



BAJO LA OPCIÓN; TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRA EN INGENIERÍA MECÁNICA

PRESENTA: ING. FLOR CITLALY REYES RIOS

DIRECTOR: DRA. ERIKA OSIRIS ÁVILA DÁVILA

SINODALES: DRA. MARISA MORENO RÍOS DR. LUIS MANUEL PALACIOS PINEDA

> instituto Techológico de Pach. ISC 90012015

Pachuca de Soto, Hgo. Septiembre 2022 92 páginas







Consejo de Posgrado de la Maestría en Ingeniería Mecánica A C T A

TECNOLOGICO ACIONAL DE MEXICO

Siendo las 13:00 horas del 19 de febrero de 2022, el Consejo de Posgrado de la Maestría en Ingeniería Mecánica manifiesta la APROBACIÓN del tema de Tesis: Caracterización del deterioro del recubrimiento superficial e interno de álabes huecos de una turbina de gas terrestre, con el siguiente contenido:

Resumen/Abstract
Nomenclatura
Contenido
Índice de cuadros, gráficas y figuras.
1- Introducción
2- Estado del arte
3- Marco teórico
3- Materiales y métodos
4- Resultados y discusión
Conclusiones
Bibliografía
Apéndices

Para cubrir el requisito correspondiente a la Tesis para que la Ing. Flor Citlaly Reyes Ríos obtenga el grado de Maestría en Ingeniería Mecánica, bajo la dirección de la Dra. Erika Osiris Ávila Dávila.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica» "El Hombre Alimenta el Ingenio en Contacto con la Ciencia" »

Dr. Luis Manuel Palacios Dr. Juan Set no Arellano Dr. Ignacio Ramírez Vargas Pineda <u>5 1~03</u> Dra, Marisa Moreno Ríos Dr. Edgar Ernesto Vera Dra, Erika Osiris Ávila Dávila Cárdenas Dr. Hugo Francisco Abundis Dr. Armando Irvin Martínez Dr. Francisco Noe Demesa Fong Pérez



Carretera México – Pachuca Km. 87.5, Col. Venta Prieta C.P. 42080 Pachuca de Soto, Hidalgo. Tels. 771 7113073, 771 7113596, 771 7113140, 771 7115119 y 771 7113399 e-mail: depi@pachuca.tecnm.mx | tecnm.mx | pachuca.tecnm.mx







Pachuca, Hidalgo, 9/Septiembre/2022 OFICIO No. DEPI-0132-22

C. ING. FLOR CITLALY REYES RÍOS PRESENTE

La que suscribe, jefa de la División de Estudios de Posgrado e Investigación, le comunica que los miembros de la Comisión Revisora, designada por el Consejo de Posgrado de la Maestría en Ingeniería Mecánica para examinar su Tesis:

Caracterización del deterioro del recubrimiento superficial e interno de álabes huecos de una turbina de gas terrestre

se han reunido, y después de intercambiar opiniones manifiestan su aprobación de la Tesis, en virtud que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes y, en consecuencia, se autoriza su impresión.



Carretera México – Pachuca Km. 87.5, Col. Venta Prieta C.P. 42083 Pachuca de Soto, Hidalgo. Tels. 771 7113073, 771 7113596, 771 7113140, 771 7115119 y 771 7113399 e-mail: depi@pachuca.tecnm.mx | tecnm.mx | pachuca.tecnm.mx

Procoso oclucativo, comprende desde la inscripción introga del titulo profesional

-mail: depi@pachuca.tecnm.mx | tecnm.mx | pachuca.tecnm.mx

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca nacional de estudiante de posgrado para concluir el proyecto de investigación con los recursos otorgados.

A mi directora de tesis Dra. Erika Osiris Ávila Dávila por la enseñanza y dedicación que me brindo durante el desarrollo de la investigación

Al personal docente de la División de Estudios de Posgrado (DEPI) por los conocimientos transmitidos durante mi formación de posgrado.

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	. i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	/ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ESTADO DEL ARTE	4
3. MARCO TEÓRICO	9
3.1 Introducción a los álabes de turbinas de gas	9
3.2 Mecanismo de desgaste	13
3.2.1 Factores que influyen en el desgaste	13
3.2.2 Protección contra el desgaste	14
3.3 Corrosión 1	15
3.3.1 Descripciones específicas de corrosión	16
3.3.2 Factores que influyen en la corrosión	8
3.3.3 Métodos para combatir la corrosión	18
3.3.4 Corrosión gaseosa a alta temperatura 1	18
3.3.5 Película protectora	20
3.3.6 Corrosión en caliente	22
3.3.7 Sulfuración	25
3.3.8 Carburación	26
3.3.9 Presencia de diversos elementos	26
3.4 Tipos de recubrimientos para componentes de Turbina de Gas	28
3.4.1 Recubrimientos de difusión	28
3.4.1.1 Microestructura de aluminuros modificados con Pt	30
3.4.2 Recubrimientos superpuestos	33
3.4.3 Recubrimientos de barrera térmica	34
4. MATERIALES Y MÉTODOS	35
4.1. Metodología Experimental	35

i

5. RES	SULTADOS Y DISCUSIÓN	. 42
5.1	Inspección Visual	. 42
5.2	Rugosidad	. 51
5.3	Caracterización superficial por M.O.	. 58
5.4	Recubrimiento superficial e interno de la sección longitudinal por MO	. 65
5.5	Caracterización por Difracción de Rayos-X	. 69
5.6	Microscopia de Electrónica de Barrido - MEB	. 73
6. COI	NCLUSIONES	. 83
REFE	RENCIAS	. 84
ANEX	XOS	. 90
А	A. Encuentro de la participación de la mujer en la ciencia	. 90
В	B. International materials research congress	. 91
C	C. La Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica, A.C.	. 92
B C	 B. International materials research congress C. La Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica, A.C 	. 9 . 9

