seguido del recubrimiento CoNiCrAlY, y los menores valores del módulo elástico se obtienen para el recubrimiento NiCoCrAlY, lo cual concuerda con la tendencia observada en las mediciones de nanoindentación realizadas en los recubrimientos (figuras 6.17 y 6.22 de la sección anterior). Si bien no son comparables los módulos elásticos obtenidos en ambos ensayos (diferentes métodos), ambos son parámetros representativos del comportamiento elástico de los recubrimientos, y el análisis de la influencia de las fases presentes y composición química puede ser extrapolable a lo observado ahora en flexión.

Cuando se analiza la influencia de la orientación de los cordones del plaqueado láser coaxial sobre el comportamiento de las propiedades obtenidas en flexión, se tiene que hay una marcada anisotropía en el recubrimiento NiCoCrAlY, siendo este recubrimiento precisamente el de mayor dureza, de acuerdo a las mediciones de microdureza y de nanoindentación, aunque se mantiene constante el módulo elástico en ambas orientaciones, se observa una reducción significativa del límite elástico (12.8 % o 90 MPa) y de resistencia hasta el fallo del recubrimiento (15.07 % o 136 MPa) en la orientación transversal. Lo cual indica que cuando los cordones en el procesado láser se disponen en sentido transversal (mayor cantidad de cordones solapados y mayor intercara entre cordones) se reduce la ductilidad y se reduce la resistencia del conjunto recubrimiento/sustrato en la zona plástica, hasta alcanzar el fallo del recubrimiento detectada por el deflectómetro de contacto en la superficie exterior del recubrimiento.

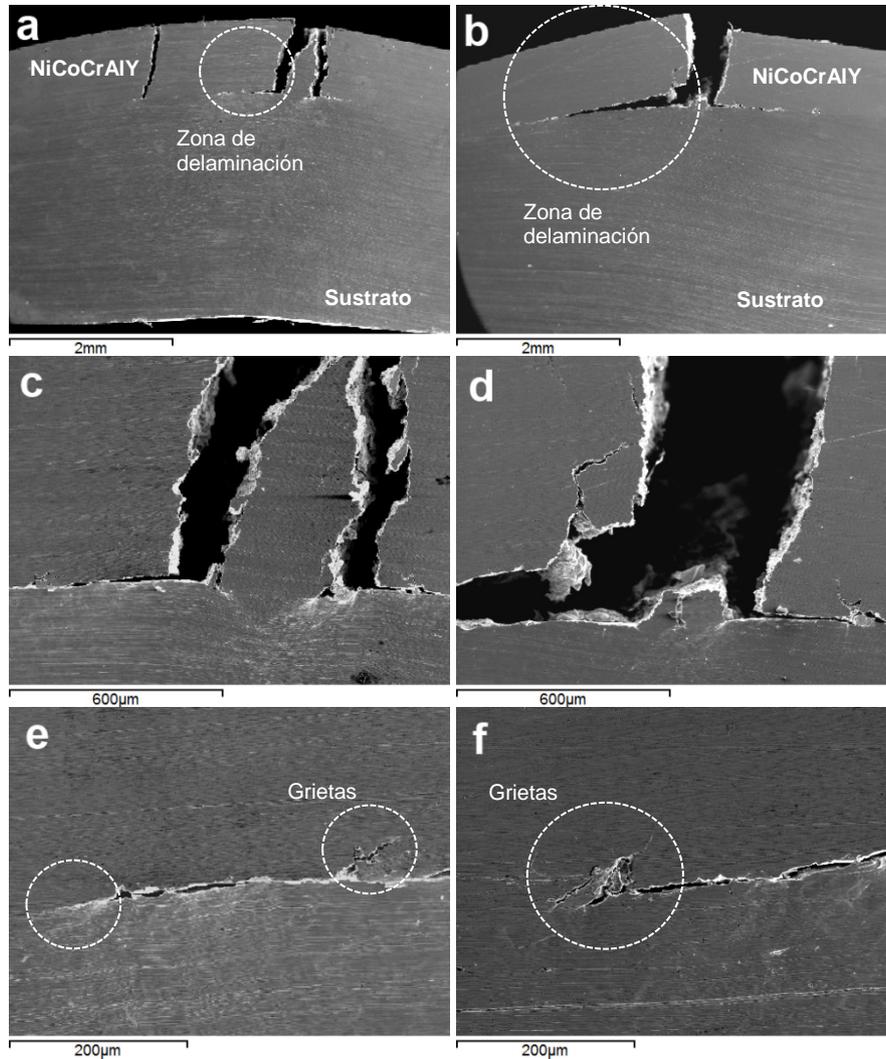


**Figura 6.23** Evolución de las propiedades mecánicas en flexión de los recubrimientos en función de la orientación y su comparación con las obtenidas en el sustrato

Para analizar el mecanismo de fallo del recubrimiento en ambas orientaciones podemos observar y comparar las imágenes de microscopía electrónica de barrido en la cara lateral de las muestras ensayadas a flexión (figura 6.24), donde se evidencia en este caso para los recubrimientos láser NiCoCrAlY, que ambas orientaciones (longitudinal y transversal) presentan un mecanismo de fallo por delaminación localizada, en el caso de la muestra longitudinal se observa que el recubrimiento se deformó plásticamente antes de la falla, y que se tiene una zona de delaminación más pequeña (figura 6.24a) que la observada en la muestra transversal (figura 6.24b), en la cual no se evidencia una deformación plástica del recubrimiento (comportamiento elástico frágil), lo que denota una mayor fragilidad del recubrimiento en esta condición, no se observan grietas internas en la sección transversal de ambos recubrimientos, aunque al final de la zona de delaminación en la interface con el sustrato se generan pequeñas grietas (figuras 6.24e y 6.24f).

La zona de fallo del recubrimiento NiCoCrAlY en orientación longitudinal tiene una mayor densidad de grietas que la observada en la condición transversal, donde el fallo ha sido catastrófico debido a una grieta vertical. La fragilidad está asociada a la alta dureza del recubrimiento medida anteriormente por microdureza y nanoindentación, mientras que el fallo por delaminación se debe a la diferencia notable en el módulo elástico entre ambos materiales, así como a la gran ductilidad del sustrato y la fragilidad que presenta el recubrimiento NiCoCrAlY, partiendo de que se logró una adecuada unión metalúrgica entre ambos materiales y baja dilución de los elementos propios del sustrato, tal como se constató en el análisis microestructural y en los análisis de composición química en los recubrimientos.

La forma en la que falló internamente el recubrimiento, puede estar estrechamente asociada a la microestructura dendrítica del recubrimiento, ya que la gran diferencia entre módulo elástico y dureza que presentan las fases  $\gamma$  y  $\beta$  que constituyen su microestructura pueden favorecer la fractura intergranular en la zona dendrítica, aunque no se estudió detalladamente este aspecto en las superficies de fallo, ya que el ensayo se detuvo a una deformación total del 6%.



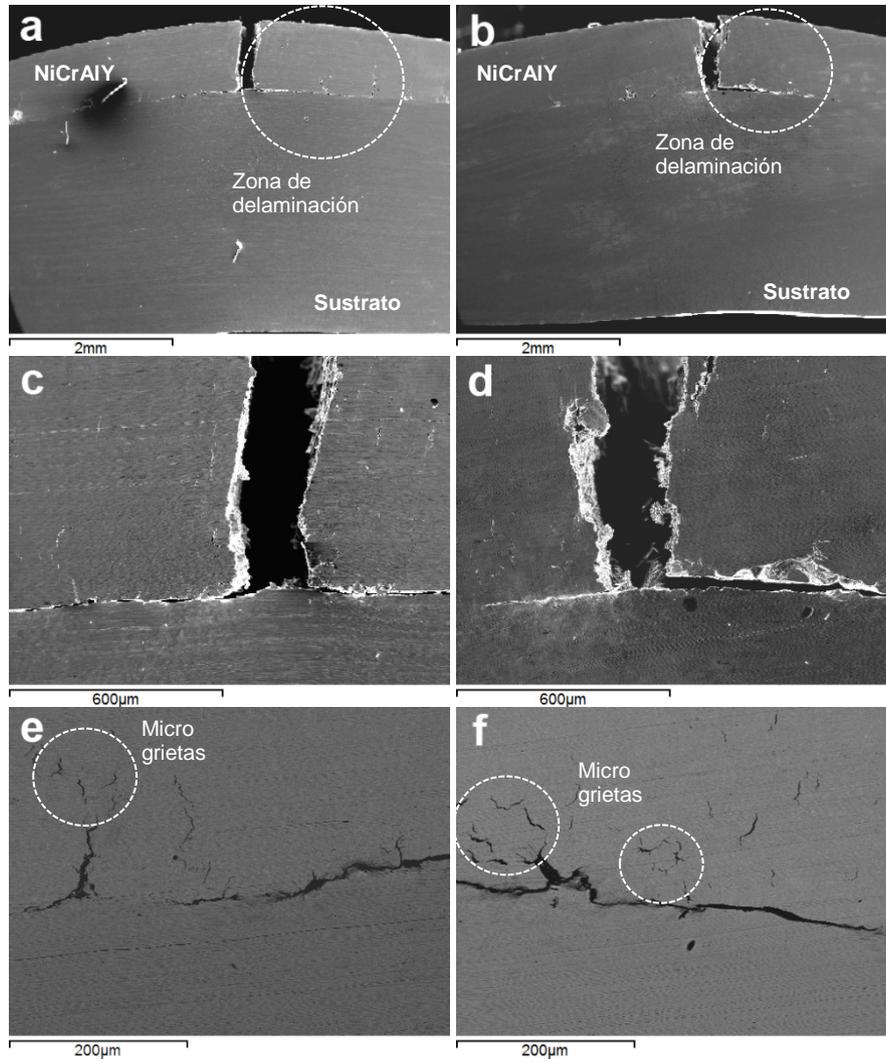
**Figura 6.24** Micrografías SEM (20 kV modo SE) del recubrimiento NiCoCrAlY luego del ensayo de flexión: **a)** muestra longitudinal **b)** muestra transversal **c)** interface recubrimiento/sustrato en muestra longitudinal **d)** interface recubrimiento/sustrato en muestra transversal **e)** grietas en muestra longitudinal y **f)** grietas en muestra transversal

En el caso del recubrimiento NiCrAlY no se tiene anisotropía en el límite elástico, lo que evidencia una correspondencia entre el comportamiento elástico de ambas orientaciones, lo que si se observa es un incremento en las propiedades del recubrimiento en la orientación transversal, aumentando su módulo elástico en 15.2% o 19.2 GPa, mientras

que se reduce la resistencia para el fallo del recubrimiento en un 9.3% o 89.5 MPa. Esta variación de las propiedades a flexión indica que en la orientación transversal el recubrimiento se ha deformado más antes de alcanzar el fallo, alcanzado una mayor resistencia, por lo que su ductilidad es ligeramente mayor. Ambas orientaciones presentan un tipo de falla similar, con una grieta central vertical (figuras 6.25a y 6.25b) que se propaga desde la superficie de mayor esfuerzo, también se observa ligera delaminación en la interface recubrimiento/sustrato, mientras que la extensión de la zona de delaminación es mayor en la orientación longitudinal y por ello se alcanza una resistencia menor del recubrimiento en esta orientación.

La delaminación localizada alrededor de la zona de fallo en el recubrimiento NiCrAlY es mínima y se observaron micro grietas internas en ambas orientaciones evaluadas del recubrimiento (figuras 6.25e y 6.25f) que no se observaron en el recubrimiento NiCoCrAlY, debido a que la resistencia alcanzada para el fallo es mayor, y se incrementan las tensiones internas en el recubrimiento provocando nucleación interna de grietas que origina fallas localizadas, el fallo catastrófico se ha producido probablemente por la nucleación de una grieta desde la interface recubrimiento/sustrato de acuerdo a las pequeñas grietas observadas hacia la zona central del eje de doblez que parten de la interface, lo que indica que el comportamiento elástico plástico mostrado en el recubrimiento NiCrAlY puede ser beneficioso en comparación con el comportamiento elástico frágil observado en el recubrimiento NiCoCrAlY. Se debe acotar que la evaluación que se ha realizado de los recubrimientos es en su “estado de entrega” y que este comportamiento puede mejorar con la aplicación de tratamientos térmicos de recocido, o sencillamente por la exposición a altas temperaturas en condiciones de servicio.

Al comparar estos resultados obtenidos con recubrimientos de anclaje NiCrAlY para uso en barreras térmicas se observa que la delaminación luego del ensayo de flexión es menor, debido a una mejor unión metalúrgica con el sustrato, sobre todo si se compara con recubrimientos de anclaje NiCrAlY obtenidos por métodos no convencionales como el recubrimiento iónico por arco eléctrico, donde se generan altas densidades de grietas con delaminación en estado de entrega y aún con la aplicación de tratamientos térmicos posteriores [Li et al. 2009].



**Figura 6.25** Micrografías SEM (20 kV modo SE) del recubrimiento NiCrAlY luego del ensayo de flexión: **a)** muestra longitudinal **b)** muestra transversal **c)** interface recubrimiento/sustrato en muestra longitudinal **d)** interface recubrimiento/sustrato en muestra transversal **e)** grietas en muestra longitudinal (modo BSE) y **f)** grietas en muestra transversal (modo BSE)

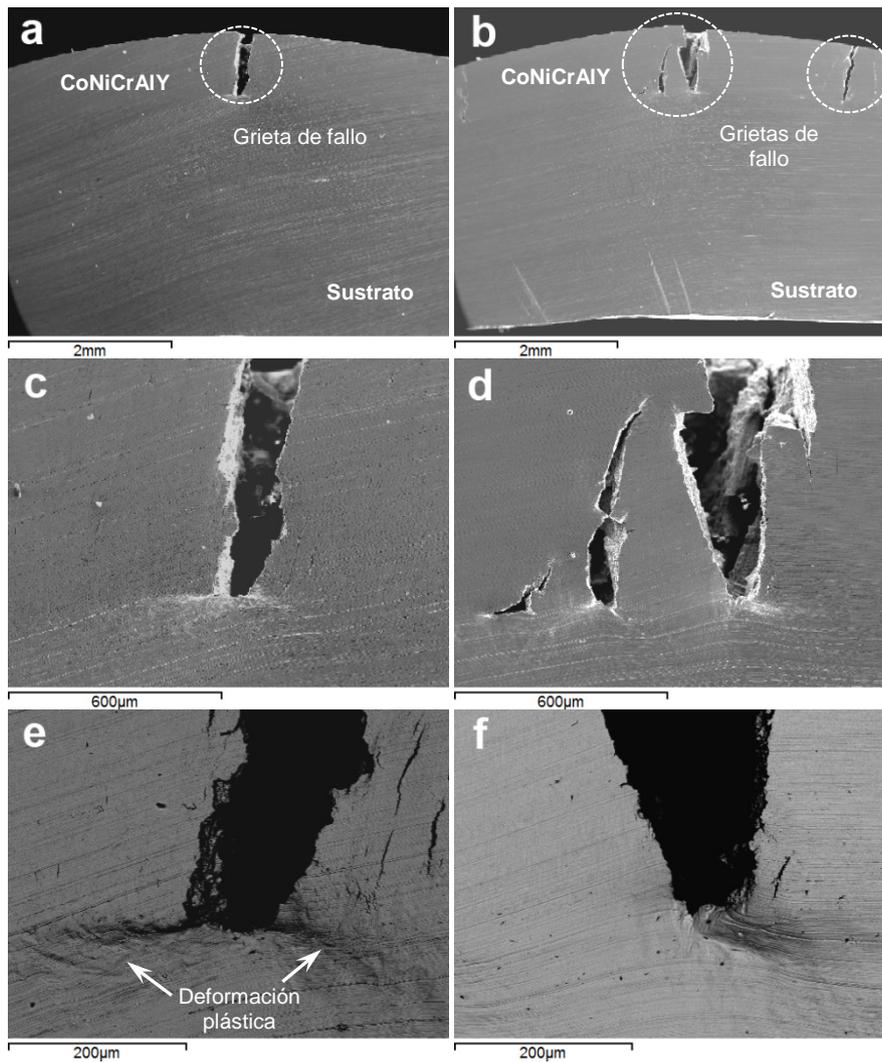
El recubrimiento CoNiCrAlY no presenta delaminación alguna, y el fallo se debe a una grieta vertical en la zona de mayor tensión, en el caso de la muestra con orientación longitudinal se genera una única grieta (figura 6.26a), mientras que en la muestra con orientación transversal se observan al menos cuatro grietas (figura 6.26b). Se tiene una tendencia similar a las propiedades evaluadas en flexión del recubrimiento NiCrAlY, donde no hay variación del límite elástico y éste a su vez es muy superior al del sustrato (buena correspondencia de los recubrimientos en la zona elástica), se reduce significativamente la resistencia hasta el fallo del recubrimiento en orientación transversal en un 18.3% o 188.76 MPa, con un incremento del módulo elástico en 8.6% o 10.8 GPa.

El recubrimiento CoNiCrAlY en la condición longitudinal presenta la mayor resistencia de todos los recubrimientos evaluados, debido a la excelente unión metalúrgica con el sustrato que se evidencia en la ausencia de delaminación en la zona de interface (figura 6.26c) y a la alta ductilidad que presenta este recubrimiento. Aunque en la condición transversal se tiene también una excelente unión metalúrgica, se generan múltiples grietas (figura 6.26d), algunas de ellas que no llegan a la superficie externa del recubrimiento, visualizándose grietas separadas entre sí pero que parten desde la interface recubrimiento/recubrimiento (figura 6.26d). Este comportamiento de fallo es mucho mejor a la delaminación y múltiples grietas observados en recubrimientos CoNiCrAlY sobre Ti6Al4V obtenidos por HVOF y sometidos a ensayos de flexión a tres puntos [Al-Anazi et al. 2006], y está asociado a la baja dureza de la matriz  $\gamma$ -(Co,Ni)Cr de su microestructura, que le brinda una alta ductilidad.

En las micrografías a alto aumento de la zona de fallo se puede observar cómo tanto el recubrimiento como el sustrato se han deformado plásticamente de forma similar hasta alcanzar el fallo del recubrimiento (figuras 6.26e y 6.26f), por lo que se puede aseverar que el mecanismo de fallo es exclusivamente por nucleación de grietas en el recubrimiento, alrededor de la grieta principal se pueden observar micro grietas paralelas a ésta y que sugieren la nucleación de grietas desde la interface en las zonas de la intercara entre los cordones solapados, ya que allí es donde se encuentran cambios en la orientación de la solidificación y se acumulan defectos que propician la nucleación.

Si se comparan los resultados obtenidos en el recubrimiento CoNiCrAlY con los reportados en recubrimientos de anclaje similares obtenidos por plasma spray [Kim et al. 1999, Waki et al. 2008], se observa que las resistencias alcanzadas en flexión en los recubrimientos láser duplican los valores medidos en un ensayo de flexión de tres puntos tanto para el límite elástico como para la resistencia máxima hasta el fallo del recubrimiento. El comportamiento a flexión cambia con la orientación de los cordones en todos los recubrimientos MCrAlY evaluados, por lo que puede aseverarse que existe anisotropía en las propiedades mecánicas obtenidas de este ensayo en función de la orientación de los cordones solapados. Como factor común se tiene que en los cordones dispuestos con orientación transversal existe una mayor cantidad de intercara de cordones, lo cual incrementa no solo los defectos asociados a ellas, sino que se incrementa la posibilidad de fallo por fractura intergranular en la zonas dendríticas donde

existe un cambio en la dirección de solidificación y en la composición química de las fases, además de una menor homogeneidad en la unión metalúrgica de cada uno de los cordones (15 en total) con el sustrato, ya que cada pasada tiene una acumulación de calor aparte del calor generado por la energía aportada por el láser.



**Figura 6.26** Micrografías SEM (20 kV modo SE) del recubrimiento CoNiCrAlY luego del ensayo de flexión: **a)** muestra longitudinal **b)** muestra transversal **c)** interface recubrimiento/sustrato en muestra longitudinal **d)** interface recubrimiento/sustrato en muestra transversal **e)** detalle zona de fallo en muestra longitudinal (modo BSE) y **f)** detalle zona de fallo en muestra transversal (modo BSE)

## 6.4. Comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos MCrAlY

Es primordial que los recubrimientos tengan un buen comportamiento a alta temperatura, las superaleaciones MCrAlY usadas en este trabajo son comúnmente empleadas en los sistemas de barrera térmica porque son resistentes a la corrosión y oxidación a elevadas temperaturas, y por ello se han usado particularmente en el sector aeronáutico y de energía [Schulz *et al.* 2003, Pomeroy 2005, Schilke *et al.* 1991], sin embargo, se presentan fallos originados en su gran mayoría por imperfecciones entre las capas del sistema, falta de adherencia, porosidad y grietas, atribuidas al proceso de fabricación de los recubrimientos [Schulz *et al.* 2003, Wright *et al.* 1999, Kim *et al.* 2009, Xu *et al.* 2004]. En este sentido, en esta sección se abordará el análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación isotérmica y de fricción y desgaste a alta temperatura con una visión enfocada hacia la influencia del procesado láser sobre el comportamiento de los recubrimientos, aunque también se compararan los resultados obtenidos con estudios previos de recubrimientos MCrAlY obtenidos por proyección térmica y otros.

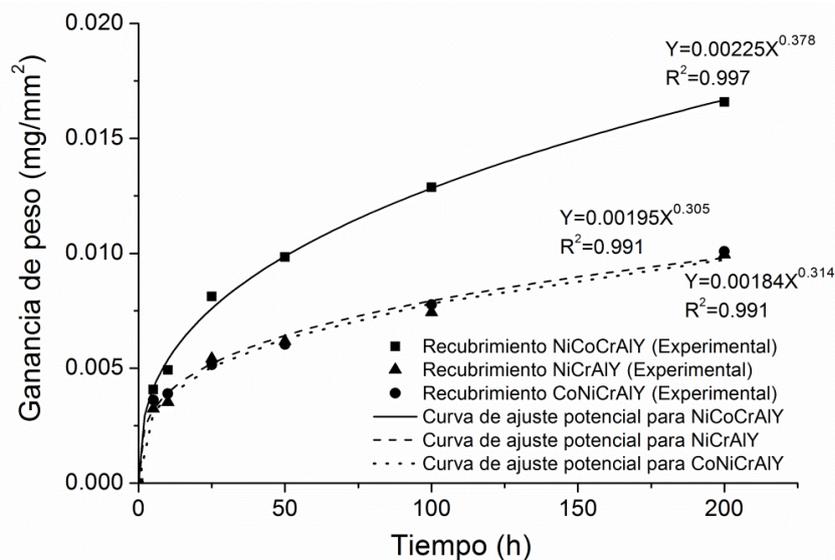
### 6.4.1. Análisis de la superficie oxidada en recubrimientos láser y sustrato

No hay grietas o desconchado (espalación) de la superficie oxidada de los recubrimientos después de los ensayos de oxidación isotérmica a 1100 °C durante 200 horas en aire estático. El aumento de peso de la superficie en función del tiempo en el recubrimiento NiCoCrAlY es mayor que en los recubrimientos NiCrAlY y CoNiCrAlY, tal como se observa en la figura 6.27, pero 50 veces menor que la ganancia de peso del sustrato (0.8184 mg/mm<sup>2</sup> para 200 horas a 1100 °C en el acero AISI 304). Esto induce a que un mayor espesor de la capa de óxido formada por efecto de la temperatura y atmósfera se ha generado en el recubrimiento NiCoCrAlY, lo cual puede considerarse como bueno, si la capa formada protege adecuadamente al mismo recubrimiento y al sustrato ante condiciones de servicio equivalentes.

Los recubrimientos NiCrAlY y CoNiCrAlY presentan un comportamiento muy similar de la ganancia de peso en función del tiempo de oxidación, debido a un contenido de aluminio similar entre ambas aleaciones, mientras que el recubrimiento NiCoCrAlY tiene un contenido de aluminio mayor (en un 50%).

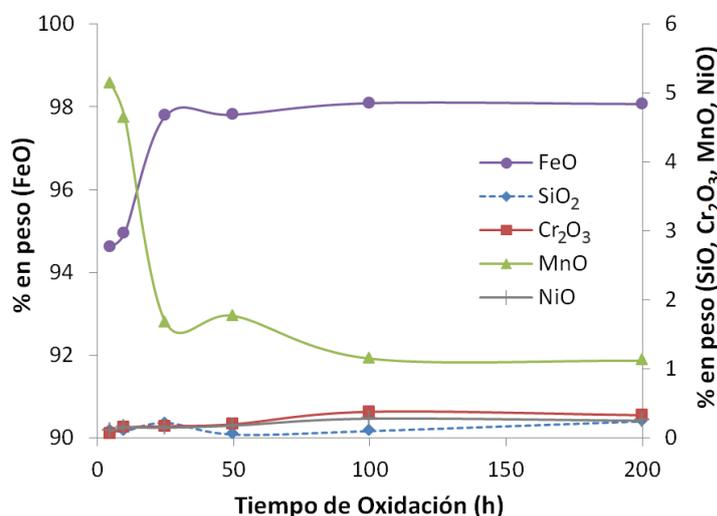
El aumento de peso puede ser representado como una curva potencial creciente en función del tiempo de oxidación, y se puede ajustar a un modelo matemático con ley potencial creciente, tal como se representa en líneas de trazo y continua en la figura 6.27 para cada recubrimiento láser, esto indica que el crecimiento del óxido va acompañado de una disminución de la velocidad de oxidación, típico de un crecimiento de óxidos que está regido por la difusión de iones o elementos a través de la capa inicial formada rápidamente, se puede ver que además de tener una menor ganancia de peso, las aleaciones NiCrAlY y CoNiCrAlY tienen un exponente menor en la ecuación de

ganancia de peso, lo que indica un crecimiento más estable de la capa de óxido en función del tiempo de oxidación. Para una hora (1 h) de permanencia a 1100 °C, la aleación de NiCoCrAlY ya ha ganado un 15.4% más de peso que la superaleación base cobalto, de acuerdo con el modelo matemático obtenido.



**Figura 6.27** Ganancia de peso por unidad de superficie en los ensayos de oxidación isotérmica a 1100 °C en recubrimientos láser MCrAlY (las líneas son curvas de ajuste con modelo potencial)

En la superficie oxidada de las muestras de sustrato evaluadas en SEM se observan cristales de óxido de gran tamaño en una superficie porosa, poco compacta (figuras 5.20a, 5.20b y 5.20c de la sección 5.5). Los microanálisis EDS realizados en la superficie oxidada permiten calcular los posibles óxidos estequiométricos formados a 1100 °C en la cascarilla de óxido del sustrato de acero inoxidable, cuya evolución se muestra en la figura 6.28, inicialmente crece el óxido de hierro (FeO) y el óxido de manganeso (MnO), el cual decrece con el tiempo de oxidación, incrementándose la cantidad de FeO hasta representar el 98% en peso de los óxidos estequiométricos luego de 100 horas de oxidación. El óxido de hierro no brinda protección al sustrato, ya que es poroso y permite la difusión del oxígeno al interior, por lo tanto se favorece la oxidación y corrosión intergranular, sin embargo, es posible que la cascarilla de óxido superficial este compuesta de varias capas y éste óxido este presente principalmente en nódulos de óxido ricos en Fe-Cr en la superficie oxidada, como lo han comprobado otros autores en ensayos de oxidación a 800 °C también por 200 horas [Song *et al.* 2003].



**Figura 6.28** Evolución de óxidos estequiométricos calculados en la superficie oxidada a 1100 °C del sustrato (AISI 304)

La superficie oxidada del recubrimiento NiCoCrAlY después de 200 horas a 1100 °C muestra un aspecto bastante densa y homogénea con pequeñas inclusiones visibles como objetos brillantes. Los análisis por EDS indican una posible capa de óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compacta con óxidos NiO, CoO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  distribuidos aleatoriamente sobre la superficie. Los óxidos estequiométricos normalizados NiO, CoO y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , calculados a partir de las mediciones de composición química en la superficie oxidada, posiblemente se combinan para formar óxidos espinela del tipo  $(\text{Ni,Co})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  [Wang *et al.* 2010]. La evolución en el tiempo de los óxidos calculados en la superficie oxidada del recubrimiento se muestra en la figura 6.29, en ella se observa un rápido aumento de la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , presumiblemente debido al alto contenido de Al en la aleación que inhibe el crecimiento de óxidos de Ni, Co y Cr. Luego de 200 horas de oxidación la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  representa aproximadamente el 95% de la composición total de óxidos formados en la superficie. Sin embargo, se observaron partículas de óxido ricas en itrio en algunas zonas de la superficie (figura 6.30), dispersas en la superficie oxidada, lo que evidencia que las inclusiones de itrio observadas en la microestructura del recubrimiento láser NiCoCrAlY se pueden combinar con el oxígeno para formar óxidos del tipo  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que brindan mayor resistencia a la cascarilla superficial.

La morfología de la superficie oxidada es diferente para cada uno de los recubrimientos láser. La capa de óxido formada en el recubrimiento NiCoCrAlY tiene una rugosidad baja y cristales regulares más pequeños (probablemente granos columnares de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) de acuerdo a lo observado en las imágenes de microscopía de fuerza atómica (figura 5.21a y 5.21b de la sección 5.5). Como referencia, las muestras de recubrimiento Ni-

CoCrAlY oxidadas hasta 100 horas tienen una rugosidad superficial ( $R_a$ ) de  $0.29 \mu\text{m}$  y una altura máxima en los cristales de óxido superficiales de  $2078 \text{ nm}$ , de acuerdo con los resultados obtenidos con AFM en la superficie de la cascarilla.

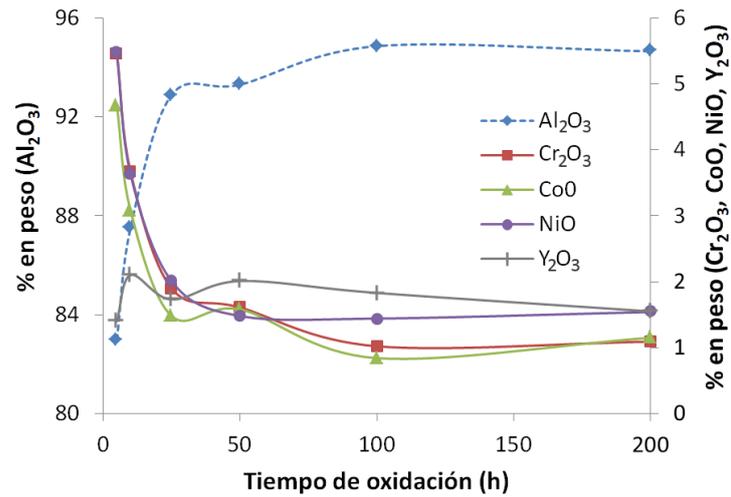


Figura 6.29 Evolución de óxidos estequiométricos calculados en la superficie oxidada a  $1100 \text{ °C}$  del recubrimiento NiCoCrAlY

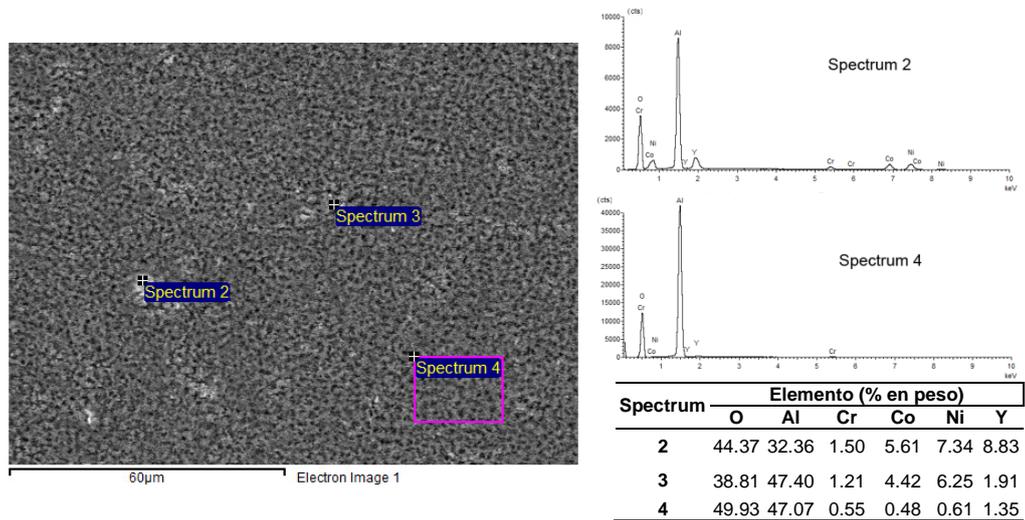
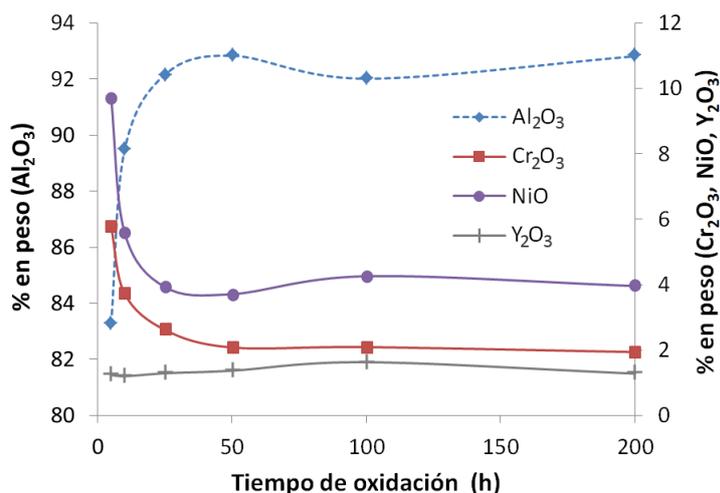


Figura 6.30 Micrografía SEM (20 kV modo BSE) de la superficie oxidada a  $1100 \text{ °C}$  por 100 horas del recubrimiento NiCoCrAlY

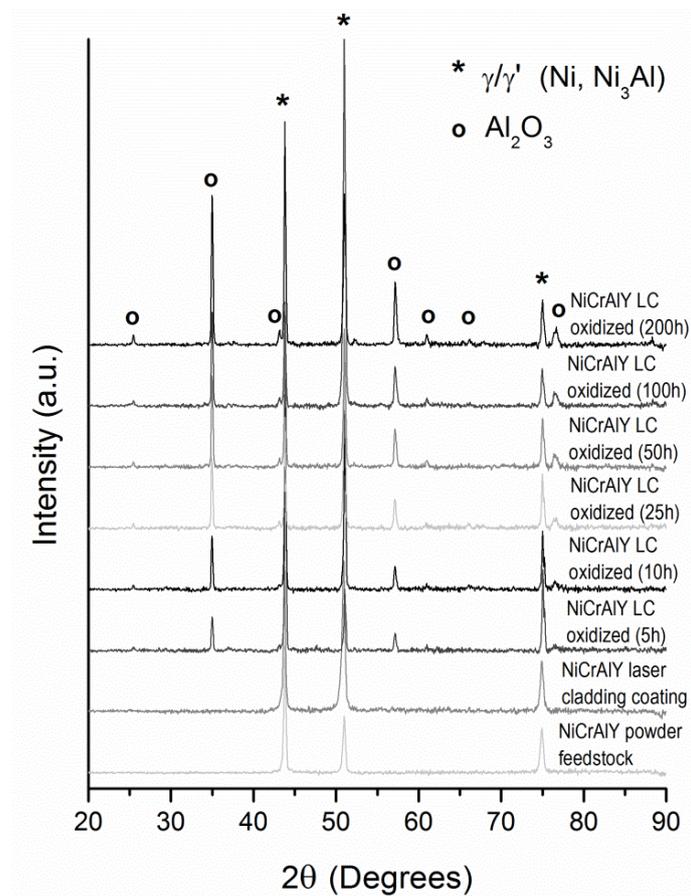
La superficie oxidada del recubrimiento NiCrAlY es menos compacta que la del recubrimiento NiCoCrAlY, en este recubrimiento la cantidad de aluminio es menor, sin embargo, se sigue obteniendo una mayor proporción de alúmina en la superficie oxidada, con una mayor cantidad de óxido de níquel, tal como se muestra en la evolución de los óxidos estequiométricos calculados (figura 6.31). En este recubrimiento la cantidad calculada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en proporción al total de óxidos detectados es menor que en el recubrimiento NiCoCrAlY y se satura ya a partir de 50 horas, manteniéndose prácticamente constante para mayores tiempos de oxidación. La cinética de oxidación parece ser similar a la del recubrimiento base níquel, pero con una mayor cantidad de óxido de níquel en la etapa inicial de oxidación (0-10 horas). Los patrones de difracción por rayos X para este recubrimiento indican que la cascarilla de óxido está conformada básicamente por una capa de alúmina (figura 6.32), la cual crece de manera estable con el tiempo de oxidación (aumentando la intensidad de los picos en el patrón de difracción), esto confirma el análisis realizado de posibles óxidos estequiométricos formados en la superficie oxidada y calculados a partir de la composición química por EDS.



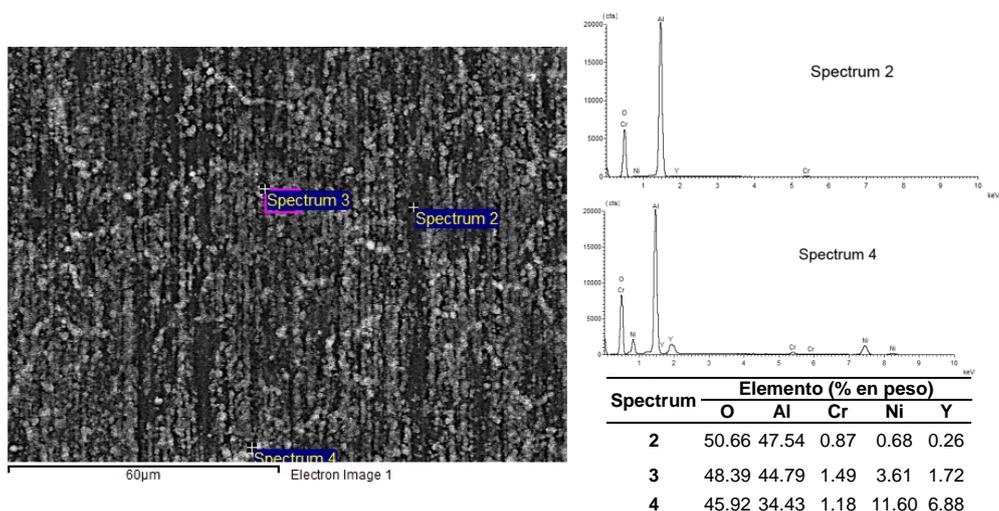
**Figura 6.31** Evolución de óxidos estequiométricos calculados en la superficie oxidada a 1100 °C del recubrimiento NiCrAlY

En la superficie del recubrimiento níquel oxidado hasta 200 horas también se observan las partículas brillantes visualizadas en el otro recubrimiento base níquel, que de acuerdo a los microanálisis EDS son zonas ricas en itrio (figura 6.33), la morfología de los cristales de óxido en la superficie es regular y se observan ligeramente diferentes a los del recubrimiento NiCoCrAlY, ya que el acabado superficial previo parece influir en el crecimiento de los cristales (se observan las líneas de desbaste inicial), aunque la pre-

paración fue la misma para todos los recubrimientos, por lo que el espesor de la capa de óxido puede ser mucho menor en este recubrimiento, por ello la rugosidad superficial es ligeramente menor, de acuerdo a los resultados obtenidos con AFM, con una rugosidad superficial ( $R_a$ ) medida en la superficie oxidada por 100 horas de  $0.20\ \mu\text{m}$  y una altura máxima en los cristales de óxido superficiales de  $1312\ \text{nm}$ , lo cual indica que los cristales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son de menor tamaño que los medidos en el recubrimiento NiCoCrAlY, debido a la menor cantidad de aluminio en la aleación de recubrimiento.



**Figura 6.32** Análisis de los patrones de difracción por rayos X del polvo prealeado, recubrimiento láser y muestras oxidadas ( $1100\ ^\circ\text{C}$ ) de la aleación NiCrAlY

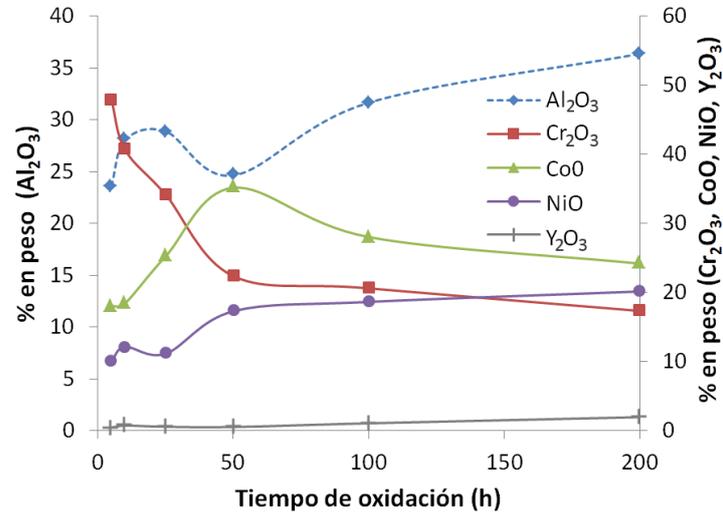


**Figura 6.33** Micrografía SEM (20 kV modo BSE) de la superficie oxidada a 1100 °C por 200 horas del recubrimiento NiCrAlY

El recubrimiento base Cobalto presenta un comportamiento ante la oxidación diferente, con una superficie irregular con grandes cristales, aunque rodeados de una superficie mucho más compacta que la observada en los recubrimientos base níquel.

Óxidos estequiométricos similares a los observados en los recubrimientos base níquel fueron detectados en la superficie oxidada del recubrimiento láser CoNiCrAlY. En este caso, sin embargo, el menor contenido en Al y mayor contenido en Co resultan en óxidos más heterogéneos en la cascarilla. Una mayor cantidad de óxidos de Ni, Cr e Y se obtienen también, y se encuentran en mayor proporción dentro de la cascarilla de óxido, alcanzando cerca del 64% de la composición de la capa de óxido sobre la base de cálculo de los óxidos estequiométricos para 200 h de oxidación a 1100 °C, tal como se observa en la figura 6.34. Pese a que este recubrimiento mostró un comportamiento estable para la ganancia de peso a altos tiempos de oxidación, se evidencia en la evolución de los óxidos estequiométricos que existen cambios de tendencia en la evolución de los óxidos estequiométricos a las 50 horas de oxidación, condición para la que se obtiene el mayor contenido de óxido de cobalto y una disminución considerable en el contenido de alúmina.

Es posible que la decomposición acelerada de óxidos se presente en este recubrimiento cerca de las 50 horas de oxidación a 1100 °C y favorezca la aparición de los grandes cristales de óxidos (Co,Ni)O observados en la superficie y se establezca luego la formación de capas de óxidos más estables con el tiempo de oxidación.