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desarrollo de los materiales de álabes de turbinas de gas [2]
Figura 2. Esquemas de enfriamiento internos de álabes de turbina [2] 10
Figura 3. La estructura cristalina de álabes. a) equiaxial, b) columnar c) monocristalina [20] 11
Figura 4. Componentes de una celda electroquímica simple [24] 15
Figura 5. Corrosión intergranular en un acero inoxidable tipo 316, después de una exposición por
27 horas en una solución que hierve de sulfato ácido sulfúrico, 500x [22] 16
Figura 6. Fisura por corrosión bajo tensiones en un acero tipo 304 inoxidable austenítico [22]. 17
Figura 7. Formas de curvas cinéticas que representan varios procesos de degradación térmica [25].
Figura 8. Capas protectoras y no protectoras formadas en aleación 800 [25]. a) Capa protectora de
óxido a base de Cr ₂ O ₃ formada en gas oxidante libre de azufre. b) Capa de óxido de sulfuro.
Figura 9. Velocidad de corrosión en función de la temperatura ilustrando los efectos de la corrosión
en caliente tipo I y II [3]
Figura 10. Morfología de la corrosión en caliente [26]. a) Tipo I desarrollado en la aleación Ni-
25Cr-6Al recubierta con sulfato de sodio. b) Tipo II desarrollado en el recubrimiento de
CoCrAlY en una aleta en servicio marino
Figura 11. Micrografías de aleación 800 con un tamaño de grano de 0,254 mm de diámetro a 923
K durante 100 h [25].En secciones transversales de c) muestra incrustaciones de sulfuro y d)
la formación de un sulfuro externo25
Figura 12. Micrografías de aleación 800 con un tamaño de grano de 0,254 mm de diámetro a 1143
K durante 100 h [25]. b) y c) muestran la capa de Cr2O3 y la región de óxido rota con sulfuros
externos
Figura 13. Esquema de los recubrimientos protectores utilizadas en álabes de turbina de gas,
correlacionadas con la vida útil y la resistencia a elevadas temperaturas [1]
Figura 14. Microestructuras de aluminuros simples depositados por cementación sobre una
superaleación base Ni. a) difusión hacia el exterior con dos capas de baja actividad a 1273 K
(900 °C), y b) difusión hacia el interior con tres capas, a 973 K (700 °C), después de haber
sido tratado térmicamente a 1373 K [3]

Figura 15. Esquema de varias microestructuras observadas en un recubrimiento de Pt-Al crecido
hacia dentro (de alta actividad): a) microestructura con la capa exterior constituida por ζ -PtAl ₂
monofásico, b) microestructura con la capa exterior mostrando una estructura monofásica de
β -NiAl en la que toda la cantidad de Pt permanece en solución sólida y c) capa exterior con
una microestructura bifásica formada por las fases ζ y β . Las figuras d), e) y f) son las
microestructuras reales correspondientes a los esquemas mostrados en a-c), respectivamente
[29]
Figura 16. Microestructura de un recubrimiento de Pt-Al crecido hacia el interior, donde la capa
externa rica en Pt muestra tanto la subcapa monofásica ζ y la subcapa bifásica $\zeta + \beta$ [29] .33
Figura 17. Recubrimiento de Barrera Térmica sobre superaleación base Níquel [31] 34
Figura 18. Etapas experimentales de la caracterización del recubrimiento de álabe de primera etapa.
Figura 19. Cortadora SYJ-30, UPP
Figura 20.Especímenes donde se midió la rugosidad. Figura 21. Rugosímetro Mitutoyo
SJ-410, ITPachuca
Figura 22. Especímenes seleccionados para MO. Figura 23. Microscopio Óptico Olympus,
ITPachuca
Figura 24. Equipo de pulido Plato-E, ITPachuca
Figura 25. Ataque químico
Figura 26. Temperatura superficial de operación de la componente obtenida en [33, 34]
Figura 27. Montadora Struers LaboPress-1, IPN
Figura 28. Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución, CNMN-IPN 41
Figura 29. Difractómetro modelo D8 FOCUS (DR-X), ESIQIE/IPN
Figura 30. Superficie cóncava del álabe
Figura 31. Superficie cóncava del álabe (sección superior)
Figura 32. Superficie cóncava del álabe (sección inferior)
Figura 33. Borde de entrada y Borde de salida 46
Figura 34. Vista lateral de la superficie convexa del álabe 47
Figura 35. Vista superior de la superficie convexa del álabe
Figura 36. Superficie convexa del álabe (sección superior)
Figura 37. Superficie convexa del álabe (sección inferior)
iv

Figura 38. Superfic	ie de las zonas M. N y O a) lado cóncavo b) lado convexo	50
Figura 39. Regione	s de rugosidad	51
Figura 40. Grafica o	de rugosidad Ra, Rq y Rz	53
Figura 41. Valores	de rugosidad Rz	54
Figura 42. Patrón d	e rugosidad de la zona G (en alta presión), Rz=58.606 μm	55
Figura 43. Patrón d	e Rugosidad de la zona H (en alta presión), Rz=59.536 μm	55
Figura 44. Patrón d	e Rugosidad de la zona M (en alta presión), Rz=65.721 μm	56
Figura 45. Patrón d	e Rugosidad de la zona N (alta presión), Rz=77.912 μm	56
Figura 46. Patrón d	e rugosidad de la zona O (en alta presión), Rz=48.896 μm	56
Figura 47. Patrón d	e rugosidad de la zona P (en alta presión), Rz=44.421 μm.	57
Figura 48.Patrón de	e Rugosidad la zona A (en baja presión), Rz=71.161	57
Figura 49. Patrón d	e Rugosidad de la zona B (en baja presión), $Rz = 80.665 \mu m$	57
Figura 50, Patrón d	e Rugosidad de la zona C (en baja presión), Rz=63.085 μm	58
Figura 51. Rayado	en la superficie de Alta presión del álabe	59
Figura 52. Rayado	en la superficie de Baja presión del álabe	59
Figura 53. Pitting e	n la superficie de Alta presión del álabe	60
Figura 54. Pitting e	n la superficie de Baja presión del álabe	60
Figura 55. Deforma	ación plástica cerca del borde de salida, en alta presión	61
Figura 56. Cráteres	en la superficie de Baja presión del álabe	62
Figura 57. Fisuras	en el Borde de entrada	62
Figura 58. Sin recul	brimiento en el Borde de salida.	63
Figura 59. Microgra	afías por MO, de la superficie G, H e I	64
Figura 60. Microgra	afías del recubrimiento superficial en alta presión por M.O	66
Figura 61. Microgra	afías del recubrimiento superficial en baja presión por M.O	67
Figura 62. Recubrin	miento interno (canales de enfriamiento) zonas A, B, N y O por M.O	68
Figura 63. Grietas	en los canales de enfriamiento de un recubrimiento de aluminuro Pt-Al sol	ore
superaleación	IN-738LC [41]	69
Figura 64. Patrón d	e difracción del polvo de los canales de enfriamiento	71
Figura 65. Patrón d	e difracción del recubrimiento superficial	72
Figura 66. Morfolog	gía de polvo de los canales de enfriamiento.	73
Figura 67. Compos	sición química de partícula del sustrato.	74

Figura 68. Composición química de partícula de corrosión75
Figura 69. Composición química de partícula de corrosión75
Figura 70. Espécimen L, cerca de la raíz del álabe. a) recubrimiento interno, b) recubrimiento
superficial77
Figura 71. Espécimen R, cerca de la raíz del álabe. a) recubrimiento interno, b) recubrimiento
superficial
Figura 72. Espécimen H, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento
superficial79
Figura 73. Espécimen N, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento
superficial
Figura 74. Espécimen P, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento
superficial
Figura 75. Espécimen J, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento
superficial

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Sales recuperadas de turbina de gas industriales y marinas [26]	23
Tabla 2. Resultados de rugosidad	52

RESUMEN

Los diferentes tipos de recubrimientos sobre sustratos metálicos surgen de la necesidad de proteger superficialmente elementos de maquinaria que, por ejemplo, opera a elevadas temperaturas. Los componentes de turbina de gas terrestre, en particular los álabes de primera etapa están expuestos a los cambios más bruscos de temperatura causando un elevado choque térmico en el recubrimiento, además de problemas de oxidación debido a su interacción con gases calientes altamente corrosivos y, por supuesto, estos cambios promueven modificaciones en la estructura interna del recubrimiento que en consecuencia pueden facilitar el desgaste erosivo del componente. En la actualidad, hay un amplio campo de investigación para mejorar el desempeño de los recubrimientos y para lograr que soporten una vida de servicio a temperaturas elevadas por tiempos prolongados. No obstante, es muy importante conocer la naturaleza del proceso de deposición del recubrimiento e identificar los principales mecanismos de degradación que sufre durante su vida útil, a fin de proponer mejoras en el proceso de deposición, o en el mantenimiento de este. Así, se analizó el deterioro del recubrimiento de un álabe de turbina de gas terrestre retirado de servicio por mantenimiento preventivo, cuyo sustrato es metálico y se fabricó a partir de una superaleación basada en Níquel -IN792 + Hf, utilizada para la fabricación de álabes de primera etapa. Se realizó estudio rugosidad del recubrimiento, cuyos valores confirman que el daño superficial del componente es diferente a lo largo de su longitud y se relaciona con la temperatura máxima del material base a la que se exponen los álabes de primera etapa durante el funcionamiento de una turbina de gas, obtenida en un estudio previo. Así mismo, se llevó a cabo la caracterización superficial y microestructural del recubrimiento, y el daño identificado se relacionó con estudios obtenidos de literatura. Además, se analizaron los polvos encontrados dentro de los canales de enfriamiento obteniendo con contenido de azufre, potasio, magnesio dando lugar al fenómeno de corrosión. Se considera que el daño del recubrimiento fue causado por fallas combinadas como procesos de erosión, corrosión, termofluencia y fatiga termomecánica.

ABSTRACT

The different types of coatings on metallic substrates arise from the need to superficially protect machinery elements that, for example, operate at high temperatures. Land based gas turbine components, in particular first stage blades are exposed to the most abrupt temperature changes causing a high thermal shock on the coating, in addition to oxidation problems due to their interaction with highly corrosive hot gases and, of course, these changes promote modifications in the internal structure of the coating that consequently can facilitate erosive wear of the component. At present, there is a wide field of research to improve the performance of coatings and to make them withstand service life at elevated temperatures for extended periods of time. However, it is very important to know the nature of the coating deposition process and to identify the main degradation mechanisms it suffers during its useful life, in order to propose improvements in the deposition process, or in its maintenance. Thus, the deterioration of the coating of a terrestrial gas turbine blade removed from service for preventive maintenance, whose substrate is metallic and was manufactured from a superalloy based on Nickel -IN792 + Hf, used for the manufacture of first stage blades, was analyzed. A roughness study of the coating was carried out, whose values confirm that the surface damage of the component is different along its length and is related to the maximum temperature of the base material to which the first stage blades are exposed during the operation of a gas turbine, obtained in a previous study. Likewise, the surface and microstructural characterization of the coating was carried out, and the damage identified was related to studies obtained from literature. In addition, the powders found inside the cooling channels were analyzed, obtaining sulfur, potassium and magnesium content, giving rise to the corrosion phenomenon. It is considered that the damage of the coating was caused by combined failures due to erosion, corrosion, thermofluence and thermomechanical failure

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de incrementar la eficiencia térmica en motores de turbinas de gas ha prevalecido desde hace más de 50 años, por lo que, se busca el desarrollo de nuevos sistemas de protección superficial para operar a temperaturas elevadas y aumentar su eficiencia térmica [1, 2]. Actualmente, se utilizan recubrimientos sobre la superficie de los componentes metálicos de turbina de gas principalmente en las zonas donde el sistema opera a mayor temperatura [1, 3]. La forma de protección que ofrecen los recubrimientos en álabes de turbinas de gas consiste en limitar la transferencia de calor debida a los gases de combustión, además de proteger al sustrato metálico del fenómeno de oxidación (corrosión), es decir, ayuda a prevenir fallas y prologa la vida útil del componente [4].