**Figura 6.34** Evolución de óxidos estequiométricos calculados en la superficie oxidada a 1100 °C del recubrimiento CoNiCrAlY

Grandes cristales de óxidos compuestos del tipo (Co,Ni)O se han detectado por EDS en la superficie oxidada a partir de las 50 horas de oxidación (figura 6.35), cuyos espectros de composición química se muestran también en la figura 6.35, lo que aumenta la rugosidad de la superficie ( $R_a = 0.53 \mu\text{m}$ ) y la altura máxima de los cristales de óxido a 2853 nm a 100h. Los espectros de composición química indican que alrededor de estos cristales de óxido existe un empobrecimiento en aluminio y oxígeno, tal como se observa en los mapas de composición química de la figura 6.36, también se evidencia que los cristales de óxido (Co,Ni)O tienen una mayor proporción de cobalto que de níquel. Este tipo de cristales de óxido no ha sido reportado en la capa TGO de recubrimientos CoNiCrAlY obtenidos por proyección térmica [Shibata et al. 2006, Tang et al. 2004], y quizás se debe a que en el proceso de láser cladding se genera en la microestructura dendritas celulares de fase  $\gamma$ -(Co,Ni) donde nuclea estos óxidos reduciendo en oxígeno la zona adyacente a ellos durante el proceso de oxidación a 1100 °C.

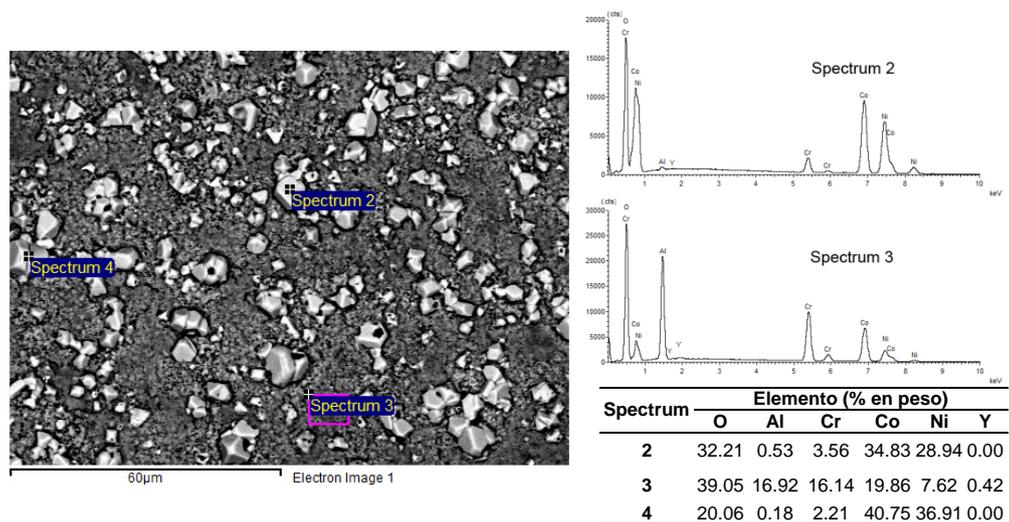


Figura 6.35 Micrografía SEM (20 kV modo BSE) de la superficie oxidada a 1100 °C por 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY

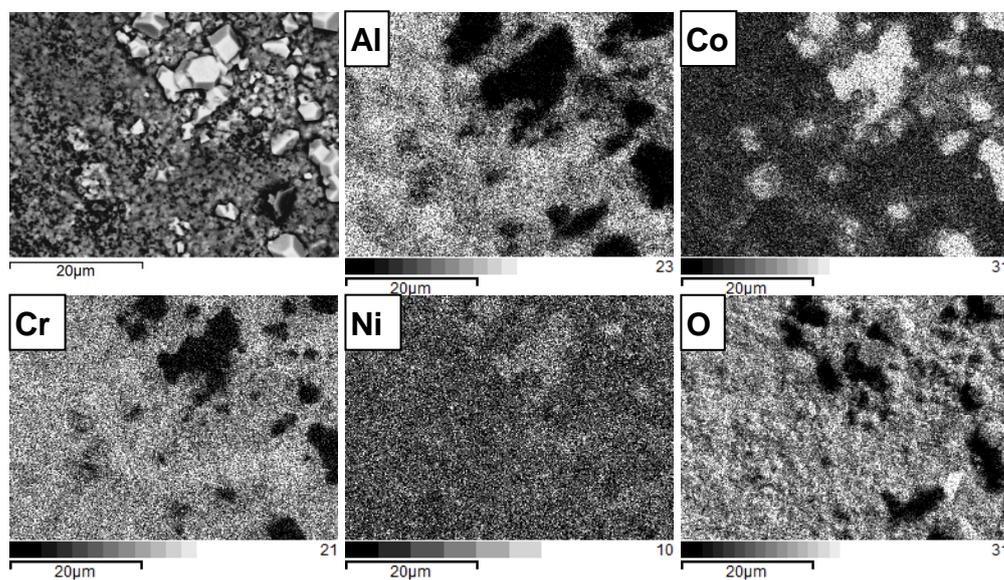
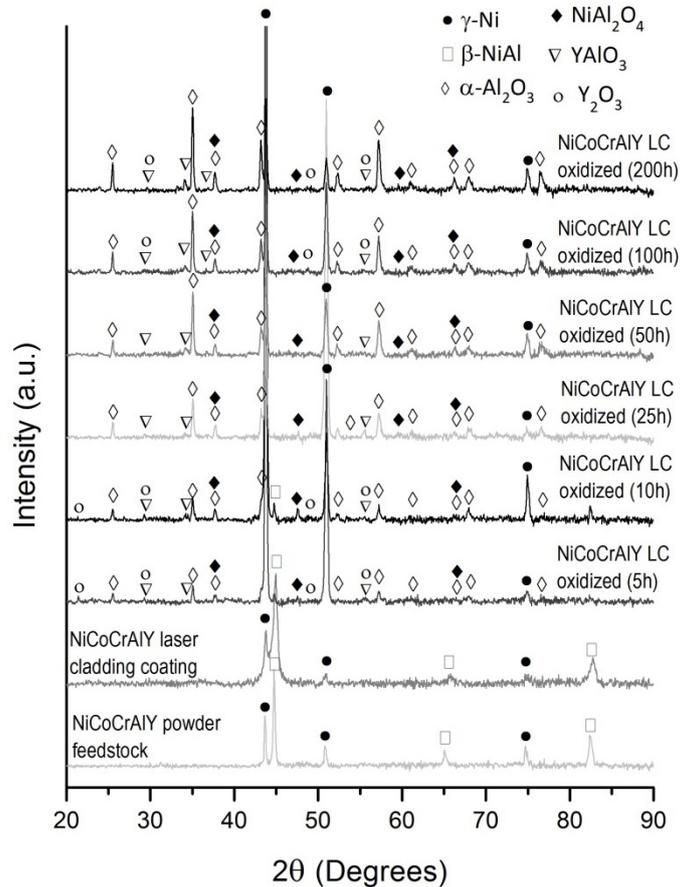


Figura 6.36 Micrografía SEM (20 kV modo BSE) del recubrimiento CoNiCrAlY oxidado a 1100 °C por 50 horas y los mapas de composición química para los principales elementos detectados

#### 6.4.2. Influencia del procesado láser en la evolución microestructural y el crecimiento de la capa de óxido (TGO)

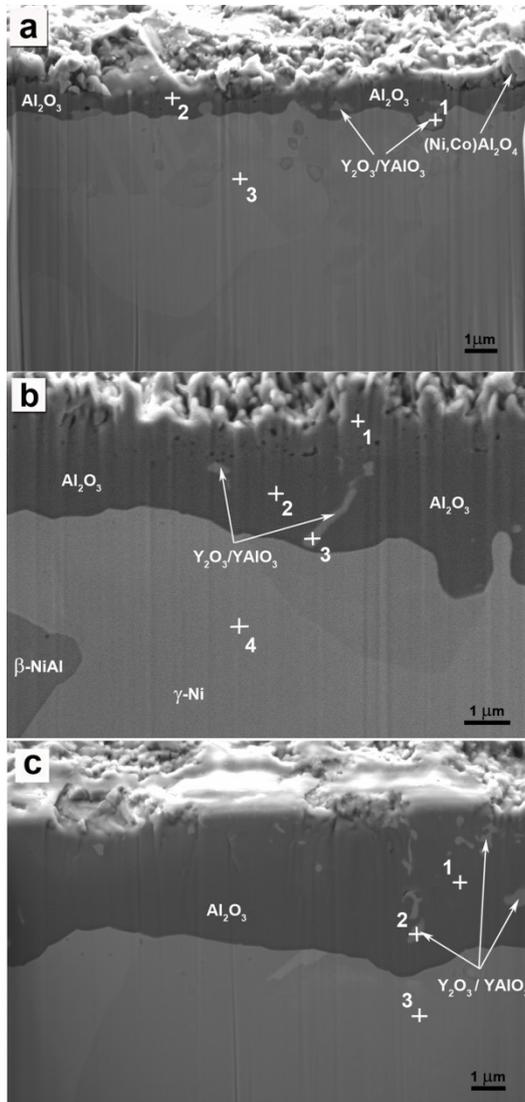
El estudio de la superficie oxidada ha permitido tener una buena aproximación de la cinética de oxidación y la evolución de los posibles óxidos en los recubrimientos láser MCrAlY, sin embargo, se requiere un análisis más riguroso de lo que ocurre a lo interno de la capa de óxido formada térmicamente. Por ello se ha ampliado el estudio en las dos principales superaleaciones, la base níquel (NiCoCrAlY) y la base cobalto (CoNiCrAlY), en ellas el análisis de la sección transversal de la cascarilla ha permitido identificar los óxidos presentes, así como inclusiones, además de medir el espesor de la misma para correlacionarla con la ganancia de peso en función del tiempo de oxidación.

Diversos autores señalan que las etapas iniciales de la oxidación a alta temperatura de las aleaciones de MCrAlY generalmente proceden de la formación simultánea de una capa de alúmina continua precedida por una etapa inicial de muy rápida oxidación de elementos formando óxidos no protectores tales como: NiO, CoO, (Ni,Co)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, óxido protector como el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y óxidos espinela (Ni,Co)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Toscano et al. 2006, Nijdam et al. 2005, Nijdam et al. 2008, Zhu et al. 2013, Wang et al. 2010, Iwamoto et al. 1998, Di Ferdinando et al. 2010, He et al. 2013, Kaplin et al. 2014]. Inclusiones de óxidos ricos en itrio pueden aparecer en las proximidades de las inclusiones de itrio iniciales en el recubrimiento [Gil et al. 2009, Toscano et al. 2006, Nijdam et al. 2008], debido a que el itrio es un elemento reactivo. La formación de la capa de alúmina no sólo depende de la difusión de aluminio y el agotamiento de la fase  $\beta$ -NiAl [Kim et al. 2014], sino también de las inclusiones de óxido dentro de la cascarilla formada térmicamente [Gil et al. 2009, Toscano et al. 2006, Nijdam et al. 2008, He et al. 2013, Nijdam et al. 2006]. El recubrimiento láser cladding NiCoCrAlY tiene una capa TGO de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más estable que el recubrimiento CoNiCrAlY, como se deduce de los resultados obtenidos de los óxidos estequiométricos calculados a partir de microanálisis por EDS de las superficies oxidadas y los fuertes picos encontradas en el análisis de difracción de rayos X (óxidos presentes en los espectros de las muestras oxidadas con diferentes tiempos de la figura 6.37). El mayor contenido de aluminio en la aleación NiCoCrAlY y la microestructura dendrítica celular inicial  $\gamma/\beta$  permite el crecimiento de una mayor cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una sola capa compacta, con algunas inclusiones de óxido de itrio-aluminio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAlO<sub>3</sub>) que han precipitado en la capa de óxido estable de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal como se observa en las micrografía FESEM de la sección transversal de la cascarilla de óxido (figuras 6.38a, 6.38b y 6.38c), debido a que la solubilidad del itrio en la alúmina es muy baja.



**Figura 6.37** Análisis de los patrones de difracción por rayos X del polvo prealeado, recubrimiento láser y muestras oxidadas a 1100 °C de la aleación NiCoCrAlY [Pereira et al. 2015c]

Estas inclusiones de óxidos de itrio-aluminio son fuertemente dependientes de la distribución inicial de Y dentro del recubrimiento láser y pueden afectar a la cinética de crecimiento de la capa de óxido crecida por efectos térmicos en la atmosfera de aire estático a 1100 °C. En este aspecto, el proceso de fusión total que se produce durante el plaqueado láser coaxial contribuye a una distribución uniforme de las partículas o zonas ricas en itrio, tal como se observó en el análisis microestructural de los mismos, y permite una distribución homogénea de los óxidos de itrio-aluminio ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAlO}_3$ ) después de la oxidación a alta temperatura, a diferencia de lo que ocurre en el proceso de proyección térmica convencional, ya que sin fusión completa de las partículas se reduce la homogeneidad de zonas ricas en itrio.



Spectrum	Elemento (% en peso)					
	O	Al	Cr	Co	Ni	Y
1	36.68	16.76	--	--	46.57	--
2	56.19	43.81	--	--	--	--
3	--	12.07	6.00	34.04	47.81	0.08

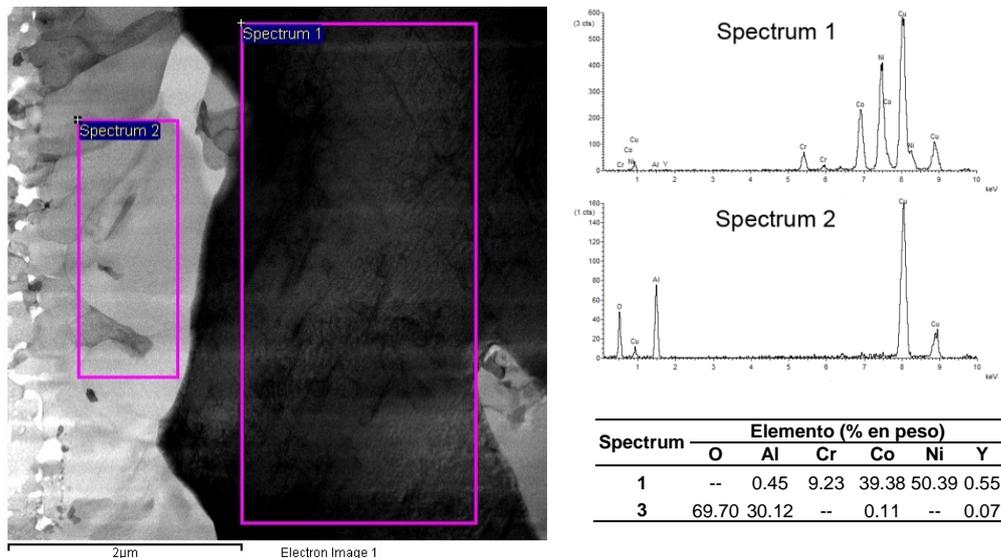
Spectrum	Elemento (% en peso)					
	O	Al	Cr	Co	Ni	Y
1	57.31	42.69	--	--	--	--
2	56.03	43.97	--	--	--	--
3	41.59	23.11	--	--	--	35.30
4	--	3.43	22.49	31.09	42.76	0.22

Spectrum	Elemento (% en peso)					
	O	Al	Cr	Co	Ni	Y
1	55.83	44.17	--	--	--	--
2	38.26	22.54	--	--	--	39.20
3	--	3.12	20.65	32.49	43.74	--

**Figura 6.38** Micrografías FESEM (10 kV modo SE) de las capas de óxido con microanálisis EDS, recubrimiento láser NiCoCrAlY oxidado (1100 °C) por: **a)** 5 horas **b)** 50 horas y **c)** 200 horas

Se ha preparado mediante FIB una lamela del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado hasta 50 horas a 1100 °C , sin destruir la cascarilla superficial formada durante la oxidación, logrando observar posteriormente en el TEM la cascarilla de óxidos completa y el material no oxidado del recubrimiento, la cual se muestra en detalle en la micrografía en

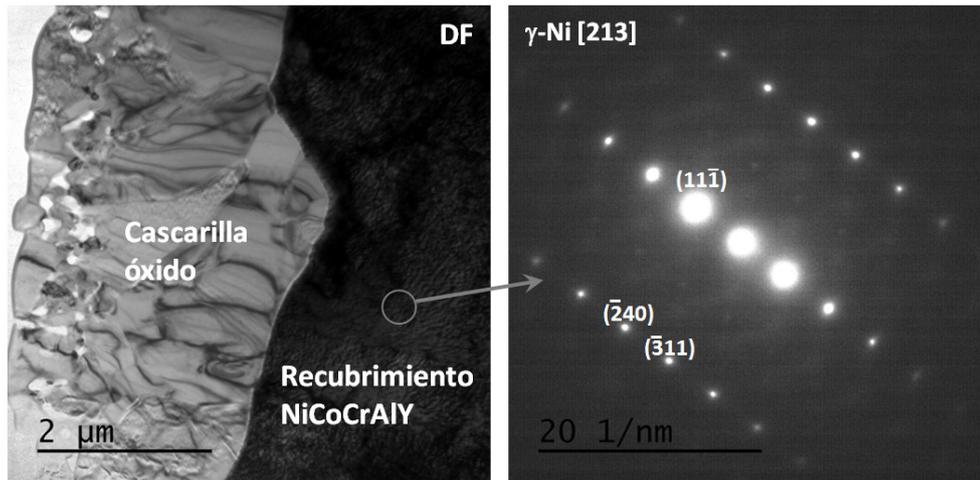
modo STEM de la figura 6.39, en ella se confirma que la capa de óxido inferior corresponde a alúmina, de acuerdo con la el espectro obtenido por EDS, en la zona del recubrimiento adyacente a ella, se observa exclusivamente la fase  $\gamma$ -Ni, debido al empobrecimiento en aluminio de la zona adyacente a la TGO, lo cual concuerda con el mecanismo de difusión del aluminio planteado para el crecimiento de la capa de alúmina, la indexación de la fase  $\gamma$ -Ni se observa en el SADP mostrado en la figura 6.40. Como se observó en las micrografías FESEM de la figura 6.38 no hay espalación o desconchado de la cascarilla y se tiene una buena adherencia al recubrimiento, en la figura 6.40 se observa la micrografía TEM a mayor aumento de la cascarilla de óxido, en el corte han quedado poros (propios de la capa de óxido superior) y se ha logrado observar también todas las capas que conforman la cascarilla, la cual está compuesta de una capa de alúmina y encima de ella una zona porosa de óxidos diferentes.



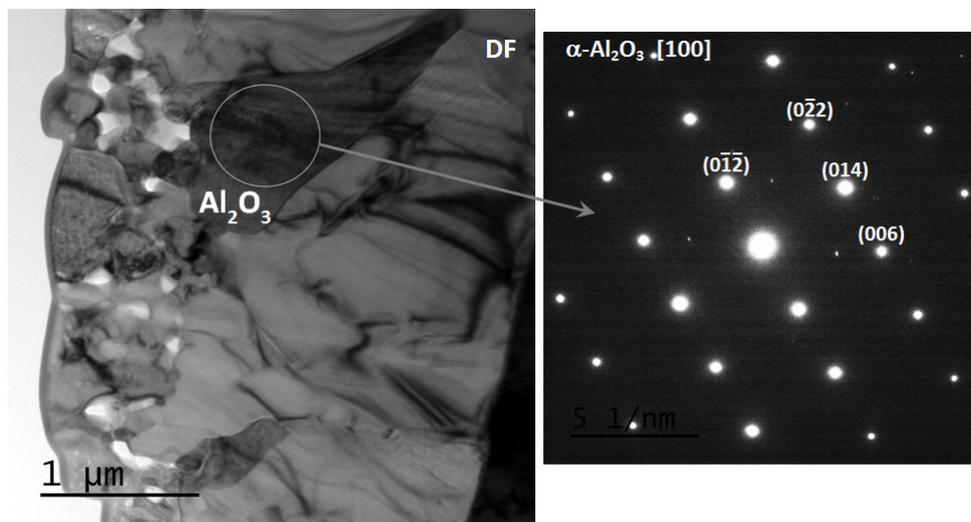
**Figura 6.39** Micrografía STEM (200kV imagen DF) del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado a 1100 °C por 50 horas, a la derecha espectros de composición de la capa de alúmina y del material adyacente a ella

Se ha logrado identificar mediante difracción de electrones en TEM y confirmar los tres tipos de óxidos visualizados para esta condición. Los cristales de la capa de  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se observan en la figura 6.41 con su correspondiente SADP, mientras que en la figura 6.42 puede observarse el óxido de aluminio-itrinio del tipo  $\text{YAlO}_3$  que se acompaña de la imagen de alta resolución donde puede observarse el arreglo atómico de la estructura de este óxido. Esta partícula de óxido  $\text{YAlO}_3$  se encuentra entre la capa de

alúmina y la capa superficial porosa de óxidos con estructura de espinela, en las muestras observadas en FESEM con mayor tiempo de oxidación, este tipo de óxido se observa como una inclusión alargada y distribuida dentro de la capa de alúmina estable.