Los álabes de primera etapa, están expuestos a elevadas temperaturas durante periodos prolongados de tiempo a lo largo de su vida de servicio (estado estacionario), además de ser sometidos a ciclos de enfriamiento y calentamiento (estado transitorio) desde temperatura ambiente hasta temperaturas próximas a 1200 °C, respectivamente [5]. Las complejas geometrías de su diseño suelen conducir a una distribución no uniforme de temperatura en su estructura interna durante su vida de servicio, lo que puede originar tensiones internas y la aparición de grietas tanto en el recubrimiento como en el material base o sustrato [1]. No menos importante, los álabes se exponen a elevados valores de fuerzas centrifugas durante la operación de la turbina de gas. Además, debido a las condiciones de operación que existen en las turbomáquinas, estas afrontan a un entono contaminante de sales en el aire y azufre en el combustible durante servicio, presentando problemas de corrosión y erosión en sus componentes [2].

Debido a lo anterior, se requiere de un mantenimiento preventivo periódico en estos importantes componentes, para prevenir un fallo catastrófico. Al respecto, se ha reportado que el 28 % de las fallas por mantenimiento en las turbinas de gas se debe particularmente a los álabes y entre otros componentes del rotor [6]. También se tiene otro dato similar que corresponde únicamente a las fallas en álabes que es el 25.5 % [2].

En consecuencia, el mantenimiento preventivo refleja altos costos de reparación, un ejemplo de reparación de los componentes de turbina de gas se basa en restaurar el área dañada. Ello, consiste en remover físicamente la sección dañada (erosionada) y remplazarla con una sección prefabricada

para el caso de agrietamiento generalmente se aplica soldadura, por lo tanto, es un método muy costoso debido a la tecnología aplicada [7].

En los últimos años, los fabricantes de componentes de turbinas de gas y talleres de reparación, en coordinación con centros de investigación, han promovido el desarrollo de métodos y técnicas sofisticadas para la deposición de recubrimientos en álabes con la intención de prolongar su vida útil. En definitiva, es importante expresar que la durabilidad de los recubrimientos sigue siendo limitada debido a los efectos de fatiga térmica y fatiga por contacto [8].

Actualmente, las turbinas de gas se encuentran operando a una temperatura de entrada alrededor de 700 a 1400 °C de servicio [3]. A este respecto, los fabricantes han promovido el desarrollo de nuevas turbinas de gas modernas de clase 1500 °C mediante la aplicación de nuevos materiales [1, 9]. Por consiguiente, la importancia de obtener un aumento de temperatura a la entrada (de la turbina) significaría un impacto considerable en la eficiencia en la generación de energía, reducción de costos y un efecto ecológico positivo [10].

De lo anterior, es de esperarse el desarrollo de mejoras en el diseño y manufactura de recubrimientos que promuevan un aumento en su resistencia mecánica y en su resistencia a temperaturas elevadas de operación. Finalmente, *el objetivo de este estudio* fue caracterizar el deterioro del recubrimiento de álabes de primera etapa de turbina de gas terrestre, cuyos resultados se relacionaron con el daño identificado en estudios previos obtenidos de literatura. Se espera con ello proponer una posible alternativa de metodología de reparación del componente, enfocada en prolongar la vida útil del recubrimiento, o, proponer alguna mejora en el diseño del recubrimiento que incremente su resistencia a la oxidación y su resistencia al desgaste, aumentando la durabilidad del componente y la eficiencia de la turbomáquina.

En este sentido, es importante mencionar que en este capítulo 1 se presentó una breve introducción al tema objeto de estudio.

En el capítulo 2 presenta los hallazgos más recientes relacionados con esta investigación sobre la caracterización microestructural de recubrimientos varios y la identificación de sus propiedades físicas y mecánicas en aplicaciones de álabes de turbina de gas.

El capítulo 3 contiene conceptos y definiciones importantes para el entendimiento del deterioro del recubrimiento de componentes sometidos a elevados esfuerzos mecánicos en un ambiente severo de operación, así como, para comprender los cambios que el recubrimiento presente en su

estructura interna derivados también de las condiciones de operación a las que se exponen estos elementos.

En el capítulo 4 se muestra la metodología de esta investigación. Se realizaron diversos estudios como inspección visual, rugosidad, microscopia óptica (MO), difracción de rayos X (DRX), y microscopia electrónica de barrido (MEB). En el estudio por MO, se llevó a cabo la caracterización del daño superficial y microestructural del recubrimiento de forma longitudinal del álabe para la identificación de los principales mecanismos de degradación. Se utilizaron los equipos de las instalaciones del Laboratorio de Posgrado del ITP, del Laboratorio de pesados de la ESIQIE del Instituto Politécnico Nacional, así como de la Universidad Politécnica de Pachuca.

El capítulo 5 presenta los resultados obtenidos por los estudios pertenecientes a la metodología, y conjuntamente se analizan y se discuten en este mismo apartado.

Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de este trabajo.

2. ESTADO DEL ARTE

Se emplean comúnmente tres tipos de recubrimientos en álabes de turbinas de gas nombrados como recubrimientos de difusión (aluminuros), de superposición (composición química MCrAlY) y barrera térmica (TBC´s – por sus siglas en inglés) cada uno de estos recubrimientos se describen detalladamente en el capítulo 3.5.

M. V Roode y colaboradores (1987), investigaron la protección contra la corrosión en caliente de los recubrimientos de aluminuros y MCrA1X (X= Y, Hf) en álabes de primera etapa y componentes de la tobera. Las pruebas de campo las realizaron en condiciones industriales en un motor de servicio continúo utilizado en la generación de energía mediante el funcionamiento de un combustible líquido contaminado con sodio y azufre. Los álabes incluían recubrimientos depositados sobre sustratos de Inconel-738LC, Inconel-792 y MAR-M421. Concluyeron la prueba cerca de 8 000 horas de funcionamiento y estimaron una temperatura de operación entre un rango de 866.15 - 922.15 K (593 - 649 ° C). *C*aracterizaron los recubrimientos y los sustratos (aleaciones) mediante microscopía óptica y microscopia electrónica de barrido con dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS). En su evaluación, los recubrimientos revelaron picaduras extensas en el que señalaron la falla de corrosión en caliente a baja temperatura y también observaron daños por erosión en los álabes. Los autores finalizaron que los recubrimientos superpuestos fueron más efectivos que los aluminuros simples y los aluminuros modificados para la protección contra la corrosión en caliente en álabes de primera etapa [11]. Sin embargo, cabe destacar que los recubrimientos de aluminuros son los más antiguos y de menor bajo coste.