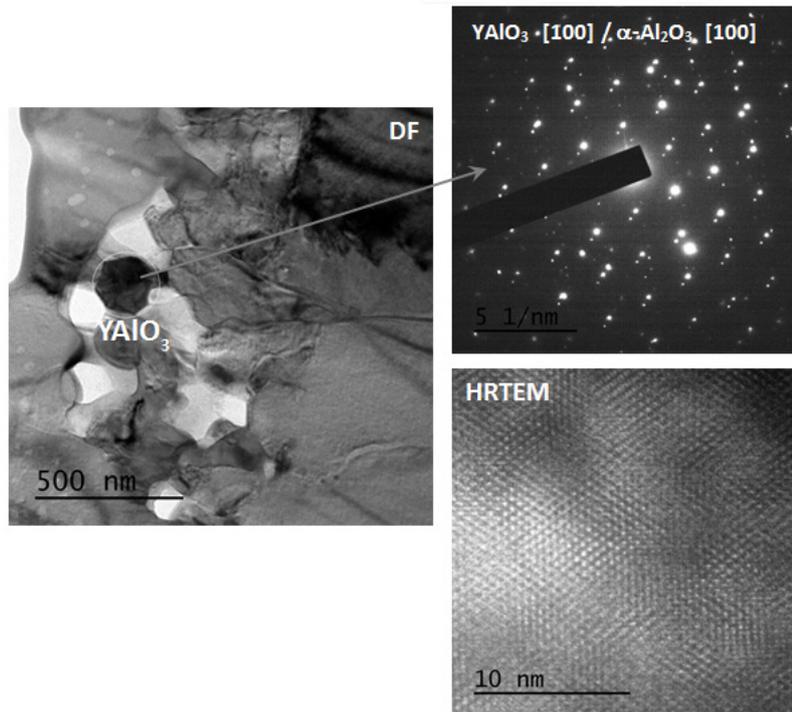


**Figura 6.40** Micrografía TEM (200 kV imagen DF) del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado a 1100 °C por 50 horas, donde se observa la cascarilla de óxido completa y el SADP del recubrimiento NiCoCrAlY correspondiente a la fase  $\gamma$ -Ni en el eje de zona [213]



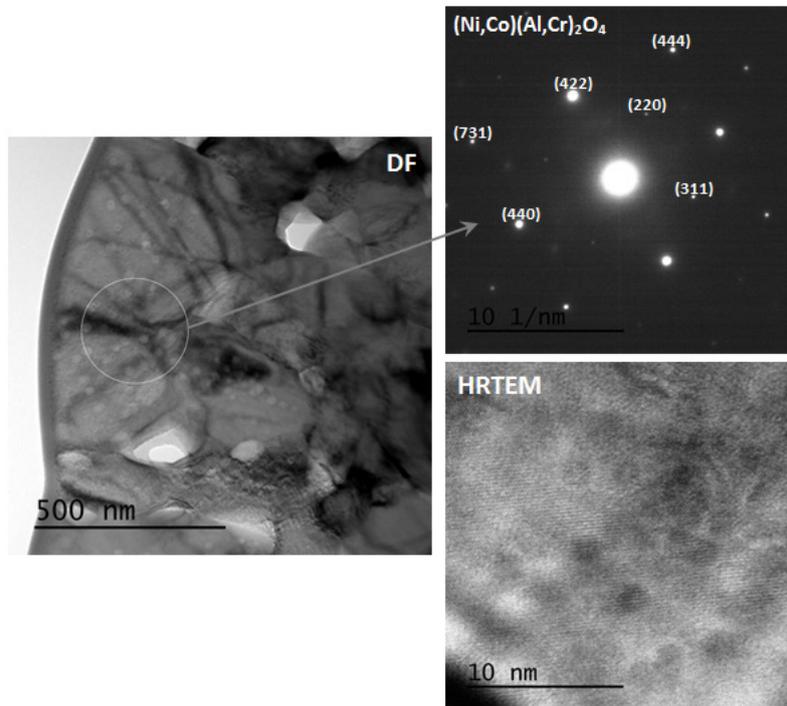
**Figura 6.41** Micrografía TEM (200 kV imagen DF) del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado a 1100 °C por 50 horas, donde se indica el SADP de un grano de la capa de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el eje de zona [100]

Las reflexiones observadas en el SADP de la partícula  $YAlO_3$  (figura 6.42) son atribuidas a la alúmina que rodea la partícula, por lo cual es complejo indexar el eje de zona correspondiente a la difracción de electrones mostrada.



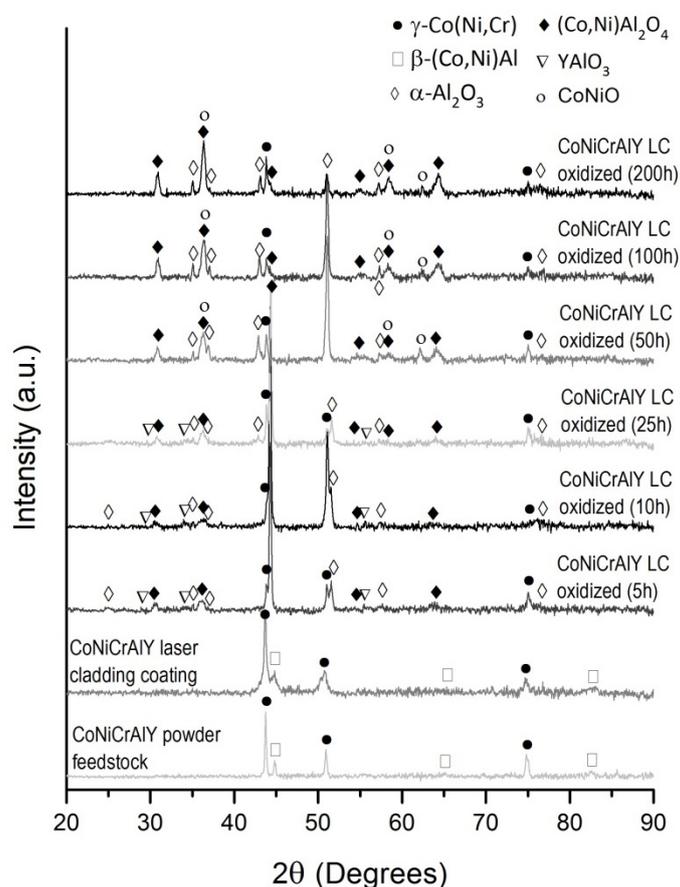
**Figura 6.42** Micrografía TEM (200 kV imagen DF) del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado a 1100 °C por 50 horas a la derecha imágenes SADP y HRTEM del óxido  $YAlO_3$  indicado en la micrografía

La capa de óxidos espinela observada hacia la superficie de la cascarilla es porosa, lo cual favorece la difusión de oxígeno hacia el interior de la cascarilla y a su vez se promueve con ello el crecimiento estable de la capa de alúmina subyacente, en la imagen 6.43 se muestra el patrón de difracción de electrones transmitidos y la imagen de alta resolución de éstos óxidos espinela.



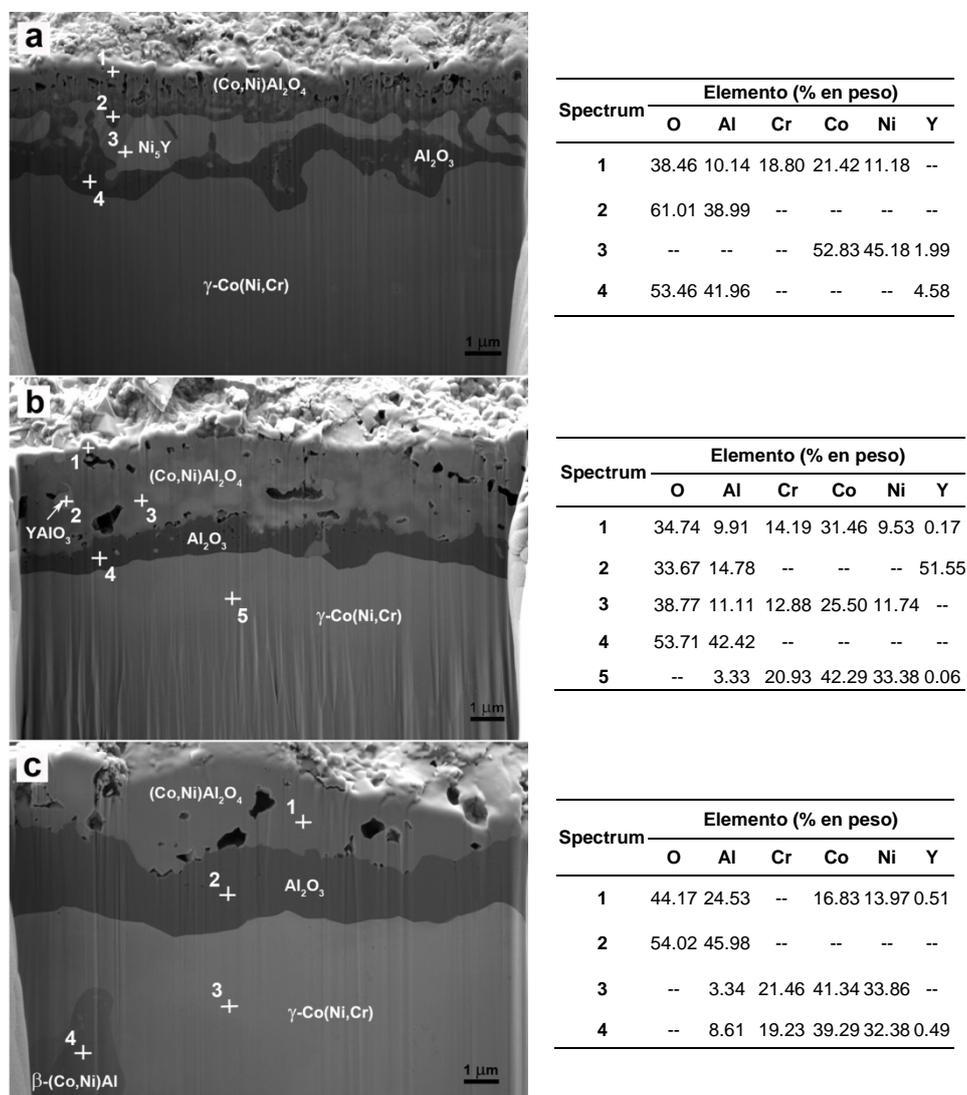
**Figura 6.43** Micrografía TEM (200 kV imagen DF) del recubrimiento NiCoCrAlY oxidado a 1100 °C por 50 horas a la derecha imágenes SADP y HRTEM de óxidos espinela  $(\text{Ni,Co})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$

El recubrimiento láser CoNiCrAlY oxidado tiene una cascarilla de óxido compuesta de dos capas: una capa superior porosa formada inicialmente por óxidos  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se combinan para formar un óxido espinela del tipo  $(\text{Co,Ni})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  y una capa inferior de alfa alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) estable, confirmada por análisis de DRX de las muestras oxidadas con diferentes tiempos (figura 6.44), las cuales se indican en las imágenes FESEM de la sección transversal de la cascarilla de óxido con diferentes tiempos de oxidación (figuras 6.45a, 6.45b y 6.45c). El bajo contenido de aluminio de esta aleación, la alta proporción de cobalto-níquel y una microestructura dendrítica columnar inicial en el recubrimiento (con menor fase  $\beta$ ) afectó la etapa inicial de crecimiento térmico de la cascarilla de óxido, ya que la capa de óxido porosa superior no protectora limita la difusión de oxígeno a la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  subyacente, la cual se estabiliza con el tiempo de oxidación (figura 6.45c). Se ha observado algunos óxidos de itrio-aluminio ( $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAlO}_3$ ) dentro de la capa de alúmina, pero en menor proporción de lo observado en el recubrimiento NiCoCrAlY oxidado.



**Figura 6.44** Análisis de los patrones de difracción por rayos X del polvo prealeado, recubrimiento láser y muestras oxidadas a 1100 °C de la aleación CoNiCrAlY

El resumen de la evolución microestructural observada en las capas de óxido que conforman la cascarilla superficial de los recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY oxidados a 1100 °C se muestra en la tabla 6.4 donde se evidencia la diferencia notable en el comportamiento a alta temperatura entre ambos recubrimientos.



**Figura 6.45** Micrografías FESEM (10 kV modo SE) de las capas de óxido con microanálisis EDS, recubrimiento láser CoNiCrAlY oxidado (1100 °C) por: **a)** 5 horas **b)** 50 horas y **c)** 200 horas

La medida del espesor de la cascarilla de óxido en función del tiempo de oxidación se muestra en la figura 6.46. La capa de óxido en los recubrimientos laser cladding obtenidos en este trabajo puede ser similar, o más delgada, que la encontrada en recubrimientos MCrAlY obtenidos por otras técnicas [Nijdam et al. 2008, Di Ferdinando et al. 2010, Richer et al. 2010, Song et al. 2011b], debido a que en los procesos de pro-

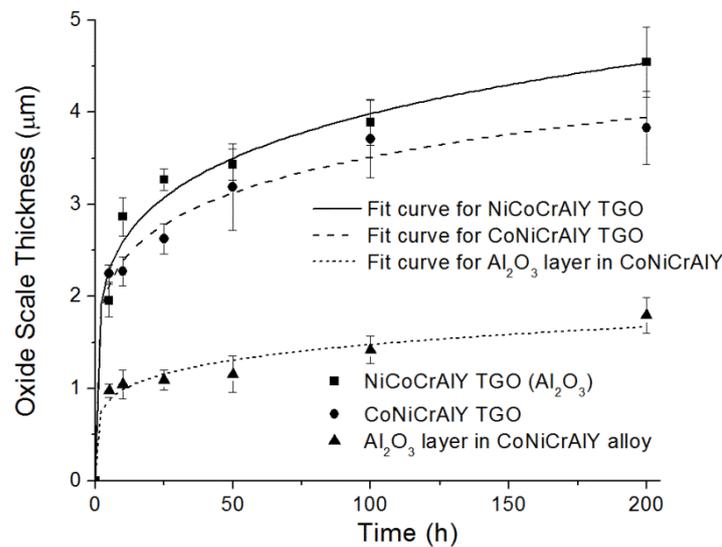
yección térmica de alta velocidad, se obtiene en los límites de grano entre las partículas parcialmente fundida mayor cantidad de óxido (mayor contenido de oxígeno) que mejoran el crecimiento de la alúmina por la difusión del oxígeno hacia el interior del recubrimiento en la etapa de oxidación [Nijdam et al. 2008] y la posible influencia del espesor del recubrimiento o muestra en la prueba de oxidación a alta temperatura [Toscano et al. 2006].

**Tabla 6.4** Tabla resumen de la evolución microestructural de las capas de óxido en recubrimientos láser MCrAlY oxidados a 1100 °C en aire estático

Tiempo de oxidación	Recubrimiento láser NiCoCrAlY	Recubrimiento láser CoNiCrAlY
<b>0 h (estado inicial)</b>	Microestructura dendrítica celular $\gamma$ -Ni y $\beta$ -NiAl Zonas Ni-Y	Microestructura dendrítica columnar $\gamma$ -(Co,Ni) y $\beta$ -(Co,Ni)Al Zonas Ni-Y
<b>5 h</b>	Fina capa superficial porosa de óxidos espinela (Ni,Co)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> debajo una capa de alúmina con inclusiones Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YAlO <sub>3</sub>	Capa superficial porosa de óxidos espinela (Co,Ni)(Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Capa intermedia no homogénea rica en Ni-Y, y capa inferior no homogénea de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>50 h</b>	Capa semi-densa de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con inclusiones Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YAlO <sub>3</sub> alargadas	Capa superficial porosa de óxidos (Co,Ni)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> con zonas ricas en Y-Al, Capa inferior de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con pequeñas inclusiones de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YAlO <sub>3</sub>
<b>200 h</b>	Capa densa de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (espesor: 4.54 ± 0.38 μm) con inclusiones Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /YAlO <sub>3</sub>	Capa superior porosa de óxidos (Co,Ni)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (espesor: 2.03 ± 0.31 μm), Capa inferior densa de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (espesor: 1.79 ± 0.19 μm)

La capa estable y continua de alúmina en la cascarilla TGO del recubrimiento láser NiCoCrAlY tiene un espesor de más del doble que la capa de alúmina obtenida en el recubrimiento láser CoNiCrAlY (figura 6.46), además de ser completamente densa y compacta. Por lo tanto, una barrera térmica superior se puede obtener usando este proceso de plaqueado láser coaxial sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico. La capa de óxido porosa no protectora en la parte superior de la cascarilla TGO en el recubrimiento láser CoNiCrAlY puede ser una desventaja para aplicaciones en sistemas de barrera térmica, aunque se ha observado una disminución de la porosidad con el tiempo de oxidación, así como la homogenización de la capa. La porosidad obtenida en la capa

de óxidos superior explica por qué hay una cascarilla TGO gruesa (hasta  $3.5 \mu\text{m}$  de espesor) pero con un pequeño incremento en la ganancia de peso superficial (figura 6.27 de la sección anterior), esto indica que el contenido de aluminio en la aleación CoNiCrAlY ha influido directamente en el bajo espesor de la capa de alúmina formada, además del plaqueado láser.



**Figura 6.46** Curva experimental y ajustada para el espesor total de cascarilla de óxido (TGO) y capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que la conforman en los recubrimientos láser MCrAlY obtenidos [Pereira et al. 2015c]

#### 6.4.3. Influencia del procesado láser y el material de recubrimiento en el comportamiento de fricción y desgaste a alta temperatura

Los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste se obtuvieron de ensayos tribológicos de bola sobre disco realizados a temperatura ambiente (RT) y a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (HT), para cada uno de los recubrimientos y el material de sustrato. Durante las pruebas, una ligera inestabilidad en el coeficiente de fricción inicial se puede atribuir a la remoción o la redistribución de las partículas en la superficie de contacto, luego del cual se estabiliza, y en este rango se ha analizado el comportamiento del coeficiente de rozamiento dinámico. Mientras que la tasa de desgaste se ha calculado a partir del área transversal de la huella de desgaste y el volumen de material removido al finalizar el ensayo.

##### 6.4.3.1 Recubrimiento base níquel NiCoCrAlY

El coeficiente de fricción en el recubrimiento NiCoCrAlY disminuye ligeramente a alta temperatura, pasando de  $0.49 \pm 0.08$  (RT) a  $0.45 \pm 0.01$  (HT), posiblemente debido a la

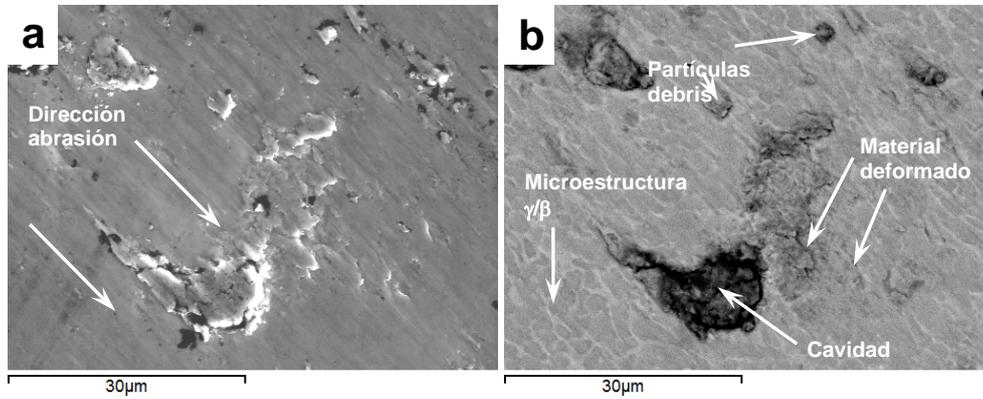
formación de óxidos y otros compuestos intermetálicos de alta dureza que reducen el área de contacto y el arado en el recubrimiento, ya que como se evidenció en las mediciones de dureza, éste tiene un elevado valor de dureza, particularmente en la superficie. También en los ensayos de flexión se comprobó que este recubrimiento es el más frágil, lo cual influye en su comportamiento tribológico a baja temperatura.

La continua formación y destrucción de la capa de transferencia influye en la fluctuación (amplitud) del coeficiente de fricción registrado en los ensayos (figura 5.27 en sección 5.6), particularmente a temperatura ambiente.

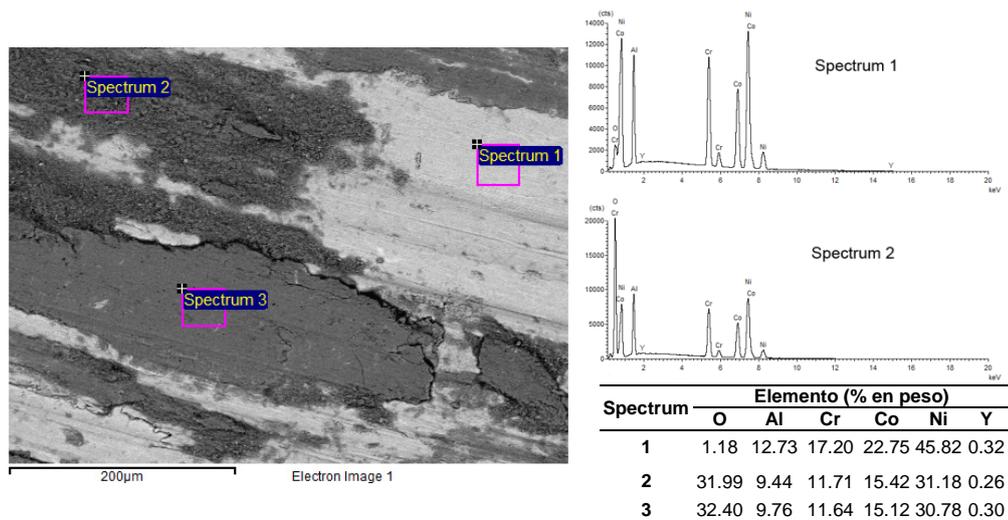
El modo principal de daño a temperatura ambiente en el recubrimiento NiCoCrAlY es la abrasión (figura 6.47a); con una muy ligera deformación plástica en algunas zonas de la pista de desgaste (figura 6.47b), así como en los bordes de la pista, tal como se observó en la topografía 3D de la huella de desgaste (figura 5.29c, en sección 5.6), este comportamiento a temperatura ambiente es común en materiales metálicos [Holmberg et al. 2007]. A alta temperatura, el modo primario de daño parece ser la abrasión para el recubrimiento NiCoCrAlY, con zonas parcialmente oxidadas y zonas de adhesión de material parcialmente oxidado, lo cual puede observarse en detalle en la superficie generada por la formación, eliminación, deformación y adhesión de los óxidos durante el proceso de desgaste (figura 6.48). En estas zonas se observa una mayor acumulación de óxidos (posiblemente combinación de  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , NiO), así como zonas productos de la abrasión donde no hay material oxidado, ya que pudo ser removido.