El desarrollo de los procesos de manufactura en aleaciones usadas en turbinas ha traído consigo la evolución de mejores materiales, es decir, la adición de elementos con mejores características para resistir las condiciones de servicio a las que serán expuestos durante su vida útil. Por ejemplo, **K. Harris, y colaboradores (1993),** desarrollaron con éxito la aleación CMSX-4 para su aplicación en álabes de turbinas. La aleación CMSX-4, es una superaleación a base de níquel de grano monocristalino que contiene un 3% de Re y aproximadamente un 70% de fracción en volumen de γ '. Dicho estudio se basó en la optimización química de la aleación CMSX-2, centrándose en maximizar la respuesta a la ruptura por fluencia de la aleación, analizando a su vez el efecto de aplicar un tratamiento térmico de envejecido y asegurando la estabilidad microestructural de la misma. Para la caracterización microestructural, los autores utilizaron microscopia

electrónica de barrido-MEB y microscopia electrónica de transmisión-MET. Finalmente, el excelente desempeño de la aleación CMSX-4 se confirmó mediante pruebas de campo en álabes fabricados con este nuevo material, colocados en una turbina de gas industrial Solar MarsT-14000 con y sin recubrimiento [12].

Generalmente, los recubrimientos de *difusión* implican la deposición de aluminio para la obtención de aluminuros mediante los métodos de cementación en paquete, deposición química de vapor (CVD - por sus siglas en ingles) y deposición química en lecho fluidizado. Mientras que, los recubrimientos de *superposición* se depositan por pulverización de plasma o deposición física de vapor por haz de electrones (EB-PVD por sus siglas en ingles). Y los recubrimientos de barrera térmica únicamente por EB-PVD. A. Agüero y colaboradores (2000), depositaron aluminio y cromo sobre una superaleación base níquel IN100 usando el método de proyección por plasma para la generación de aluminuros y cromoaluminuros después de ser sometidos a un tratamiento térmico. Realizaron ensavos de oxidación cíclica a 1323.15 K (1050 °C) y ensavos de corrosión en los recubrimientos formados, así también un cromoaluminuro comercial depositado por cementación. La caracterización y análisis de los recubrimientos fue mediante técnicas metalográficas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS). Los autores presentaron que los cromoaluminuros y aluminuros depositados por plasma obtuvieron una mayor resistencia contra la oxidación cíclica en comparación del cromoaluminuro comercial producido por cementación. De la misma forma los cromoaluminuros por plasma presentaron una gran estabilidad contra la corrosión por sulfatos fundidos. Señalaron que es viable depositar recubrimientos aluminuros y cromoaluminuros mediante proyección por plasma [13].

C. Houngninou y colaboradores (2004), elaboraron aluminuros mediante el proceso de cementación en paquete sobre cuatro diferentes sustratos de aleación a base de Fe-30Cr, Hierro puro, Níquel y Molibdeno. En todas las muestras recubiertas constó de fases intermetálicas como FeAl y Fe₃Al en los sustratos Fe-30Cr y Fe puro, en el sustrato Níquel fases intermetálicas de Ni₂Al₃ y NiAl, y por último Mo₃Al₈ en el sustrato de Molibdeno por encima de una capa de interdifusión. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante Microscopia de electrónica de barrido con detector de energía dispersiva SEM-EDS y por difracción de rayos X - DRX. El recubrimiento de aluminuros con base níquel obtuvieron una microestructura densa, homogénea y compuesta de granos pequeños con fases de Ni₂Al₃, además, visualizaron algunas grietas en las

superficies. Los autores concluyeron que la difusividad de Al y Ni no fue suficientemente alta en las condiciones de aluminización de 373.15 K por 5 h para alcanzar la fase de equilibrio de NiAl [14].

N'Dah y colaboradores (2008), presentaron los resultados sobre una investigación de acero P92 con recubrimiento de Al-Mn con pruebas de oxidación. La deposición del recubrimiento fue mediante deposición química de vapor en un reactor de lecho fluidizado (CVD-FBR, por sus siglas en inglés) y después para promover la interdifusión de sus elementos aplicaron un tratamiento térmico. Sustratos con recubrimiento y sin recubrimiento fueron sometidos a pruebas de oxidación cíclica en aire a 923.15 K (650 °C) por 850 ciclos. En una primera caracterización microestructural fue mediante difracción de rayos X – DRX del cual determinaron fases de intermetálicos ricos en hierro Fe₃Al y FeAl. En una segunda caracterización detectaron los productos de corrosión mediante microscopía electrónica de barrido MEB y análisis de energía dispersiva MEB-EDS. El sustrato oxidado (no recubierto) presentó las fases hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), la cromita (Cr₂O₃) y la espinela mixta (FeCr₂O₄). Mientras que el recubrimiento de Al-Mn presentó una capa protectora de la alúmina Al₂O₃, fases de FeAl, Fe₂O₃ y con pequeña cantidad de Mn disuelto en el FeAl. La capa protectora inhibió el desarrollo de óxidos de hierro indeseables durante la oxidación térmica [15].

La mayoría de los recubrimientos de difusión por cementación se lleva a cabo a una temperatura superior a 1173.15K (900 °C) para formar la fase NiAl más estable y posteriormente se suele aplicar un tratamiento térmico a 1373.15 K (1 100 °C) [3]. En cambio, puede conducir a una degradación de las propiedades mecánicas del sustrato debido a los cambios de microestructura asociados con el engrosamiento del grano y la precipitación de carburos. **Lu Tong y colaboradores** (2010), investigaron los efectos y las condiciones de la formación de recubrimientos de aluminuros mediante el proceso de cementación a temperaturas por debajo de 1073.15 K (800 °C) sobre una superaleación a base de Ni. Realizaron análisis de caracterización microestructural superficial y transversal del recubrimiento mediante microscopia electrónica de barrido -MEB, espectroscopia de rayos X por dispersión en energía MEB-EDS y difracción de rayos X - DRX. Los autores indicaron que los recubrimientos fueron de alta densidad y homogeneidad obteniendo una estructura de dos capas. Encontraron que la capa superior estaba compuesta principalmente de Al₃Ni₂ y Al₃Ni, mientras que la capa inferior de Al₃Ni₂. Al igual, mostraron la relación parabólica

entre el espesor del revestimiento y el tiempo de deposición por el proceso controlado por difusión [16].

Los recubrimientos alúmina / titania (Al₂O₃-13% TiO₂) son excelentes candidatos para aplicaciones contra el desgaste y la abrasión, así mismo tienen excelente resistencia a corrosión tanto galvánica como a altas temperaturas. Sin embargo, el contenido de titanio determina el grado de porosidad de los recubrimientos, siendo este inverso a la resistencia a corrosión a alta temperatura. K. Habib y colaboradores (2012), modificaron la composición del recubrimiento para minimizar dicho efecto sustituyendo titania por MCrAlY además de la adición de reactivos Ce, Ta y Hf como mejora en sus propiedades de un sistema multicapas. La deposición fue sobre un sustrato de acero inoxidable mediante el proceso de llama. En su trabajo compararon la resistencia a oxidación a alta temperatura, la resistencia a la abrasión y la microdureza para cada reactivo. El ensayo a la oxidación fue mediante una termobalanza (TGA) y la resistencia al desgaste mediante un tribómetro multiaxial. Utilizaron las técnicas de microscopía de electrónica de barrido (MEB), con espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), y difracción de rayos X (DRX), antes y después del proceso de oxidación. En sus resultados, el recubrimiento con Hf presento una menor tendencia a la oxidación a temperaturas elevadas debido a un bajo contenido en compuestos de Ni y a la mayor formación de Al₂O₃ y Cr₂O₃ en su superficie. Al igual mostraron la gran cantidad de Cr en la parte externa del recubrimiento actuando como barrera para impedir la difusión del oxígeno [17].

Yuan K. y colaboradores (2013), investigaron el efecto de los mecanismos de fractura por fluencia en recubrimientos NiAl y PtAl sometidas a dos temperaturas 1123.15 K y 1223.15 K (850 °C y 950 °C). Los recubrimientos se formaron a partir de un sustrato IN792 depositados por CVD. Aplicaron un ensayo de tracción con diferentes tipos de tensiones hasta la ruptura entre 205 y 21000 h. Realizaron la caracterización mediante MEB con un sistema de dispersión de energía (EDS) en secciones transversales en su dirección longitudinal (dirección de carga). Obtuvieron que los recubrimientos presentaron dos tipos de comportamiento mecánico deformación o agrietamiento dependiendo del tipo de recubrimiento y la temperatura, por lo que consideraron como regiones no portadoras de carga. El agrietamiento se presentó en el límite de grano en todos los especímenes (siendo el modo de fractura básico) independiente del inicio del agrietamiento (a partir del recubrimiento o del sustrato). El recubrimiento de NiAl fue deformado fácilmente a 1223.15 K (950 °C), pero se observó la presencia de grietas a los 1123.15 K (850 °C) en adelante induciendo

hacia el sustrato. Para PtAl indujo vacíos/grietas en su interfaz durante el proceso de fluencia a ambas temperaturas (850 °C y 950 °C). Por lo que, los modos de iniciación de grietas por PtAl se volvieron más activos con el aumento de temperatura [18].

F. Zhou y colaboradores (2014), realizaron la preparación de recubrimientos de difusión mediante cementación sobre un sustrato de superaleación base níquel, a diferentes porcentajes de Al (en polvo) de la mezcla de cementación para 5 especímenes. La primera con el 15 % Al, la segunda con el 30 % Al y las tres últimas con el 99% Al. Las microestructuras de los recubrimientos fueron analizadas por MO, MEB, EDS, y DRX. Los cinco recubrimientos de aluminuros resultaron de alta actividad de Al. El recubrimiento con 15 % Al y 30 % Al en polvo presentaron una estructura de dos capas, el recubrimiento de 15 % Al en polvo mostró en la capa exterior de 50 μ m con las fases de Ni₂Al₃ (matriz) + NiAl + Al₈Cr₅ y una composición de fases en la capa interna de Ni₂Al₃ (matriz) + Ni₅Al₃ + Al₈Cr₅. Para el recubrimiento de 30 % Al de polvo mostró un grosor de capas exterior de 52 μ m con fases de NiAl₃ (matriz) + Ni₂Al₃ + Al₈Cr₅ + Cr. Para 99% Al en polvo obtuvieron recubrimientos con una estructura de tres capas y una fase principal NiAl₃, para la capa media la fase de Ni₂Al₃ con algo de NiAl, la capa interna la fase de Ni₂Al con algo de Ni₃Al. Los aluminuros con Al puro (99 % Al) tienen una actividad de Al más alta de difusión, del cual, se formaron las fases en el orden correcto [19].

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Introducción a los álabes de turbinas de gas

Para aumentar el rendimiento de un motor de turbinas de gas es necesario que la turbomáquina opere a elevadas temperaturas, de lo cual, implica incrementar la resistencia de los componentes que le conforman en ambientes severos. Es importante señalar que, la evolución de los procesos de manufactura de álabes de turbina trajo consigo desatacadas mejoras en las capacidades de los materiales de los álabes en su fabricación, como un aumento de su resistencia a la fluencia y de su resistencia a la ruptura. Además, con dicha evolución se logró que la turbomáquina tenga una vida de servicio a más altas temperaturas, es decir, con ello se incrementó su eficiencia con respecto a las primeras turbinas de gas desarrolladas. La mejora en las propiedades de fluencia y de resistencia a la ruptura fue constante desde finales de la década de 40's hasta principios de los 70's, permitiendo operar de 1073 K a 1273 K, como se puede observar en la Figura 1 (con un incremento de temperatura de 200 ° C). El mayor salto tecnológico se debió al endurecimiento por envejecido o fortalecimiento por precipitación, que es una técnica que utiliza aluminio y titanio en la matriz de níquel para aumentar la resistencia. Desde los 60's, se ha aumentado la dependencia de técnicas de refrigeración sofisticadas en álabes y toberas de las turbinas.



Figura 1. Desarrollo de los materiales de álabes de turbinas de gas [2].