La cantidad de material removido en las pruebas de HT es menor debido a la formación de óxidos y partículas parcialmente oxidadas de la aleación a altas temperaturas que reducen el contacto metal-metal y por lo tanto reducen la tasa de desgaste asociada al fenómeno de abrasión [Zhao et al. 2004b]. Una posible delaminación del material a alta temperatura también se observa en ciertas áreas de la pista de desgaste (figura 6.41). El recubrimiento NiCoCrAlY presenta una deformación plástica en los bordes mayor que la observada a temperatura ambiente, debido al aumento de la ductilidad por plasticidad del recubrimiento a alta temperatura (figura 5.29d, en sección 5.6).

La diferencia de composición química en los espectros de las zonas 2 y 3 mostrados en la figura 6.48 es muy poca, lo que evidencia que la zona 2 corresponde a óxidos generados sobre la superficie desgastada y la zona 3 corresponde a la capa de óxidos deformada y adherida a la superficie del recubrimiento, la cual se forma por la generación de partículas de desgaste parcialmente oxidadas que se fragmentan y oxidan, aglomerándose, la alta carga compacta las partículas de desechos aglomerados formándose capas de protección en la superficie del recubrimiento [Jiang et al. 2004, Stott 1998].



**Figura 6.47** Micrografías SEM (20 kV 2000X) de la huella de desgaste (RT) del recubrimiento NiCoCrAlY a) Imagen en modo SE b) Imagen en modo BSE

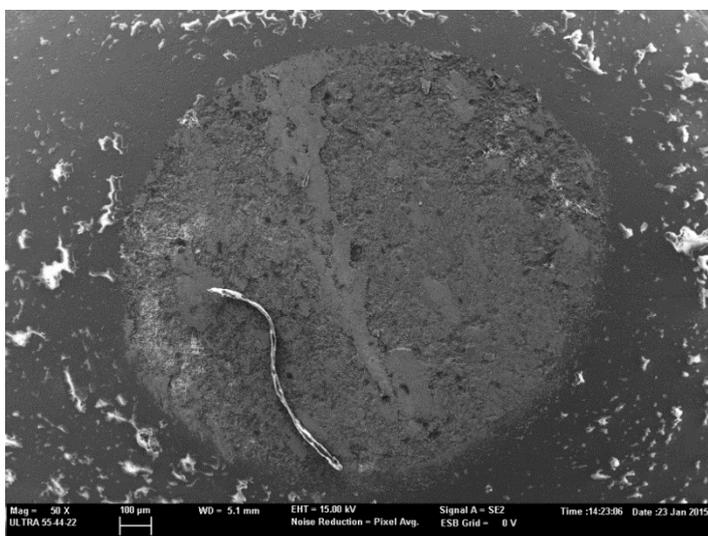


**Figura 6.48** Micrografía SEM (20 kV modo BSE) de la huella de desgaste ensayada a alta temperatura (500 °C) para el recubrimiento NiCoCrAlY, a la derecha espectros de composición química

A temperatura ambiente la tasa de desgaste del recubrimiento NiCoCrAlY es similar a la reportada para recubrimientos láser reportados en la literatura [Chun *et al.* 2013, Wang *et al.* 2012], pero más baja que la tasa de desgaste reportada para TBCs obtenidos mediante proyección térmica con plasma [Bolelli *et al.* 2006]. A alta temperatura el recubrimiento láser base níquel tiene una menor tasa de desgaste que el sustrato de acero inoxidable, y a su vez menor que la registrada para ambos materiales a tempera-

tura ambiente, el volumen removido en los ensayos RT es mayor que el volumen removido en los ensayos HT, por lo que la tasa de desgaste se reduce en un 39% para el recubrimiento NiCoCrAlY. Esto se debe principalmente a una combinación de mecanismos de desgaste que ocurren a alta temperatura: la abrasión, la adhesión de las partículas de óxido (como se observa en la figura 6.48), tal vez la fatiga superficial y la deformación plástica debido a la alta ductilidad que muestran tanto el sustrato y el recubrimiento NiCoCrAlY en los ensayos a alta temperatura (500 °C), así como la diferencia en la composición química, particularmente los contenidos de níquel y de aluminio, y la fase matriz  $\gamma$ -Ni (con solución sólida de cromo y cobalto) observada en el análisis microestructural, afectan el comportamiento de desgaste y por lo tanto se obtiene una tasa de desgaste menor. En el sustrato la tendencia es similar; la tasa de desgaste se reduce en un 84.6% a alta temperatura, ya que a la temperatura de ensayo (500 °C) aún los aceros inoxidable austeníticos mantienen un buen comportamiento.

El análisis superficial del contramaterial usado como contra-cuerpo después de las pruebas a alta temperatura revela en la superficie de la bola, pequeñas marcas de abrasión (tal vez micro-arado o *microploving*) y se observa de color oscuro (con superficie plana y no deformada), con pequeños restos de óxidos del recubrimiento (abrasión por un tercer cuerpo) y otros óxidos adheridos (figura 6.49). Es importante investigar el comportamiento de fricción y desgaste a temperaturas más elevadas (por ejemplo entre 600-1100 °C) para determinar si existe un cambio en los mecanismos de desgaste observados en esta investigación.



**Figura 6.49** Micrografía FESEM (15 kV modo SE) de la huella de desgaste en la superficie de la bola de alúmina luego del ensayo a alta temperatura (500 °C) del recubrimiento NiCoCrAlY

#### 6.4.3.2 Recubrimiento NiCrAlY

El coeficiente de fricción en el recubrimiento NiCrAlY disminuye ligeramente a alta temperatura, pasando de  $0.58 \pm 0.02$  (RT) a  $0.55 \pm 0.01$  (HT), posiblemente debido a la formación de óxidos y otros compuestos intermetálicos que reducen ligeramente el área de contacto y el arado en el recubrimiento. El coeficiente de rozamiento en este recubrimiento es mayor, tanto en los ensayos RT como en los ensayos HT, que en el recubrimiento NiCoCrAlY, debido a que tiene una menor dureza, tal como se evidenció en la medición de microdureza, y se modifican los mecanismos en la superficie de fricción, también éste recubrimiento está compuesto por una sola fase  $\gamma/\gamma'$  que le brinda una dureza menor que la observada en recubrimientos con microestructura  $\gamma/\beta$ . En materiales metálicos de baja dureza la fricción disminuye el coeficiente de rozamiento debido a que se reduce el fenómeno de arado y se incrementa el área de contacto por la deformación elasto-plástica de la superficie. Como se evidenció en los ensayos de flexión, éste recubrimiento es mucho más dúctil, lo cual incide en el comportamiento de fricción y desgaste.

El modo principal de daño a temperatura ambiente en el recubrimiento NiCrAlY es la abrasión (figura 6.50a); con delaminación del material y deformación plástica en algunas zonas de la pista de desgaste (figura 6.50b), así como en los bordes de la pista, tal como se observó en la topografía 3D de la huella de desgaste (figura 5.29e, en sección 5.6). A alta temperatura, el modo primario de daño parece ser la abrasión para el recubrimiento NiCrAlY, no se observa presencia de óxidos en la superficie como los encontrados en el recubrimiento NiCoCrAlY, debido que se tiene una menor cantidad de aluminio y se tiene una microestructura  $\gamma/\gamma'$ , la cual no favorece el crecimiento de óxidos como la alúmina, formándose óxidos no protectores que se remueven de la superficie de desgaste con facilidad, por ello se obtiene un volumen removido y una tasa de desgaste mucho mayor, cambiando a su vez los mecanismos de desgaste predominantes en este recubrimiento a alta temperatura. En la figura 6.51 se observa las zonas de abrasión en los ensayos a alta temperatura donde no se tiene presencia de óxidos (espectro de composición a la derecha de figura 6.51), y en otras zonas, se tienen cavidades donde se removió las partículas de óxido formadas durante el ensayo.

Si se comparan los resultados de la tasa de desgaste con recubrimientos NiCrAlY obtenidos por otros métodos, se tiene que la tasa de desgaste obtenida en el ensayo de bola sobre disco a 500 °C ( $2.39 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm) es ligeramente superior a la reportada para un recubrimiento NiCrAlY HVOF (alrededor de  $2 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/Nm) [Chen et al. 2013], aun cuando para este último el contenido de aluminio es mucho mayor (10% en peso) al contenido en nuestro recubrimiento láser NiCrAlY (6% en peso).

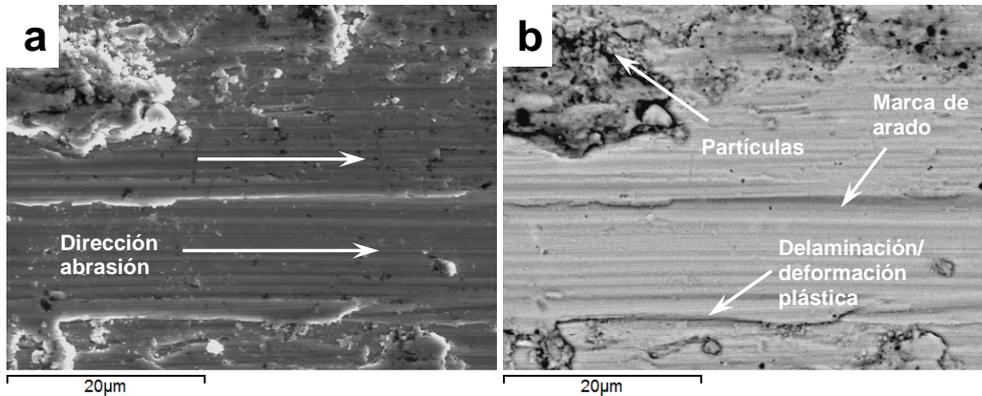


Figura 6.50 Micrografías SEM (20 kV 2000X) de la huella de desgaste (RT) del recubrimiento NiCrAlY a) Imagen en modo SE b) Imagen en modo BSE

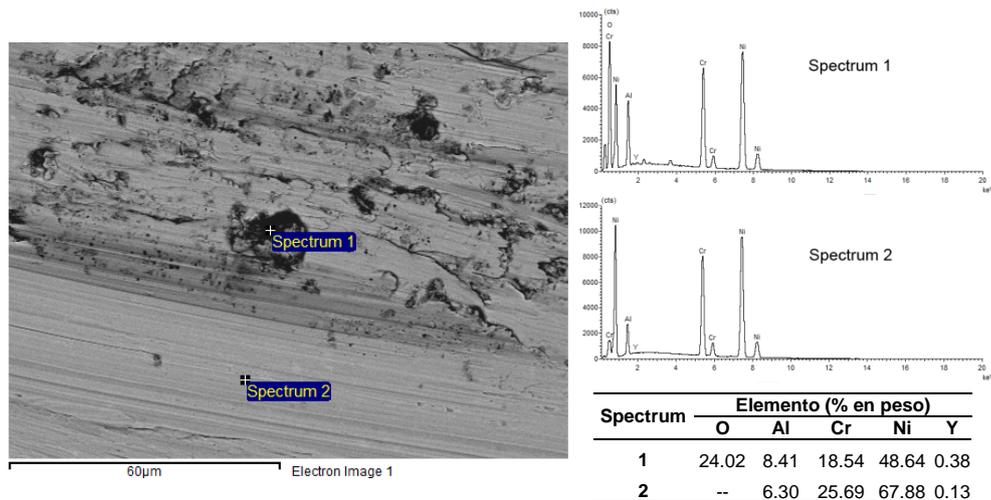


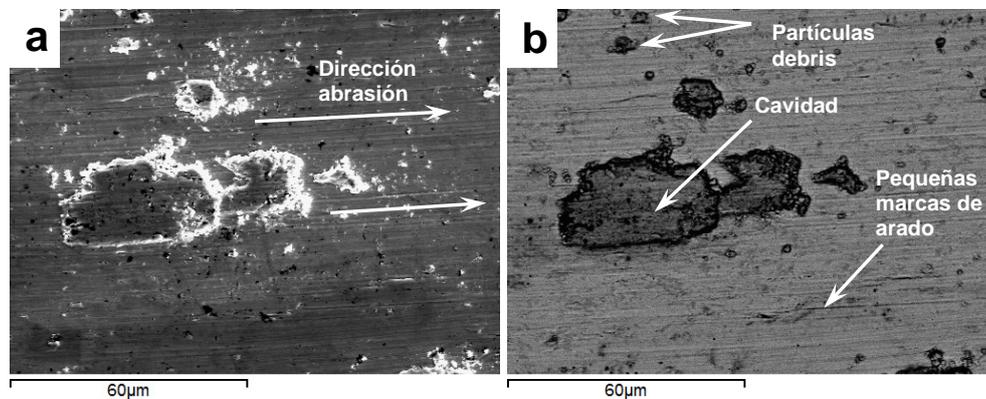
Figura 6.51 Micrografía SEM (20 kV modo BSE) de la huella de desgaste ensayada a alta temperatura (500 °C) para el recubrimiento NiCrAlY, a la derecha espectros de composición química

Las huellas de desgaste en el recubrimiento NiCrAlY son más anchas y profundas, por lo que el material removido es mayor a lo observado tanto para el sustrato como para el recubrimiento NiCoCrAlY, en los ensayos a temperatura ambiente como a alta temperatura, consecuentemente la tasa de desgaste se incrementa, por lo que este recubrimiento no mejora la resistencia al desgaste del sustrato.

### 6.4.3.3 Recubrimiento base níquel CoNiCrAlY

En el recubrimiento CoNiCrAlY ocurre lo contrario a lo observado en los recubrimientos base níquel en cuanto a la fricción, el fenómeno de arado y la adhesión se incrementan en la superficie del recubrimiento a alta temperatura, aumentando considerablemente el coeficiente de fricción, pasando de  $0.46 \pm 0.03$  (RT) a  $1.00 \pm 0.30$  (HT). Esto confirma que los recubrimientos láser MCrAlY tienen un comportamiento de fricción similar a temperatura ambiente pero radicalmente diferentes a alta temperatura.

La súper aleación base de cobalto tiene un mayor contenido de cobalto y cromo con un contenido de aluminio inferior a la aleación base de níquel NiCoCrAlY, una menor cantidad de fase  $\beta$ , que afecta a la cinética de oxidación de la superficie de contacto y el comportamiento de fricción, aumentando la resistencia al arado a alta temperatura. La figura 6.52 muestra las micrografías SEM de huella de desgaste del recubrimiento ensayado a temperatura ambiente, y en la figura 6.53 un detalle de la superficie de desgaste a alta temperatura con microanálisis por EDS. A temperatura ambiente, el modo principal de daño es la abrasión, con remoción parcial de material de recubrimiento (figuras 6.52a y 6.52b), en los bordes de la pista de desgaste se observa que el material se deforma plásticamente (figuras 5.29h y 5.29i de la sección 5.6) en el recubrimiento CoNiCrAlY, este comportamiento a temperatura ambiente es común a lo observado en los otros recubrimientos láser MCrAlY.

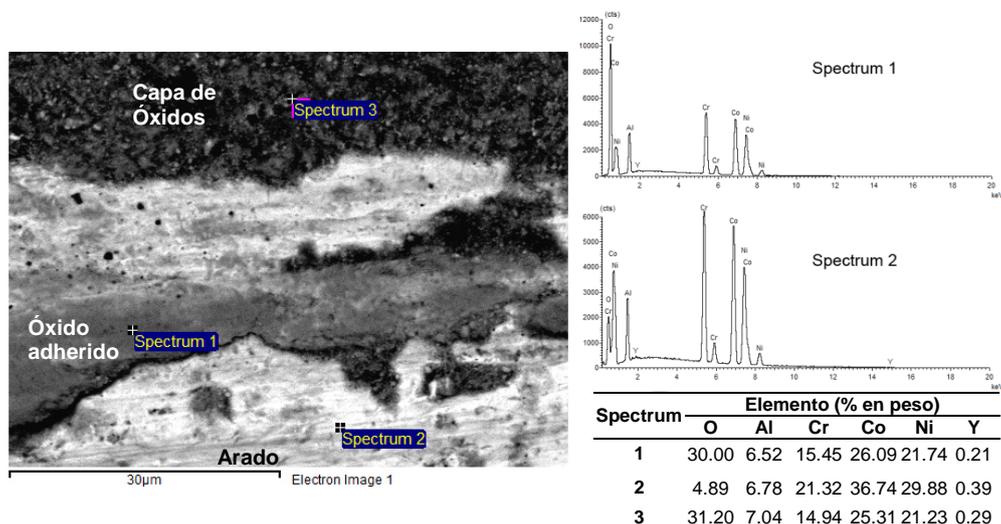


**Figura 6.52** Micrografías SEM (20 kV 2000X) de la huella de desgaste (RT) del recubrimiento CoNiCrAlY a) Imagen en modo SE b) Imagen en modo BSE

A alta temperatura se forman óxidos superficiales, cuya morfología y espectros de composición química se muestran en la figura 6.53. Se observan zonas con óxidos (Co,Ni)O,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y en menor proporción  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que posiblemente estén combinados para formar óxidos del tipo espinela complejos, como se evidenció también en los resultados de la oxidación a mayor temperatura en esta aleación. En algunas zonas de la

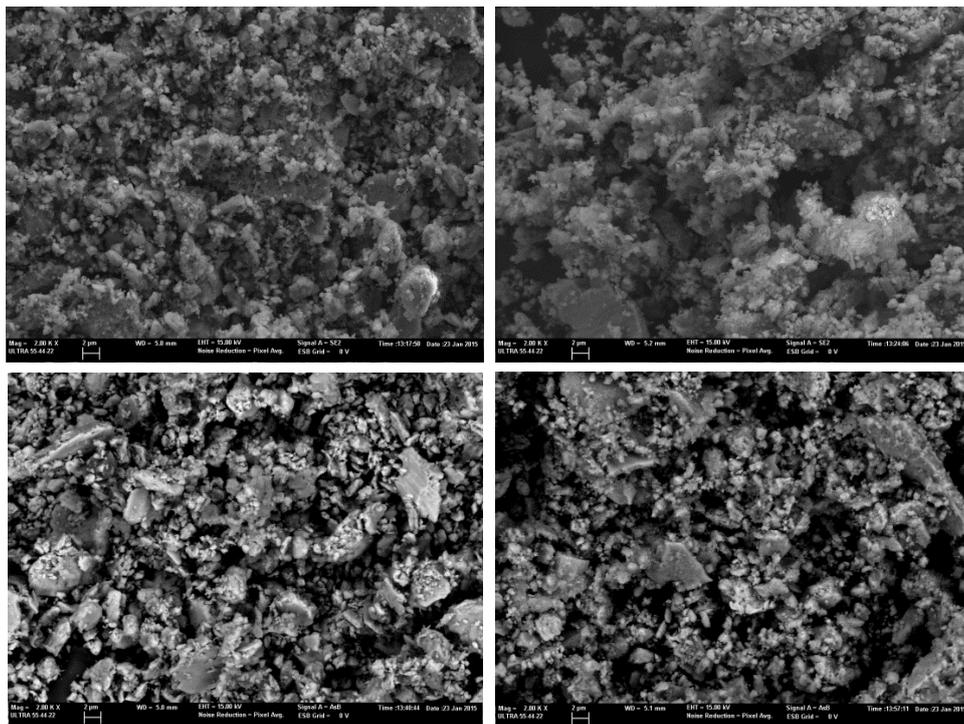
huella de desgaste esta capa de óxido se ha removido por el efecto abrasivo del contacto con la bola, y se evidencia el arado del material; En otras zonas se observa una capa de óxido adherida y deformada que modifica sensiblemente la superficie de contacto con la bola, y esto explica porque a alta temperatura se incrementa tanto la fricción, donde contribuye también la plasticidad de este material a alta temperatura, que es mayor a los otros recubrimientos evaluados.

Si se compara la tasa de desgaste del recubrimiento CoNiCrAlY con la obtenida en el sustrato AISI 304 se obtiene una reducción del 31.3 % en los ensayos a temperatura ambiente, lo cual es un buen resultado, además la tasa de desgaste obtenida es menos de la mitad de la reportada en un recubrimiento CoNiCrAlY obtenido por plasma spray [Lamuta et al. 2015], y ligeramente mayor a la obtenida en recubrimientos HVOF donde se obtiene una reducción cercana al 40% de lo obtenido en el sustrato [Khanna et al. 2015]. A alta temperatura se incrementa ligeramente la tasa de desgaste si se compara con la obtenida por el sustrato, pero esto no se debe a un mal comportamiento del recubrimiento láser CoNiCrAlY, sino más bien, al buen comportamiento obtenido por el sustrato ensayado a 500 °C, ya que a esta temperatura el acero inoxidable austenítico AISI 304 no se degrada y mantiene buenas propiedades ante el desgaste durante el tiempo que dura ensayo, reduciéndose su tasa de desgaste en un 84.6% a alta temperatura, lo que sugiere que este estudio se lleve a cabo a temperaturas superiores en los recubrimientos láser, con la finalidad de evaluar si se mantiene este comportamiento, lo cual no pudo realizarse por no disponer de un tribómetro capaz de calentar a más de 500 °C las muestras de ensayo.