Desde los 70's la temperatura de entrada de las turbinas aumentaron de 1533 K (1260 °C) y algunas hasta con temperaturas de funcionamiento tan altas de 1723 K (1450 °C). El aumento de la temperatura de entrada de la turbina fue posible gracias a los nuevos esquemas de enfriamiento y a la incorporación de complejos cuerpos de núcleos cerámicos utilizados en la producción de piezas fundidas y refrigeradas, como se muestra en la Figura 2, además de la aplicación y desarrollo de recubrimientos.



Figura 2. Esquemas de enfriamiento internos de álabes de turbina [2].

Los álabes y las toberas se forman mediante fundición, (ver Figura 3), la parte crítica es la solidificación de la aleación metálica líquida después de verterla en el molde. Es durante la solidificación cuando la aleación adquiere su estructura cristalina, misma que es determinante sobre las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del material. Muchas sustancias en la naturaleza tienen una estructura que se conoce como "cristalina". A escala micrométrica esta estructura se denomina de "granos". Los tamaños de grano, las formas y las áreas de transición no deseables fueron los responsables en el agrietamiento prematuro de las partes de la turbina. El cual, condujo a la producción de álabes y toberas mediante fundición convencional que forma una estructura de granos *equiaxiales*, Figura 3 a). Sin embargo, a temperaturas elevadas los componentes fallan en los límites granos transversales. La resistencia a la termofluencia y a la fractura fue mejorada con la fundición de solidificación direccionada (SD - por sus siglas en ingles), que fue introducida por Pratt & Whitney Aircraft en 1965. En el proceso SD, se calienta el molde desde un extremo y se enfría desde otro extremo Figura 3 b), produciendo una microestructura *columnar* que tiene todos los bordes de grano en la dirección longitudinal de la pieza, en el cual no existen bordes de grano

en la dirección transversal. Por el que, la mayor parte de la tensión del álabe está en la dirección de la fuerza centrífuga, es decir, a lo largo del álabe. Debido a que, los límites de grano siguen siendo el eslabón débil en álabes de turbina, se han utilizado numerosas técnicas para fortalecerlos. Inclusive, mejor que fortalecer los límites de los granos se desarrolló una mejora para eliminarlos produciendo piezas aún con mejores propiedades, que consisten en un *solo cristal* como se muestra en la Figura 3 c). El cual, comienza en forma de granos columnares en una superficie fría. En cambio, debido a la conexión helicoidal solamente un grano columnar puede crecer en el cuerpo principal de la pieza. Además, la eliminación del límite del granos. Así, la reducción de la cantidad de elementos de refuerzo de los límites (al menos en algunas aleaciones) ha elevado el punto de fusión incipiente en 323 K (50°C). Cada avance tecnológico de manufactura aumentó su resistencia a altas temperaturas aproximadamente a 303 K (30°C), Figura 1.



Figura 3. La estructura cristalina de álabes. a) equiaxial, b) columnar c) monocristalina [20].

Debido a las funciones que realizan los álabes de turbina de gas a menudo se fabrican a partir de superaleaciones base en Níquel y Cobalto [20, 21]. Las superaleaciones basadas en Níquel se definen como materiales para alta temperatura, es decir, tienen la capacidad de soportar altas cargas mecánicas a una temperatura de funcionamiento cercana a su punto de fusión. Así, proporcionan una alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas durante periodos prolongados de tiempo. En

su caso, su límite elástico permanece constante a temperaturas de operación altas y luego comienza a aumentar, ~ 800°C; a partir de esta temperatura sus propiedades mecánicas comienzan a disminuir. Además, estas aleaciones toleran entornos de operación severos como los gases calientes de turbina de gas que son altamente corrosivos. Por lo tanto, las superaleaciones basadas en Níquel tienen una excelente resistencia mecánica, resistencia a la termofluencia y resistencia a la corrosión [1].

Por otra parte, la función principal de la superaleación a partir de la cual se fabrican álabes es soportar los esfuerzos mecánicos de operación de la turbina. En efecto, para proteger el componente del ambiente severo a la que se expone se deposita un recubrimiento sobre el material base o sustrato (superaleación) con la finalidad de prolongar su vida de servicio. A pesar del diseño sofisticado de los álabes estos continúan presentando fallas y no necesariamente por el daño en el sustrato.

Actualmente, el factor limitante en la vida útil de los álabes de 1er etapa es la durabilidad del recubrimiento. Las causas de falla de estos elementos son múltiples destacando aquellas producidas por fatiga, corrosión, erosión, daños por objetos extraños, oxidación, fluencia y sulfuración [6]. La oxidación, corrosión y erosión en los álabes de la turbina de gas es normalmente un proceso prolongado en el que las pérdidas de material ocurren lentamente durante un período de tiempo. Sin embargo, el daño resultante del impacto de un objeto extraño suele ser repentino. Así, el daño por impacto de partículas sólidas en álabes da como resultado cambios de parámetros similares a la erosión o corrosión severas. Además, las fallas atribuidas a daños por corrosión severa modifican la geometría de la superficie aerodinámica de la turbina [2]. En consecuencia, ocurren grietas en el recubrimiento que progresan hacia el metal base (o sustrato de superaleación) promoviendo la formación de otros mecanismos de desgaste reduciendo la vida útil del componente.

Las fallas que se esperan del recubrimiento a caracterizar en este estudio son: corrosión en caliente y daño por impacto de partículas sólidas (erosión). En este sentido, a continuación, se mencionan algunos términos de interés para entender el deterioro del recubrimiento producido por diversas fallas.

3.2 Mecanismo de desgaste

El desgaste es una de las influencias destructivas a que están expuestos los metales. El desplazamiento y la separación de masa de una superficie puede producirse por contacto a través de mecanismos como son: desgaste adhesivo (ocurre entre superficies deslizantes), desgaste abrasivo (pérdida de masa en la superficie de un material causada mecánicamente e implica un agente de fricción o un medio fluido) y desgaste por erosión (pérdida de masa en la superficie de un material que ocurre debido al impacto de partículas líquidas o sólidas). La erosión se acompaña generalmente por alguna forma de corrosión [22]. Cada forma de desgaste es afectada por una variedad de condiciones incluyendo: ambiente, tipo de carga aplicada, velocidades relativas de las piezas que se acoplan, lubricante, temperatura, dureza, terminado de la superficie, presencia de partículas extrañas, y, composición y compatibilidad de las piezas de acoplamiento implicadas.