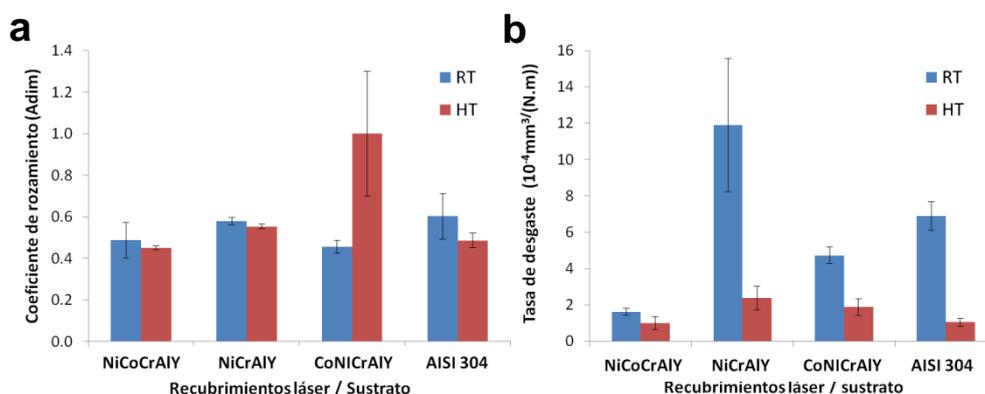
**Figura 6.53** Micrografía SEM (20 kV modo BSE) de la huella de desgaste ensayada a alta temperatura (500 °C) para el recubrimiento CoNiCrAlY, a la derecha espectros de composición química de las zonas indicadas

Los mecanismos de desgaste presentes en los recubrimientos láser NiCoCrAlY y CoNiCrAlY son similares, sin embargo, al evaluar las partículas de residuo (debris) luego de los ensayos de desgaste se observan diferencias, tal como se observa en las micrografías de la figura 6.54, la primera es que las partículas de desgaste del recubrimiento NiCoCrAlY tienen una morfología más esférica, producto de la abrasión, con aglomerados y poca evidencia de desprendimiento de porciones del recubrimiento por fractura o fatiga (figuras 6.54a y 6.54b), mientras que las partículas de desgaste del recubrimiento CoNiCrAlY son de mayor tamaño y con aristas más irregulares y agudas, que indican que éste recubrimiento tiene una menor resistencia y hay fracturas de porciones mayores del recubrimiento (figuras 6.54c y 6.54d) lo cual genera un mayor volumen removido y mayor tasa de desgaste. En el caso del recubrimiento NiCoCrAlY se observa que a alta temperatura los residuos están más aglomerados (figura 6.54b), provenientes de la remoción de las capas de óxidos adheridas a la superficie oxidada.



**Figura 6.54** Gráfica comparativa de micrografías (FESEM 15 kV 2000X modo SE) de los residuos de desgaste (partículas debris) luego de ensayos de desgaste: **a)** NiCoCrAlY ensayo RT **b)** NiCoCrAlY ensayo HT **c)** CoNiCrAlY ensayo RT y **d)** CoNiCrAlY ensayo HT

Si se comparan los resultados obtenidos entre el resto de recubrimientos láser MCrAlY desarrollados en este trabajo con el comportamiento del sustrato de acero inoxidable se tiene que la mayor reducción de la tasa de desgaste a baja y alta temperatura se ha obtenido en el recubrimiento NiCoCrAlY, tal como se observa en las gráficas comparativas de los resultados obtenidos de la figura 6.55a y 6.55b. A alta temperatura los recubrimientos láser y el sustrato tienen un mejor comportamiento de desgaste por fricción deslizante debido a la formación de capas compactas de óxidos (recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY) y partículas de aleación parcialmente oxidadas en la superficie de deslizamiento [Stott 2002] que reducen el desgaste a 500 °C. De los recubrimientos evaluados el mejor comportamiento se presenta en el NiCoCrAlY mientras que el menos favorable ha sido el NiCrAlY.



**Figura 6.54** Gráfica comparativa de los resultados obtenidos en los ensayos tribológicos: **a)** coeficiente de rozamiento ensayos RT y HT, **b)** Tasa de desgaste ensayos RT y HT

El resumen de los mecanismos de desgaste observados en la superficie de la huella tanto en los recubrimientos láser MCrAlY como en el sustrato se recopilan en la tabla 6.5. Se puede decir que a temperatura ambiente predomina el mecanismo de abrasión debido al efecto de contacto con la dura bola de alúmina utilizada como contramaterial, generando el arado de la superficie, luego en los materiales de menor dureza se acompaña con la deformación plástica, mientras que en los recubrimientos base níquel se evidencio también delaminación. A alta temperatura el mecanismo principal es la abrasión evidenciada por el arado y acompañada de abrasión por un tercer cuerpo (partículas de óxido y parcialmente oxidadas) lo cual reduce la tase de desgaste. Se observó también deformación plástica en los bordes de la huella de desgaste y la adhesión de una capa de óxidos localizada en algunas zonas de la superficie desgastada en los recubrimientos láser NiCoCrAlY y CoNiCrAlY.

**Tabla 6.5** Resumen de mecanismos de desgaste observados en los recubrimientos láser y el sustrato a baja y alta temperatura (RT y HT respectivamente)

Material / Recubrimiento	Mecanismos de desgaste	
	RT	HT
<b>AISI 304</b>	- Abrasión - Deformación plástica	- Abrasión/Arado - Deformación plástica en bordes
<b>NiCoCrAlY</b>	- Abrasión/arado - Delaminación	- Abrasión/tercer cuerpo - Adhesión de óxidos - Abrasión/arado - Deformación plástica en bordes
<b>NiCrAlY</b>	- Abrasión/arado - Delaminación - Deformación plástica	- Abrasión/arado - Deformación plástica en bordes
<b>CoNiCrAlY</b>	- Abrasión/arado	- Abrasión/tercer cuerpo - Adhesión de óxidos - Abrasión/arado - Deformación plástica en bordes



# Capítulo 7

## Conclusiones

Como conclusión general el proceso de plaqueado láser coaxial (*coaxial laser cladding*) es una técnica novel que permite obtener recubrimientos MCrAlY que mejoran las propiedades mecánicas, así como el comportamiento de oxidación y desgaste a alta temperatura del acero inoxidable austenítico AISI 304, lo cual es un aporte al desarrollo de nuevos sistemas de barrera térmica donde se incorpore el plaqueado láser coaxial como método de deposición para la obtención de recubrimientos de anclaje (*bond coats*). Del análisis y discusión de los resultados obtenidos en esta investigación se obtienen las siguientes conclusiones mostradas de acuerdo a la secuencia metodológica planteada en el trabajo:

### 7.1. Parámetros de procesamiento láser coaxial

- Los tres polvos prealeados MCrAlY seleccionados (NiCoCrAlY, NiCrAlY y CoNiCrAlY) presentan una adecuada granulometría, fluidez y morfología para el proceso de plaqueado láser coaxial.
- Se ha seleccionado una combinación de parámetros de procesamiento láser que aportan una energía específica de  $36.67 \text{ J/mm}^2$ , con la cual se logra la completa fusión de las superaleaciones MCrAlY sobre láminas de acero inoxidable austenítico AISI 304 con una alta eficiencia, logrando en los recubrimientos obtenidos una adecuada geometría, mínima dilución, bajo nivel de porosidad y buena unión metalúrgica con el sustrato.

- La combinación de caudales y gases de protección (He y Ar) utilizados en este trabajo minimizan considerablemente los defectos que pueden presentarse en el plasmado láser, tales como oxidación, porosidad y rugosidad superficial.

## **7.2. Microestructura de los recubrimientos láser MCrAlY**

- Los recubrimientos láser MCrAlY obtenidos presentan una microestructura dendrítica típica de procesos de solidificación rápida. La microestructura es  $\gamma/\beta$  para los recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY, confirmada con DRX, con zonas ricas en Itrio encontradas en los límites  $\gamma/\gamma'$  y  $\gamma/\beta$  y distribuidas dentro de los recubrimientos. El recubrimiento NiCrAlY tiene una microestructura  $\gamma/\gamma'$ , confirmada también por DRX.
- Se ha constatado en los recubrimientos láser obtenidos por solape de cordones, una mínima dilución geométrica y química, conservándose las propiedades y características propias de las superaleaciones empleadas en los recubrimientos.
- Los recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY presentan un cambio en la morfología de las dendritas hacia la superficie de los recubrimientos, cambiando a una estructura dendrítica celular debido al cambio brusco en la relación entre gradiente de temperatura y velocidad de solidificación hacia la zona superficial. Constatándose un ligero incremento en la cantidad de fase  $\beta$  formada en los espacios interdendríticos que incrementa la dureza y las propiedades mecánicas en esa zona de los recubrimientos. A mayor contenido de aluminio en la superaleación mayor cantidad de fase  $\beta$ , ya que este elemento estabiliza la fase  $\beta$  durante la solidificación.

## **7.3. Propiedades mecánicas de los recubrimientos láser MCrAlY**

- Los recubrimientos láser MCrAlY presentan una dureza superior al sustrato de acero inoxidable AISI 304. La dureza de las principales fases que componen a los recubrimientos ha sido medida mediante nanoindentación. La fase  $\beta$  rica en aluminio es más dura que la fase  $\gamma$ , por lo que en recubrimientos MCrAlY con microestructura  $\gamma/\beta$  la dureza puede ser mayor que en recubrimientos  $\gamma/\gamma'$ . El recubrimiento láser NiCoCrAlY es el más duro, su dureza duplica la dureza del sustrato, mientras que el recubrimiento NiCrAlY es el de menor dureza.
- El módulo elástico del recubrimiento láser NiCrAlY es ligeramente superior al del acero inoxidable austenítico, mientras que los módulos elásticos de los recubrimientos NiCoCrAlY y CoNiCrAlY son inferiores al del sustrato, ésta propiedad tiene un comportamiento inversamente proporcional a la dureza del recubrimiento láser, por lo que a mayor cantidad de fase  $\beta$ , se obtiene un me-

nor módulo elástico y menor ductilidad en los recubrimientos con microestructura  $\gamma/\beta$ .

- Los recubrimientos láser MCrAlY desarrollados presentaron un buen comportamiento en los ensayos de flexión de tres puntos, todos fallaron en el rango plástico, con una resistencia de fallo superior al límite elástico del sustrato. El menos resistente fue el recubrimiento NiCoCrAlY, el cual presentó un comportamiento elástico-frágil, con un modo de fallo por delaminación y grietas desde la zona de interface con el sustrato, mientras que el más resistente fue el recubrimiento CoNiCrAlY, el cual presentó un comportamiento elástico-plástico, fallo por grieta sin delaminación alguna y con alta ductilidad.
- Se evidenció una marcada anisotropía en el comportamiento a flexión de acuerdo al sentido de deposición de los cordones solapados. Reduciéndose significativamente la resistencia en la orientación transversal, debido a que una mayor cantidad de intercara de cordones favorece la fractura intergranular en las zonas dendríticas con cambios bruscos en la dirección de solidificación, además de una menor homogeneidad en la unión metalúrgica de los cordones con el sustrato.

#### 7.4. Comportamiento ante la oxidación a alta temperatura

- Los recubrimientos láser MCrAlY presentan un excelente comportamiento ante la oxidación a alta temperatura, evaluada a 1100 °C hasta 200 horas, ya que son capaces de formar una capa estable de alúmina que actúa como barrera, restringiendo la difusión del oxígeno al interior del recubrimiento y hacia el sustrato. Su crecimiento descrito con una ley potencial indica que está regido por mecanismos de difusión del aluminio y el oxígeno principalmente. La ganancia de peso por unidad de superficie es baja en los recubrimientos láser, siendo al menos 50 veces menor a la obtenida para el sustrato.
- El espesor de la capa de alúmina formada en el recubrimiento oxidado NiCoCrAlY es casi el doble del espesor de la capa de alúmina obtenida en el recubrimiento CoNiCrAlY, para el mismo tiempo de oxidación, en éste último se forman dos capas dentro de la cascarilla de óxido, una capa superior porosa de óxidos combinados del tipo  $(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$  que se densifica con el tiempo de oxidación y otra inferior de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mientras que en los recubrimientos base níquel se forma una capa única de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con inclusiones de óxidos de itrio-aluminio del tipo  $(\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YAlO}_3)$ .
- El plaqueado láser coaxial genera una distribución uniforme de las partículas o zonas ricas en itrio en la microestructura, lo cual contribuye al crecimiento y

distribución homogénea de los óxidos de itrio-aluminio ( $Y_2O_3/YAlO_3$ ) que favorecen a su vez el crecimiento de una capa estable, adherente, gruesa y compacta de alúmina con el tiempo de oxidación.

### **7.5. Comportamiento de fricción y desgaste a baja y a alta temperatura**

- A temperatura ambiente, los recubrimientos láser NiCoCrAlY y CoNiCrAlY mejoran en general el comportamiento ante la fricción y el desgaste del acero inoxidable AISI 304, disminuyendo el coeficiente de roce y la tasa de desgaste. Por el contrario el recubrimiento NiCrAlY tiene un peor comportamiento de fricción y desgaste que el sustrato, obteniéndose una mayor fricción y mayor tasa de desgaste.
- A alta temperatura sólo el recubrimiento láser NiCoCrAlY mejora el comportamiento ante la fricción y el desgaste del acero inoxidable AISI 304, disminuyendo ligeramente el coeficiente de roce y la tasa de desgaste obtenida. Estos resultados permiten aseverar que la mejor alternativa para mejorar el comportamiento tribológico a 500 °C ha sido la superaleación NiCoCrAlY, lo que motiva a investigar en trabajos futuros el comportamiento de éstos recubrimientos láser a mayores temperaturas de trabajo.
- El procesado láser coaxial tiene una fuerte influencia en los múltiples mecanismos de desgaste presentes en los recubrimientos obtenidos, ya que se ha observado que la microestructura y propiedades mecánicas resultantes permiten reducir las tasas de desgaste en comparación con recubrimientos de anclaje NiCoCrAlY y CoNiCrAlY obtenidos por procesos de proyección térmica como HVOF y plasma spray, en los cuales el mecanismo de abrasión es más severo.

# Capítulo 8

## Futuras líneas de investigación

Todo trabajo de investigación permite descubrir nichos para ampliar los conocimientos, en este trabajo se han descubierto varios y se plantean inquietudes que permiten plantear futuras líneas de investigación asociadas a la problemática abordada, las cuales se resumen brevemente en este capítulo.

### 8.1. Obtención de sistemas de barrera térmica

Una vez evaluado el comportamiento a alta temperatura de los recubrimientos láser MCrAlY y obtenido resultados satisfactorios es posible desarrollar una nueva generación de sistemas de barrera térmica, para ello se debe lograr un recubrimiento láser coaxial de menor espesor, de unas 100  $\mu\text{m}$ , que sirva como capa de anclaje en el sistema (*bond coat*), ello conlleva, partiendo del conocimiento aportado por este trabajo, seleccionar los parámetros de procesamiento láser, partiendo de que una energía específica cercana a 36.67  $\text{J}/\text{mm}^2$  es adecuada para lograr la fusión de las superaleaciones MCrAlY. Obtener un menor espesor de recubrimiento conlleva reducir la cantidad de polvo aportado por unidad de tiempo y quizás aumentar la velocidad de barrido del haz, además de reducir el diámetro del haz láser enfocado sobre el sustrato. Los gases de protección y transporte han permitido reducir los defectos, y el porcentaje de solape de 40% puede ser un punto de partida para la obtención de esta capa de anclaje. Como siguiente paso, se debe estudiar la factibilidad de realizar una pre-oxidación de la capa de anclaje o no, luego se debe seleccionar el material cerámico a utilizar como capa externa del sistema, así como el proceso de deposición, para posteriormente evaluar el comportamiento en conjunto del nuevo sistema de barrera térmica y la comparación de su rendimiento con los sistemas actuales.

## **8.2. Evaluación del recubrimiento láser a corrosión-oxidación a altas temperaturas**

Una evaluación que resulta particularmente interesante luego de realizar el ensayo de oxidación isotérmica es el estudio del comportamiento de estos recubrimientos láser en atmosferas similares a los que se sometería en condiciones de servicio, por ejemplo, en los componentes de turbinas para el sector aeronáutico y de generación de energía. Un ensayo de corrosión-oxidación en atmosferas combinadas de vapor de agua y gases de combustión a temperaturas entre 1000 y 1200 °C resulta conveniente, este ensayo en particular es poco común y no se dispone en el ITM ni en la UPV del equipamiento necesario para llevarlo a cabo, por lo que sin duda es una línea de investigación interesante para la aplicación de los recubrimientos láser MCrAlY en nuevos sistemas de barrera térmica.

## **8.3. Estudio de los mecanismos de desgaste a elevadas temperaturas**

En la actualidad los equipos para ensayo tribológico diseñados en particular para ensayos a alta temperatura tienen un rango de temperaturas de ensayo un tanto limitado, generalmente menores a 700 °C, y la utilización incipiente de los recubrimientos láser MCrAlY puede tener un campo de aplicación en el sector petroquímico y el automotor, donde existen componentes de máquinas y para procesos que requieren un buen comportamiento ante la fricción y el desgaste a mayores temperaturas, allí es donde surge la necesidad de plantear como alternativa un recubrimiento láser MCrAlY sobre el material de sustrato a utilizar. La futura línea de investigación sería desarrollar equipos de ensayo de desgaste del tipo pin/bola sobre disco que sean capaces de trabajar con una mayor rango de temperaturas, hasta los 1100 °C, lo que permitiría estudiar mejor los mecanismos de fricción y desgaste que se presentan en este tipo de recubrimientos con temperaturas cercanas a la de servicio, y que abrirían una ventana de aplicaciones amplia para estos recubrimientos.

# Referencias bibliográficas

ABIOYE, T.E., FOLKES, J. and CLARE, A.T., 2013. A Parametric Study of Inconel 625 Wire Laser Deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, 12, vol. 213, no. 12, pp. 2145-2151 ISSN 0924-0136.

AJDELSZTAJN, L., et al, 2002. Oxidation Behavior of HVOF Sprayed Nanocrystalline NiCrAlY Powder. *Materials Science and Engineering: A*, 12/15, vol. 338, no. 1–2, pp. 33-43 ISSN 0921-5093.

AL-ANAZI, D., HASHMI, M.S.J. and YILBAS, B.S., 2006. Three-Point Bend Testing of HVOF AMDRY 9954 Coating on Ti–6Al–4V Alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 5/25, vol. 174, no. 1–3, pp. 204-210 ISSN 0924-0136.

ANTOU, G., et al, 2006. Modification of Thermal Barrier Coating Architecture by in Situ Laser Remelting. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 16, pp. 3583-3597 ISSN 0955-2219.

ASTM., 2014. *ASTM E290-14: Standard Test Methods for Bend Testing of Material for Ductility*. West Conshohocken, PA, USA: .

ASTM., 2013. *ASTM E855-08: Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading*. West Conshohocken, PA, USA: .

ASTM., 2010. *ASTM G99-05: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. West Conshohocken, PA, USA: .

ASTM., 2008. *ASTM E384-08: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*. West Conshohocken, PA, USA: .

ASTM., 2003. *ASTM A666-03: Standard Specification for Annealed Or Cold-Worked Austenitic Stainless Steel Sheet, Strip, Plate, and Flat Bar*. West Conshohocken, PA, USA: .

BEZENÇON, C., SCHNELL, A. and KURZ, W., 2003. Epitaxial Deposition of MCrAlY Coatings on a Ni-Base Superalloy by Laser Cladding. *Scripta Materialia*, 10, vol. 49, no. 7, pp. 705-709 ISSN 1359-6462.

BHADESHIA, H.K.D.H., 2014. *Nickel Based Superalloys*. Available from: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html>.

BHUSHAN, B., 2013. *Principles and Applications of Tribology*. Wiley ISBN 9781118403013.

BLAU, P.J. and BUDINSKI, K.G., 1999. Development and use of ASTM Standards for Wear testing1. *Wear*, 4, vol. 225–229, Part 2, no. 0, pp. 1159-1170 ISSN 0043-1648.

BOLELLI, G., CANNILLO, V., LUSVARGHI, L. and MANFREDINI, T., 2006. Wear Behaviour of Thermally Sprayed Ceramic Oxide Coatings. *Wear*, 12/20, vol. 261, no. 11–12, pp. 1298-1315 ISSN 0043-1648.

BOYCE, M.P., 2012. *Gas Turbine Engineering Handbook*. Butterworth-Heinemann ISBN 9780123838421.

BRODIN, H. and ESKNER, M., 2004. The Influence of Oxidation on Mechanical and Fracture Behaviour of an Air Plasma-Sprayed NiCoCrAlY Bondcoat. *Surface and Coatings Technology*, 10/1, vol. 187, no. 1, pp. 113-121 ISSN 0257-8972.

BURŠÍK, J., BROŽ, P. and POPOVIČ, J., 2006. Microstructure and Phase Equilibria in Ni–Al–Cr–Co Alloys. *Intermetallics*, 0, vol. 14, no. 10–11, pp. 1257-1261 ISSN 0966-9795.

CANDEL, J., 2012. *ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS DE CARBURO DE TITANIO Y MATRIZ DE TITANIO DEPOSITADOS POR LÁSER*. España: Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia.

CAO, J., et al, 2013. Effect of Overlap Rate on Recrystallization Behaviors of Laser Solid Formed Inconel 718 Superalloy. *Optics & Laser Technology*, 2, vol. 45, no. 0, pp. 228-235 ISSN 0030-3992.

CHEN, J., et al, 2013. Tribological Properties of Adaptive NiCrAlY–Ag–Mo Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying. *Surface and Coatings Technology*, 11/25, vol. 235, no. 0, pp. 521-528 ISSN 0257-8972.

CHUN, G., JIANMIN, C., RUNGANG, Y. and JIANSONG, Z., 2013. Microstructure and High Temperature Wear Resistance of Laser Cladding NiCoCrAlY/ZrB<sub>2</sub> Coating. *Rare Metal Materials and Engineering*, 8, vol. 42, no. 8, pp. 1547-1551 ISSN 1875-5372.

DAVIS, J.R., 2000. *Nickel, Cobalt, and their Alloys*. ASM International Handbook Committee ed., ASM International ISBN 9780871706850.

- DE OLIVEIRA, U., OCELÍK, V. and DE HOSSON, J.T.M., 2005. Analysis of Coaxial Laser Cladding Processing Conditions. *Surface and Coatings Technology*, 7/22, vol. 197, no. 2–3, pp. 127-136 ISSN 0257-8972.
- DEY, G.K., 2003. Physical Metallurgy of Nickel Aluminides. *Sadhana*, 02/01, vol. 28, no. 1-2, pp. 247-262 ISSN 0256-2499.
- DI FERDINANDO, M., et al, 2010. Isothermal Oxidation Resistance Comparison between Air Plasma Sprayed, Vacuum Plasma Sprayed and High Velocity Oxygen Fuel Sprayed CoNiCrAlY Bond Coats. *Surface and Coatings Technology*, 4/25, vol. 204, no. 15, pp. 2499-2503 ISSN 0257-8972.
- DIN., 1992. *DIN 50324: Measuring Friction and Wear: Model Experiments on Sliding Friction in Solids (Ball on Disc System)*. Germany: .
- DONACHIE, M. and DONACHIE, S., 2002. *Superalloys: A Technical Guide*. 2ed ed. USA: ASM international.
- DREZET, J.M. and MOKADEM, S., 2006. Marangoni Convection and Fragmentation in LASER Treatment. *Materials Science Forum*, vol. 508, pp. 257-262.
- DUTTA MAJUMDAR, J. and MANNA, I., 2011. Laser Material Processing. *International Materials Reviews*, vol. 56, no. 5, pp. 341-388.
- ESKNER, M. and SANDSTRÖM, R., 2004. Measurement of the Elastic Modulus of a Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating using Spherical Indentation. *Surface and Coatings Technology*, 1/30, vol. 177–178, pp. 165-171 ISSN 0257-8972.
- GÄUMANN, M., BEZENÇON, C., CANALIS, P. and KURZ, W., 2001. Single-Crystal Laser Deposition of Superalloys: Processing–microstructure Maps. *Acta Materialia*, 4/2, vol. 49, no. 6, pp. 1051-1062 ISSN 1359-6454.
- GIL, A., et al, 2009. Y-Rich Oxide Distribution in Plasma Sprayed MCrAlY-Coatings Studied by SEM with a Cathodoluminescence Detector and Raman Spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 11/15, vol. 204, no. 4, pp. 531-538 ISSN 0257-8972.
- HAYNES, J.A., FERBER, M.K. and PORTER, W.D., 2000. Thermal Cycling Behavior of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings with various MCrAlX Bond Coats. *Journal of Thermal Spray Technology*, 03/01, vol. 9, no. 1, pp. 38-48 ISSN 1059-9630.
- HE, J., GUO, H., PENG, H. and GONG, S., 2013. Microstructural, Mechanical and Oxidation Features of NiCoCrAlY Coating Produced by Plasma Activated EB-PVD. *Applied Surface Science*, 6/1, vol. 274, no. 0, pp. 144-150 ISSN 0169-4332.
- HEBSUR, M.G. and MINER, R.V., 1986. High Temperature Tensile and Creep Behaviour of Low Pressure Plasma-Sprayed Ni-Co-Cr-Al-Y Coating Alloy. *Materials Science and Engineering*, vol. 83, pp. 239-245.

- HEMKER, K.J., MENDIS, B.G. and EBERL, C., 2008. Characterizing the Microstructure and Mechanical Behavior of a Two-Phase NiCoCrAlY Bond Coat for Thermal Barrier Systems. *Materials Science and Engineering: A*, 6/15, vol. 483–484, pp. 727–730 ISSN 0921-5093.
- HEMMATI, I., OCELÍK, V. and DE HOSSON, J.T.M., 2012. Dilution Effects in Laser Cladding of Ni–Cr–B–Si–C Hardfacing Alloys. *Materials Letters*, 10/1, vol. 84, pp. 69–72 ISSN 0167-577X.
- HIGUERA, V., BELZUNCE, F.J. and RIBA, J., 2006. Influence of the Thermal-Spray Procedure on the Properties of a CoNiCrAlY Coating. *Surface and Coatings Technology*, 5/8, vol. 200, no. 18–19, pp. 5550–5556 ISSN 0257-8972.
- HOLMBERG, K., RONKAINEN, H., LAUKKANEN, A. and WALLIN, K., 2007. Friction and Wear of Coated Surfaces — Scales, Modelling and Simulation of Tribo-mechanisms. *Surface and Coatings Technology*, 12/15, vol. 202, no. 4–7, pp. 1034–1049 ISSN 0257-8972.
- HOWSE, D.S. and LUCAS, W., 2000. Investigation into Arc Constriction by Active Fluxes for Tungsten Inert Gas Welding. *Science and Technology of Welding and Joining*, 06/01; 2015/04, vol. 5, no. 3, pp. 189–193 ISSN 1362-1718.
- ITOH, Y., SAITOH, M. and ISHIWATA, Y., 1999. Influence of High-Temperature Protective Coatings on the Mechanical Properties of Nickel-Based Superalloys. *Journal of Materials Science*, 08/01, vol. 34, no. 16, pp. 3957–3966 ISSN 0022-2461.
- IWAMOTO, H., et al, 1998. High Temperature Oxidation Behavior of Laser Clad NiCrAlY Layer. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 241, no. 1, pp. 251–258.
- JIANG, J., STOTT, F.H. and STACK, M.M., 2004. A Generic Model for Dry Sliding Wear of Metals at Elevated Temperatures. *Wear*, 5, vol. 256, no. 9–10, pp. 973–985 ISSN 0043-1648.
- JIN, Z., 1981. A Study of the Range of Stability of Sigma Phase in some Ternary Systems. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 10, no. 6, pp. 279–287.
- JUÁREZ, J., et al, 2010. Spark Plasma Sintering and Characterization of NiCoCrAlY-Ta Superalloy Powder. *Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 4, pp. 57–63.
- KALPAKJIAN, S., SCHMID, S.R., GARCÍA, G.S. and LÓPEZ, U.F., 2002. *Manufactura, Ingeniería y Tecnología*. Pearson Educación ISBN 9789702601371.
- KAPLIN, C. and BROCHU, M., 2014. The Effect of Grain Size on the Oxidation of NiCoCrAlY. *Applied Surface Science*, 5/15, vol. 301, no. 0, pp. 258–263 ISSN 0169-4332.
- KHANNA, A.S. and RATHOD, W.S., 2015. Development of CoNiCrAlY Oxidation Resistant Hard Coatings using High Velocity Oxy Fuel and Cold Spray Techniques.

- International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 3, vol. 49, no. 0, pp. 374-382 ISSN 0263-4368.
- KIM, D., et al, 2009. Evaluation of the Degradation of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings using Nano-Indentation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 12, pp. 7271-7277.
- KIM, D., et al, 2014. Quantitative Analysis on the Depletion Rate of  $\hat{\text{I}}^2$ -NiAl Phases in MCrAlY Coating. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 02/01, vol. 28, no. 2, pp. 513-519 ISSN 1738-494X.
- KIM, H. and KWEON, Y., 1999. Elastic Modulus of Plasma-Sprayed Coatings Determined by Indentation and Bend Tests. *Thin Solid Films*, 3/26, vol. 342, no. 1-2, pp. 201-206 ISSN 0040-6090.
- KOSEKI, T., 2009. Solidification and Solidification Structure Control of Weld Metals. *Welding International*, vol. 16, no. 5, pp. 347-365.
- KWOK, C.T., et al, 2011. Effect of Laser Surface Melting on Intergranular Corrosion Behaviour of Aged Austenitic and Duplex Stainless Steels. *Corrosion Science*, 4, vol. 53, no. 4, pp. 1581-1591 ISSN 0010-938X.
- LAMUTA, C., DI GIROLAMO, G. and PAGNOTTA, L., 2015. Microstructural, Mechanical and Tribological Properties of Nanostructured YSZ Coatings Produced with Different APS Process Parameters. *Ceramics International*, pp. Accepted In Press ISSN 0272-8842.
- LANCASTER, J.K., 1967. The Influence of Substrate Hardness on the Formation and Endurance of Molybdenum Disulphide Films. *Wear*, 0, vol. 10, no. 2, pp. 103-117 ISSN 0043-1648.
- LEE, J., TSAI, P. and CHANG, C., 2008. Microstructure and Thermal Cyclic Performance of Laser-Glazed Plasma-Sprayed ceria-yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 8/30, vol. 202, no. 22-23, pp. 5607-5612 ISSN 0257-8972.
- LI, J.F., et al, 2004. Improvement in Wear Resistance of Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Coating using Nanostructured Powder. *Tribology International*, 1, vol. 37, no. 1, pp. 77-84 ISSN 0301-679X.
- LI, W.Z., et al, 2009. Damage Behavior of the NiCrAlY Coating Systems with Or without Barrier Layer during Three-Point Bending. *Materials Science and Engineering: A*, 6/25, vol. 512, no. 1-2, pp. 117-125 ISSN 0921-5093.
- LI, Y. and MA, J., 1997. Study on Overlapping in the Laser Cladding Process. *Surface and Coatings Technology*, 3/15, vol. 90, no. 1-2, pp. 1-5 ISSN 0257-8972.

- LIANG, J.J., et al, 2011. Influence of Re on the Properties of a NiCoCrAlY Coating Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 27, no. 5, pp. 408-414 ISSN 1005-0302.
- LIPKIN, D.M. and CLARKE, D.R., 1996. Measurement of the Stress in Oxide Scales Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys. *Oxidation of Metals*, 04/01, vol. 45, no. 3-4, pp. 267-280 ISSN 0030-770X.
- MARGINEAN, G. and UTU, D., 2012. Cyclic Oxidation Behaviour of Different Treated CoNiCrAlY Coatings. *Applied Surface Science*, 8/1, vol. 258, no. 20, pp. 8307-8311 ISSN 0169-4332.
- MAYORAL, M.C., et al, 2008. Aluminium Depletion in NiCrAlY Bond Coatings by Hot Corrosion as a Function of Projection System. *Surface and Coatings Technology*, 2/1, vol. 202, no. 9, pp. 1816-1824 ISSN 0257-8972.
- MENG, Q., GENG, L. and NI, D., 2005. Laser Cladding NiCoCrAlY Coating on Ti-6Al-4V. *Materials Letters*, 9, vol. 59, no. 22, pp. 2774-2777 ISSN 0167-577X.
- MERCIER, D., GAUNTT, B.D. and BROCHU, M., 2011. Thermal Stability and Oxidation Behavior of Nanostructured NiCoCrAlY Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 5/25, vol. 205, no. 17-18, pp. 4162-4168 ISSN 0257-8972.
- NIJDAM, T., KWAKERNAK, C. and SLOOF, W., 2006. The Effects of Alloy Microstructure Refinement on the Short-Term Thermal Oxidation of NiCoCrAlY Alloys, vol. 37, no. 3, pp. 683-693 ISSN - 1073-5623.
- NIJDAM, T.J., JEURGENS, L.P.H. and SLOOF, W.G., 2005. Promoting Exclusive  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Growth upon High-Temperature Oxidation of NiCrAl Alloys: Experiment Versus Model Predictions. *Acta Materialia*, 4, vol. 53, no. 6, pp. 1643-1653 ISSN 1359-6454.
- NIJDAM, T.J. and SLOOF, W.G., 2008. Effect of Y Distribution on the Oxidation Kinetics of NiCoCrAlY Bond Coat Alloys. *Oxidation of Metals*, 02/01, vol. 69, no. 1-2, pp. 1-12 ISSN 0030-770X.
- OCELÍK, V., NENADL, O., PALAVRA, A. and DE HOSSON, J.T.M., 2014. On the Geometry of Coating Layers Formed by Overlap. *Surface and Coatings Technology*, 3/15, vol. 242, pp. 54-61 ISSN 0257-8972.
- OLIVER, W.C. and PHARR, G.M., 2004. Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology. *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 01, pp. 3-20.
- OQUAB, D., ESTOURNES, C. and MONCEAU, D., 2007. Oxidation Resistant Aluminized MCrAlY Coating Prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). *Advanced Engineering Materials*, vol. 9, no. 5, pp. 413-417 ISSN 1527-2648.

- PARTES, K., et al, 2008. High Temperature Behaviour of NiCrAlY Coatings made by Laser Cladding. *Surface and Coatings Technology*, 2/15, vol. 202, no. 10, pp. 2208-2213 ISSN 0257-8972.
- PEREIRA, J., CANDEL, J., AMADO, J. and AMIGÓ, V., 2014a. ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DE NiCoCrAlYTa PROYECTADOS POR LÁSER SOBRE LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L (*GEOMETRIC AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF LASER CLAD Ni-CoCrAlYTa COATING ON STAINLESS STEEL AISI 316L*). *Revista Latinoamericana De Metalurgia y Materiales*, vol. 34, no. 2, pp. 209-217.
- PEREIRA, J., CANDEL, J., AMADO, J. and AMIGÓ, V., 2014b. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS NiCoCrAlYTa OBTENIDOS POR LÁSER COAXIAL Y POR REFUSIÓN LÁSER SOBRE AISI 316L. *Revista Colombiana De Materiales*, vol. 5, pp. 127-132.
- PEREIRA, J.C., ZAMBRANO, J.C., AFONSO, C.R.M. and AMIGÓ, V., 2015a. Microstructure and Mechanical Properties of NiCoCrAlYTa Alloy Processed by Press and Sintering Route. *Materials Characterization*, 3, vol. 101, pp. 159-165 ISSN 1044-5803.
- PEREIRA, J.C., et al, 2015b. Tribology and High Temperature Friction Wear Behaviour of MCrAlY Laser Cladding Coatings on Stainless Steel. *Wear*, vol. 330, pp. 280-287 ISSN 0043-1648.
- PEREIRA, J.C., et al, 2015c. High Temperature Oxidation Behavior of Laser Cladding MCrAlY Coatings on Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology*, vol. 270, pp. 243-248 ISSN 0257-8972.
- PETR KLAPETEK, D.N., 2015. *Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM) Data Analysis Software*. v2.40 ed.
- PINT, B.A., DISTEFANO, J.R. and WRIGHT, I.G., 2006. Oxidation Resistance: One Barrier to Moving Beyond Ni-Base Superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 1/15, vol. 415, no. 1–2, pp. 255-263 ISSN 0921-5093.
- PLAUT, R., et al, 2007. A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance. *Materials Research*, 12, vol. 10, pp. 453-460 ISSN 1516-1439.
- POMEROY, M.J., 2005. Coatings for Gas Turbine Materials and Long Term Stability Issues. *Materials & Design*, 5, vol. 26, no. 3, pp. 223-231 ISSN 0261-3069.
- RICHER, P., YANDOUZI, M., BEAUVAIS, L. and JODOIN, B., 2010. Oxidation Behaviour of CoNiCrAlY Bond Coats Produced by Plasma, HVOF and Cold Gas Dynamic Spraying. *Surface and Coatings Technology*, 9/15, vol. 204, no. 24, pp. 3962-3974 ISSN 0257-8972.

- ROY, N., GODIWALLA, K., CHAUDHURI, S. and RAY, A., 2011. Simulation of Bond Coat Properties in Thermal Barrier Coatings during Bending. *High Temperature Materials and Processes*, 2014-10-07T13:12:06.87+02:00, vol. 20, no. 2, pp. 103-116 ISSN 21910324.
- SAEIDI, S., VOISEY, K.T. and MCCARTNEY, D.G., 2011. Mechanical Properties and Microstructure of VPS and HVOF CoNiCrAlY Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 12/01, vol. 20, no. 6, pp. 1231-1243 ISSN 1059-9630.
- SCHILKE, P., FOSTER, A. and PEPE, J., 1991. *Advanced Gas Turbine Materials and Coatings*. General Electric Company.
- SCHULZ, U., et al, 2003. Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings. *Aerospace Science and Technology*, 1, vol. 7, no. 1, pp. 73-80 ISSN 1270-9638.
- SCHUTZE, M., 2000. *Corrosion and Environmental Degradation*. Wiley-VCH ISBN 9783527295050.
- SCRIVANI, A., et al, 2003. A Comparative Study of High Velocity Oxygen Fuel, Vacuum Plasma Spray, and Axial Plasma Spray for the Deposition of CoNiCrAlY Bond Coat Alloy. *Journal of Thermal Spray Technology*, 12/01, vol. 12, no. 4, pp. 504-507 ISSN 1059-9630.
- SCRIVEN, L.E. and STERLING, C.V., 1960. The Marangoni Effects. *Nature*, 07/16, vol. 187, no. 4733, pp. 186-188.
- SERGHINI, S. and DALLAIRE, S., 2000. *Cyclic and Isothermal Oxidation at 1200 °C of HVOF NiCrAlY Sprayed Coatings*. Montreal ed.
- SHIBATA, M., et al, 2006. Comparison of Microstructure and Oxidation Behavior of CoNiCrAlY Bond Coatings Prepared by Different Thermal Spray Processes. *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 47, no. 7, pp. 1638-1642.
- SONG, J., et al, 2011a. High Temperature Microstructure and Microhardness Evolution in Dense NiCrAlY Bulk Material Fabricated by Spark Plasma Sintering. *Materials Science and Engineering: A*, 3/25, vol. 528, no. 7-8, pp. 3210-3217 ISSN 0921-5093.
- SONG, P., et al, 2011b. Effect of Atmosphere Composition on the Oxidation Behavior of MCrAlY Coatings. *Materials and Corrosion*, vol. 62, no. 7, pp. 699-705 ISSN 1521-4176.
- SONG, S.-. and XIAO, P., 2003. An Impedance Spectroscopy Study of Oxide Films Formed during High Temperature Oxidation of an Austenitic Stainless Steel. *Journal of Materials Science*, 02/01, vol. 38, no. 3, pp. 499-506 ISSN 0022-2461.
- STACHOWIAK, G. and BATCHELOR, A.W., 2013. *Engineering Tribology*. Elsevier Science ISBN 9780123977762.

- STEEN, W. and MAZUMDER, J., 2010. *Laser Material Processing*. 4th ed. London: Springer-Verlag.
- STOTT, F.H., 2002. High-Temperature Sliding Wear of Metals. *Tribology International*, 8, vol. 35, no. 8, pp. 489-495 ISSN 0301-679X.
- STOTT, F.H., 1998. The Role of Oxidation in the Wear of Alloys. *Tribology International*, 1, vol. 31, no. 1-3, pp. 61-71 ISSN 0301-679X.
- SULZER, M., 2012a. *An Introduction to Thermal Spray*. 3rd ed. Germany: Sulzer Metco.
- SULZER, M., 2012b. *Thermal Spray Materials Guide*. 4th ed. Germany: Sulzer Metco.
- TANCRET, F., BHADESHIA, H., and MACKAY, D., 2003. Design of a Creep Resistant Nickel Base Superalloy for Power Plant Applications: Part 1 - Mechanical Properties Modelling. *Materials Science and Technology*, vol. 19, no. 3, pp. 283-290.
- TANG, F., et al, 2004. Effects of Surface Oxidation during HVOF Processing on the Primary Stage Oxidation of a CoNiCrAlY Coating. *Surface and Coatings Technology*, 7/22, vol. 185, no. 2-3, pp. 228-233 ISSN 0257-8972.
- TAYLOR, T.A. and BETTRIDGE, D.F., 1996. Development of Alloyed and Dispersion-Strengthened MCrAlY Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 12/1, vol. 86-87, Part 1, pp. 9-14 ISSN 0257-8972.
- TELASANG, G., et al, 2014. Effect of Laser Parameters on Microstructure and Hardness of Laser Clad and Tempered AISI H13 Tool Steel. *Surface and Coatings Technology*, 11/15, vol. 258, no. 0, pp. 1108-1118 ISSN 0257-8972.
- TOBAR, M.J., et al, 2014. Laser Cladding of MCrAlY Coatings on Stainless Steel. *Physics Procedia*, vol. 56, pp. 276-283 ISSN 1875-3892.
- TOSCANO, J., et al, 2006. Parameters Affecting TGO Growth and Adherence on MCrAlY-Bond Coats for TBC's. *Surface and Coatings Technology*, 12/20, vol. 201, no. 7, pp. 3906-3910 ISSN 0257-8972.
- TOYSERKANI, E., KHAJEPOUR, A. and CORBIN, S.F., 2010. *Laser Cladding*. CRC press.
- VANDE PUT, A., et al, 2010. Effect of Modification by Pt and Manufacturing Processes on the Microstructure of Two NiCoCrAlYTa Bond Coatings Intended for Thermal Barrier System Applications. *Surface and Coatings Technology*, 10/25, vol. 205, no. 3, pp. 717-727 ISSN 0257-8972.
- VILAR, R. and COSTA SANTOS, E., 2011. Structure of NiCrAlY Coatings Deposited on Oriented Single Crystal Superalloy Substrates by Laser Cladding. *Advanced Materials Research*, vol. 278, pp. 503-508.

VILAR, R., et al, 2009. Structure of NiCrAlY Coatings Deposited on Single-Crystal Alloy Turbine Blade Material by Laser Cladding. *Acta Materialia*, 10, vol. 57, no. 18, pp. 5292-5302 ISSN 1359-6454.

WAKI, H. and KOBAYASHI, A., 2008. Influence of the Mechanical Properties of CoNiCrAlY Under-Coating on the High Temperature Fatigue Life of YSZ Thermal-Barrier-Coating System. *Vacuum*, 9/4, vol. 83, no. 1, pp. 171-174 ISSN 0042-207X.

WANG, D., TIAN, Z., WANG, S. and SHEN, L., 2012. Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladding Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MCrAlY Composite Graded Coating on TiAl Alloy. *Applied Mechanics and Materials*, vol. 217, pp. 1350-1353.

WANG, H., et al, 2009. Microstructure of Nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersion Strengthened Ni-Based High-Temperature Protective Coatings by Laser Cladding. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 6, vol. 19, no. 3, pp. 586-591 ISSN 1003-6326.

WANG, H., et al, 2011. High Temperature Frictional Wear Behaviors of Nano-Particle Reinforced NiCoCrAlY Cladded Coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 6, vol. 21, no. 6, pp. 1322-1328 ISSN 1003-6326.

WANG, H., et al, 2010. Effects of Nanometer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles on Oxidation Behaviors of Laser Cladding Low Al NiCoCrAlY Coatings. *Oxidation of Metals*, 08/01, vol. 74, no. 1-2, pp. 49-60 ISSN 0030-770X.

WANG, L., et al, 2012. Effect of Powders Refinement on the Tribological Behavior of Ni-Based Composite Coatings by Laser Cladding. *Applied Surface Science*, 6/15, vol. 258, no. 17, pp. 6697-6704 ISSN 0169-4332.

WILLIAMS, J.A., 2005. Wear and Wear particles—some Fundamentals. *Tribology International*, 10, vol. 38, no. 10, pp. 863-870 ISSN 0301-679X.

WRIGHT, P.K. and EVANS, A.G., 1999. Mechanisms Governing the Performance of Thermal Barrier Coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, vol. 4, no. 3, pp. 255-265 ISSN 1359-0286.

WU, Y., et al, 2001a. Laser Remelting of Plasma Sprayed NiCrAlY and NiCrAlY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings. *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 17, no. 5, pp. 525-528.

WU, Y.N., et al, 2001b. Oxidation Behavior of Laser Remelted Plasma Sprayed NiCrAlY and NiCrAlY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 4/2, vol. 138, no. 1, pp. 56-60 ISSN 0257-8972.

XIE, Y., WANG, M. and HUANG, D., 2007. Comparative Study of Microstructural Characteristics of Electrospray and Nd:YAG Laser Epitaxially Growing Coatings. *Applied Surface Science*, 5/15, vol. 253, no. 14, pp. 6149-6156 ISSN 0169-4332.

- XU, T., et al, 2004. Observations and Analyses of Failure Mechanisms in Thermal Barrier Systems with Two Phase Bond Coats Based on NiCoCrAlY. *Acta Materialia*, 4/5, vol. 52, no. 6, pp. 1439-1450 ISSN 1359-6454.
- YOUNG, D., 2008. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. G.T. BURSTEIN ed., 1st ed. Amsterdam: Elsevier.
- ZHANG, K., LIU, W. and SHANG, X., 2007. Research on the Processing Experiments of Laser Metal Deposition Shaping. *Optics & Laser Technology*, 4, vol. 39, no. 3, pp. 549-557 ISSN 0030-3992.
- ZHAO, L., PARCO, M. and LUGSCHEIDER, E., 2004a. High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spraying of a NiCoCrAlY Alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2/23, vol. 179, no. 2-3, pp. 272-278 ISSN 0257-8972.
- ZHAO, L., PARCO, M. and LUGSCHEIDER, E., 2004b. Wear Behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersion Strengthened MCrAlY Coating. *Surface and Coatings Technology*, 6/22, vol. 184, no. 2-3, pp. 298-306 ISSN 0257-8972.
- ZHAO, X., XIE, Z. and MUNROE, P., 2011. Nanoindentation of Hard Multilayer Coatings: Finite Element Modelling. *Materials Science and Engineering: A*, 1/25, vol. 528, no. 3, pp. 1111-1116 ISSN 0921-5093.
- ZHU, C., et al, 2013. Study of the Effect of Laser Treatment on the Initial Oxidation Behaviour of Al-Coated NiCrAlY Bond-Coat. *Surface and Interface Analysis*, vol. 45, no. 11-12, pp. 1680-1689 ISSN 1096-9918.
- ZHU, C., et al, 2012. An Investigation on the Microstructure and Oxidation Behavior of Laser Remelted Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 5/15, vol. 206, no. 18, pp. 3739-3746 ISSN 0257-8972.



# **Publicaciones en revistas y participaciones en congresos derivadas de la tesis**



**Publicaciones en revistas:**

Pereira Falcón, J., Candel Bou, J., Amado Paz, J., Amigó Borrás, V.

**Análisis geométrico y microestructural de recubrimientos de NiCoCrAlYTa proyectados por láser y sobre láminas de acero inoxidable AISI 316L (Geometric and microstructural analysis of laser clad NiCoCrAlYTa coating on stainless Steel AISI 316L)**

Rev. LatinAm. Metal. Mat, 2014; 34(2): 209-217. ISSN: 2244-7113

**Rev. LatinAm. Metal. Mat.**

Artículo Regular

[www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS DE NiCoCrAlYTa PROYECTADOS POR LÁSER SOBRE LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE AISI 316L

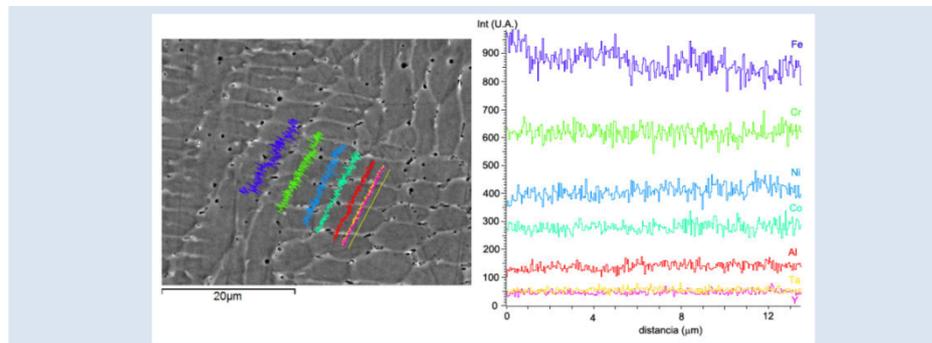
Juan C. Pereira F.<sup>\*1</sup>, Juan J. Candel B.<sup>2</sup>, José M. Amado P.<sup>3</sup>, Vicente Amigó B.<sup>2</sup>

1: Centro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela.

2: Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

3: Departamento de Ingeniería Industrial II, Universidade da Coruña, Campus Ferrol, España.

\*e-mail: [jpereira@uc.edu.ve](mailto:jpereira@uc.edu.ve)



**RESUMEN**

En este estudio se ha evaluado recubrimientos de NiCoCrAlYTa depositados sobre AISI 316L mediante la técnica de deposición láser (*laser cladding*), con diferentes parámetros de proceso (caudal de polvo aportado, velocidad de avance y potencia del láser), con la finalidad de analizar la influencia del procesado sobre la geometría, microestructura y propiedades del recubrimiento. Se ha medido las dimensiones de los recubrimientos mediante microscopía óptica y análisis de imágenes, y se ha estudiado la microestructura, variación de composición química y de microdureza, mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los recubrimientos obtenidos presentan una adecuada relación de aspecto geométrica y no presentan macro defectos importantes, existe una buena unión metalúrgica con el sustrato, con una adecuada área de dilución; no obstante, existe una estructura dendrítica columnar no homogénea que depende del procesado láser. Se ha observado que la dureza en la zona próxima a la superficie del recubrimiento duplica la dureza del sustrato. Los microanálisis por EDS evidencian la disolución y mezcla de elementos químicos relevantes como el Fe, Co, Al y Ta con el Ni-Cr, que generan una variación gradual entre sustrato y recubrimiento que influye en el endurecimiento observado en la intercara del recubrimiento.

*Palabras Claves:* NiCoCrAlYTa, proyección láser, recubrimiento, AISI 316L

Juan C. PEREIRA F., Juan J. CANDEL B., José M. AMADO y V. AMIGÓ B.

**Caracterización microestructural de recubrimientos NiCoCrAlYTa obtenidos por láser coaxial y por refusión láser sobre AISI 316L**

Revista Colombiana de Materiales, Número Especial Artículos Cortos: Materiales Compuestos y Recubrimientos. 2014, (5):127-132. ISSN 2256-1013

---



Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 127-132

Edición Especial Artículos Cortos

**CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE RECUBRIMIENTOS NiCoCrAlYTa OBTENIDOS POR LÁSER COAXIAL Y POR REFUSIÓN LÁSER SOBRE AISI 316L**

Juan Pereira<sup>1,2\*</sup>, Juan Candel<sup>1</sup>, José Amado<sup>3</sup>, Vicente Amigó<sup>1</sup>

1: Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, España.

2: Centro de Investigaciones en Mecánica, Universidad de Carabobo, Venezuela.

3: Departamento de Ingeniería Industrial II, Universidade da Coruña, Campus Ferrol, España.

\*Contacto: jpereira@uc.edu.ve

**RESUMEN**

En este estudio se ha evaluado la microestructura de recubrimientos NiCoCrAlYTa depositados mediante la técnica de *laser cladding* coaxial, y en recubrimientos obtenidos por proyección térmica de alta velocidad (HVOF) y refundidos por láser, ambos sobre láminas de acero inoxidable AISI 316L. Se ha analizado la microestructura, variación de microdureza y composición química, mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Los recubrimientos obtenidos no presentan macro defectos importantes y existe una buena unión metalúrgica con el sustrato; no obstante, existe una estructura dendrítica columnar no homogénea que depende del procesado láser. Los análisis evidencian la disolución y mezcla de elementos químicos relevantes con el Ni-Cr que generan una variación gradual entre sustrato y recubrimiento que influye en el endurecimiento observado en la intercara del recubrimiento. Se logra la densificación de los recubrimientos HVOF eliminando la porosidad inicial y mejorando su acabado superficial, diferencias en la disolución de elementos químicos han sido encontradas para las dos técnicas utilizadas, debido al espesor del recubrimiento obtenido y los parámetros láser utilizados.

**Palabras Clave:** NiCoCrAlYTa, Proyección láser, Refusión láser, HVOF, Recubrimiento

M.J. Tobar, J.M. Amado, A. Yáñez, J.C. Pereira, V. Amigó

**Laser Cladding of MCrAlY coatings on stainless steel**

Physics Procedia, 2014 (56): 276-283. ISSN 1875-3892



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

**ScienceDirect**

Physics Procedia 56 (2014) 276 – 283

Physics

**Procedia**

8<sup>th</sup> International Conference on Photonic Technologies LANE 2014

**Laser Cladding of MCrAlY coatings on stainless steel**

M.J. Tobar<sup>a,\*</sup>, J.M. Amado<sup>a</sup>, A. Yáñez<sup>a</sup>, J.C. Pereira<sup>b</sup>, V. Amigó<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad de Coruña. Escola Politécnica Superior. 15403 Ferrol, Spain.

<sup>b</sup>Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia.46022 Valencia, Spain.

**Abstract**

MCrAlY alloys (where M stands for Ni,Co or both) are commonly used as overlay protective coatings in gas turbine engine components against high temperature oxidation and corrosion. The protective effect of these alloys is due to the formation of a continuous thermally stable oxide layer on the coating surface. In this work several types of MCrAlY alloys, differing in their elemental composition, have been deposited on austenitic stainless steel by means of laser cladding. The microstructure of the coatings have been characterized by SEM-EDS and XRD. As expected, elemental composition compatible with  $\gamma$ Ni/ $\gamma'$  Ni<sub>3</sub>Al,  $\gamma$ Ni/ $\beta$ -NiAl or  $\gamma$ Co/ $\beta$ -(Co,Ni)Al phases are observed in hypoeutectic or hypereutectic microstructures depending on the alloy composition. The high temperature oxidation behavior of the coatings was evaluated by air furnace oxidation tests at 1100°C for 200 h. The oxidized surface of the samples was examined by SEM-EDS and the oxides present identified by theoretical stoichiometric calculations. Results indicate the formation of a uniform Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective oxide scale with NiO, CoO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YAlO<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide inclusions.

© 2014 Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

Peer-review under responsibility of the Bayerisches Laserzentrum GmbH

*Keywords:* MCrAlY; laser cladding

J.C. Pereira, J.C. Zambrano, C.R.M. Afonso, V. Amigó

**Microstructure and mechanical properties of NiCoCrAlYTa alloy processed by press and sintering route**

Materials Characterization, 2015 (101): 159-165. ISSN 1044-5803

Materials Characterization 101 (2015) 159–165



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Characterization

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/matchar](http://www.elsevier.com/locate/matchar)



Microstructure and mechanical properties of NiCoCrAlYTa alloy processed by press and sintering route



J.C. Pereira<sup>a,b,\*</sup>, J.C. Zambrano<sup>b</sup>, C.R.M. Afonso<sup>c</sup>, V. Amigó<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de vera s/n, Valencia, España

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

<sup>c</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 September 2014

Received in revised form 20 January 2015

Accepted 3 February 2015

Available online 4 February 2015

Keywords:

NiCoCrAlYTa

Powder metallurgy

Cold press

Sintering

ABSTRACT

Nickel-based superalloys such as NiCoCrAlY are widely used in high-temperature applications, such as gas turbine components in the energy and aerospace industries, due to their strength, high elastic modulus, and high-temperature oxidation resistance. However, the processing of these alloys is complex and costly, and the alloys are currently used as a bond coat in thermal barrier coatings. In this work, the effect of cold press and sintering processing parameters on the microstructure and mechanical properties of NiCoCrAlY alloy were studied using the powder metallurgy route as a new way to obtain NiCoCrAlYTa samples from a gas atomized prealloyed powder feedstock.

High mechanical strength and adequate densification up to 98% were achieved. The most suitable compaction pressure and sintering temperature were determined for NiCoCrAlYTa alloy through microstructure characterization. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive spectroscopy microanalysis (EDS) were performed to confirm the expected  $\gamma$ -Ni matrix and  $\beta$ -NiAl phase distribution. Additionally, the results demonstrated the unexpected presence of carbides and Ni-Y-rich zones in the microstructure due to the powder metallurgy processing parameters used. Thus, microhardness, nanoindentation and uniaxial compression tests were conducted to correlate the microstructure of the alloy samples with their mechanical properties under the different studied conditions. The results show that the compaction pressure did not significantly affect the mechanical properties of the alloy samples. In this work, the compaction pressures of 400, 700 and 1000 MPa were used.

The sintering temperature of 1200 °C for NiCoCrAlYTa alloy was preferred; above this temperature, the improvement in mechanical properties is not significant due to grain coarsening, whereas a lower temperature produces a decrease in mechanical properties due to high porosity and poor solid-state diffusion.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

J.C. Pereira, J.C. Zambrano, M.J. Tobar, A. Yañez, V. Amigó

**High temperature oxidation behavior of laser cladding MCrAlY coatings on austenitic stainless steel**

Surface & Coatings Technology, 2015 (270): 243-248. ISSN 0257-8972

Surface & Coatings Technology 270 (2015) 243–248



Contents lists available at ScienceDirect

Surface & Coatings Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/surfcoat](http://www.elsevier.com/locate/surfcoat)



High temperature oxidation behavior of laser cladding MCrAlY coatings on austenitic stainless steel



J.C. Pereira <sup>a,b,\*</sup>, J.C. Zambrano <sup>b</sup>, M.J. Tobar <sup>c</sup>, A. Yañez <sup>c</sup>, V. Amigó <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, camino de vera s/n, 46022, Spain

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones en Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela

<sup>c</sup> Departamento de Ingeniería Industrial II, Universidade da Coruña, Campus Ferrol, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 July 2014

Accepted in revised form 26 February 2015

Available online 4 March 2015

Keywords:

MCrAlY

Coatings

High-temperature oxidation

Laser cladding

ABSTRACT

The development of coatings has become technologically significant in many industries. A common approach in high temperature applications is the production of new thermal barrier coatings (TBCs). Laser cladding (LC) can be an alternative method to thermal spraying in the production of high quality bond coats in TBCs. In this work, dense coatings that formed adequate metallurgical bonds with the substrate were obtained by overlapping coaxial laser cladding. The oxidation behavior of the coating specimens was assessed by air furnace oxidation tests at 1100 °C for up to 200 h. The coatings' microstructures are composed of a  $\gamma$  matrix phase and a  $\beta$  interdendritic phase, confirmed by X-ray diffraction (XRD). At high temperatures, the growth and formation of oxide layers protect the underlying coating and substrate from oxidation at elevated temperatures. The possible formation and morphology of oxides on the oxidized surface were evaluated using scanning electron microscopy (SEM), XRD and atom force microscopy (AFM). The evaluation of the thickness and phases present in thermally grown oxide scales was evaluated using field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive spectroscopy microanalysis (EDS), with a previous cut using the Focused Ion Beam Ga Column (FIB) method.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

J.C. Pereira, J.C. Zambrano, M.J. Tobar, M.P. Licausi, V. Amigó

**Tribology and high temperature friction wear behaviour of MCrAlY laser cladding coatings on stainless steel**

Wear, 2015 (330): 280-287. ISSN 0043-1648

Wear 330-331 (2015) 280-287



Contents lists available at ScienceDirect

Wear

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/wear](http://www.elsevier.com/locate/wear)



**Tribology and high temperature friction wear behavior of MCrAlY laser cladding coatings on stainless steel**



Juan Pereira<sup>a,b,\*</sup>, Jenny Zambrano<sup>c</sup>, Marie Licausi<sup>a</sup>, María Tobar<sup>d</sup>, Vicente Amigó<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Tecnología de Materiales ITM, Universidad Politécnica de Valencia, España

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones en Mecánica (CIMEC), Universidad de Carabobo, Venezuela

<sup>c</sup> Centro de Investigaciones en Materiales (CIM), Universidad de Carabobo, Venezuela

<sup>d</sup> Departamento de Ingeniería Industrial II, Universidade da Coruña, Campus Ferrol, España

ARTICLE INFO

Article history:  
Received 24 September 2014  
Received in revised form  
22 January 2015  
Accepted 24 January 2015

Keywords:  
Friction  
Wear  
MCrAlY  
Laser cladding  
Coating

ABSTRACT

Temperature can have a significant effect on the extent of wear damage of metallic components. Thermal barrier coatings can improve the high temperature tribological and friction wear behavior. In this work the dry friction and wear behavior at low and high temperature of NiCoCrAlY and CoNiCrAlY laser cladding coatings were evaluated, as well as for the austenitic stainless steel AISI 304 used as substrate. Dense coatings, with good bonding to the substrate was obtained by coaxial laser cladding tracks (40% overlapping), with previously optimized laser parameters. Tribological wear tests were performed by sliding wear at room temperature and 500 °C, with an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball on disk configuration tribometer. The wear scar surface was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis. The 3D topography of the wear track was determined by inductive contact profilometer which enabled the wear rate calculation. The microstructure of the coatings consists of  $\gamma$ Ni/ $\beta$ -NiAl or  $\gamma$ Co/ $\beta$ -(Co,Ni)Al phases depending on the chemical composition of the alloy, as confirmed by X-ray diffraction (XRD) analysis. The wear test results show a reduction in wear rate at high temperature for all materials tested. For the NiCoCrAlY coating, the high temperature also reduces the friction coefficient, while it significantly increases the friction coefficient of CoNiCrAlY coating. The main damage mode is abrasion and adhesion, caused by the oxide and partially-oxidized particles in the contact surface. The coatings and substrate results were compared, resulting in an improved wear behavior.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Contribuciones en congresos y conferencias:**

---

**J.C. Pereira**, J.C. Zambrano, M.J. Tobar, A. Yáñez, y V. Amigó

***Development of laser cladding MCrAlY coatings: High temperature friction and wear behaviour***

Ibertrip 2015: VIII Iberian Conference on Tribology, 18 - 19 June 2015, Cartagena. Spain

Modalidad: Póster

---

**J.C. Pereira**, J.C. Zambrano, M.J. Tobar, A. Yáñez, y V. Amigó

***High temperature oxidation behavior of MCrAlY laser cladding coatings***

XtremeCOAT 2014 workshop: Surface engineering for functional applications under extreme conditions. 20 – 21 October 2014, Madrid. Spain

Modalidad: Ponencia Oral

---

**J.C. Pereira**, J.C. Zambrano, M.J. Tobar, A. Yáñez, y V. Amigó

***Comportamiento a fricción y desgaste a alta temperatura de recubrimientos de barrera térmica MCrAlY obtenidos por láser cladding***

XIV Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos. 17 al 19 de septiembre de 2014. Linares, Jaén, España

Modalidad: Ponencia Oral

---

**M.J. Tobar**, J.M. Amado, A. Yáñez, **J.C. Pereira**, V. Amigó

***Laser Cladding of MCrAlY coatings on stainless steel***

8th International Conference on Photonic Technologies LANE 2014, September 08-11 2014. Fürth, Germany

Modalidad: Ponencia Oral

**J.C. Pereira, J.C. Zambrano, M.J. Tobar, A. Yáñez, y V. Amigó**

***Oxidación a alta temperatura de recubrimientos laser cladding MCrAlY sobre un acero inoxidable austenítico***

XIII Congreso Nacional de Materiales, 18 - 20 de Junio 2014. Barcelona, España

Modalidad: Ponencia Oral

---

**J.C. Pereira, J.C. Zambrano, M.J. Tobar, A. Yáñez, y V. Amigó**

***Oxidación a alta temperatura de recubrimiento laser cladding NiCoCrAlY para aplicaciones de barrera térmica***

I Encuentro de Estudiantes de Doctorado UPV, 12 de Junio 2014. Valencia, España.

Premio en metálico y reconocimiento por mejor ponencia oral

Modalidad: Ponencia Oral

---

**J.C. Pereira, J.J. Candel, J.C. Zambrano, J.M. Amado y V. Amigó**

***High temperature oxidation and friction wear behavior of HVOF sprayed NiCoCrAlYTa coating on AISI 316L***

XII Encontro Sociedade Brasileira de Materiais (SBPMat 2013), 29 de Septiembre al 03 de Octubre de 2013. Sao Paulo, Brasil

Modalidad: Póster

---

**J.C. Pereira, J.J. Candel, J.C. Zambrano, J.M. Amado y V. Amigó**

***Caracterización microestructural de recubrimientos NiCoCrAlYTa obtenidos por láser coaxial y por refusión láser sobre AISI 316L***

VII Congreso Internacional de Materiales (CIM 2013), 29 de Octubre al 01 de Noviembre de 2013. Medellin, Colombia

Modalidad: Ponencia Oral

---

**J.C. Pereira, J.J. Candel y V. Amigó**

***Mechanical properties of the NiCoCrAlYTa alloy processed by press and sintering route***

European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2013), 08 al 13 de Septiembre de 2013. Sevilla, Spain

Modalidad: Póster

---

**J.C. Pereira, J.J. Candel, J.M. Amado y V. Amigó**

***Análisis microestructural de recubrimientos de NiCoCrAlYTa proyectados por láser sobre AISI 316L***

XIII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie, TRATERMAT 2013, 22 al 24 de Abril 2013, Barcelona, España

Modalidad: Oral

---