3.2.1 Factores que influyen en el desgaste

Los siguientes fenómenos representan los principales motivos que afectan el desgaste en un material:

- La lubricación es una contribución importante para la resistencia al desgaste, sobre todo por desgaste adhesivo (aunque en algunos sistemas no es practica o no se necesita).
- El calor producido por el efecto del desgaste puede ablandar estructuras endurecidas, producir cambios de fase que incrementan la dureza y la fragilidad, disminuir las propiedades mecánicas, y acelerar las reacciones de corrosión.
- La fricción ocurre cuando dos superficies limpias del mismo metal se tocan efectivamente entre sí, promoviendo que se solden debido a la atracción atómica.
- El impacto es un factor de desgaste, ya que la carga aplicada repentinamente puede producir flujo plástico y un cambio en forma.
- La fatiga es un tipo de desgaste en el que se necesitan varios ciclos para generar residuos. El proceso de fatiga en los metales puede inducir la generación de grietas y subsuperficiales, que después de un número critico de ciclos resulta en un daño severo, como grandes fragmentos que abandonan la superficie.

3.2.2 Protección contra el desgaste

Hay disponibles diversos materiales y métodos para proteger a los metales contra el desgaste, algunas de las más importantes se mencionan a continuación.

- Electrodeposición, es un proceso electroquímico que crea un fino recubrimiento en un metal duro resistente a la corrosión en una forma adherente sobre la superficie. Los metales que más a menudo se electrodepositan sobre materiales base son cromo, níquel y rodio.
- Rociado metálico, este proceso se ha utilizado por muchos años en la recuperación de piezas para reconstruir dimensiones que están fuera de su tamaño y para reparar superficies gastadas. Se ha incrementado su empleo como recubrimiento resistente al desgaste. Las cubiertas rociadas pueden aplicarse por diversos métodos: metalizado, por llama o por un arco de plasma.
- Recubrimiento de una capa de metal dura, es resistente a la abrasión consiste en depositar metal rellenado sobre una superficie por soldadura. El material de revestimiento duro se proporciona en forma de un electrodo o varilla para soldar.
- Tratamiento térmico selectivo, estos son métodos de endurecimiento poco profundo para producir una superficie externa endurecida y un núcleo relativamente tenaz. Hay cinco métodos principales de tratamiento térmico superficial: son el endurecimiento por inducción, por flama, cianuración (o carbonitruración), nitruración y carburización.
- Difusión, este se lleva a cabo a altas temperaturas y consiste en la difusión interna del material del recubrimiento en la superficie de un metal base. Los procesos más conocidos son carburización, nitruración, cromado y siliciado.

De lo anterior, es importante mencionar que se sabe que el método de protección contra el desgaste que se llevó a cabo en el material objeto de estudio es *Difusión*. Ahora bien, para caracterizar microestructuralmente el deterioro del recubrimiento se hace necesario mencionar a continuación la importancia del fenómeno de corrosión, mismo que es un tipo de mecanismo de falla esperada en los recubrimientos de álabes.

3.3 Corrosión

La corrosión se define como el ataque destructivo e involuntario de un metal por la interacción química, electroquímica o metalúrgica entre el medio y el material. Generalmente es lenta, pero de carácter persistente y es uno de los problemas más serios de la industria.

Puede presentarse a bajas temperaturas o puede ocurrir a alta temperatura. En algunos casos, los productos de la corrosión existen como una película delgada adherente que sólo mancha o empaña el metal y puede actuar como un retardador posterior para la acción corrosiva, conocido como óxidos protectores. En otros casos, los productos de la corrosión son de carácter voluminoso y poroso, sin ofrecer ninguna protección. La velocidad de corrosión depende de las propiedades fisicoquímicas del material, la atmósfera corrosiva en que se encuentra expuesto y los productos de corrosión [22, 23].

Un proceso *electroquímico* es la forma más común de ataque de metales, se presenta cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. Esta ocurre con más frecuencia en un medio acuoso, en el que hay iones presentes en agua, tierra o aire húmedo. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema recibe el nombre de celda electroquímica. Hay cuatro componentes en una celda electroquímica (Figura 4), el ánodo, el cátodo, la formación de un circuito cerrado por contacto físico, un electrolito.



Figura 4. Componentes de una celda electroquímica simple [24].

3.3.1 Descripciones específicas de corrosión.

Se puede describir la corrosión según la forma en que esta se manifiesta, a continuación, se mencionan los tipos de corrosión sobresalientes.

- Corrosión galvánica, sucede cuando existe una unión, física o eléctrica, entre metales de diferente composición, formando una celda electroquímica, donde el material de menor potencial electroquímico o el metal menos noble es el que se corroe. Entre mayor sea el área del ánodo respecto al cátodo, el proceso de corrosión ocurrirá con mayor velocidad.
- Corrosión por picaduras, se debe a la formación de pequeños huecos en la superficie del metal. Es un tipo de corrosión extremadamente insidioso ya que muchas veces es indetectable, hasta que ocurre el fallo. Se observa en la superficie del metal como pequeños agujeros y ocurre cuando se rompe la capa o película protectora del mismo.
- La corrosión intergranular, se presenta a lo largo de los límites de grano de aleaciones en ambientes específicos, y, como consecuencia los límites de granos se desintegran. Generalmente, ocurre debido la precipitación de una fase en límites de grano. El material en la vecindad del límite de grano pierde cantidades de un elemento disuelto, creando una diferencia de potencial en los límites de grano y el resto de la aleación formado pequeñas partículas de carburos a lo largo de los límites de grano (Figura 5).



Figura 5. Corrosión intergranular en un acero inoxidable tipo 316, después de una exposición por 27 horas en una solución que hierve de sulfato ácido sulfúrico, 500x [22].

- Corrosión por erosión, se origina al combinar la acción del ataque químico más la abrasión mecánica como consecuencia del movimiento de las partículas de un fluido. La acción abrasiva puede erosionar a la película protectora de una aleación dejando al descubierto la superficie metálica. Si la película no es capaz de auto regenerarse la corrosión continua. Además, la corrosión se incrementa si el carácter erosivo del flujo contiene burbujas o partículas sólidas.
- Corrosión bajo tensiones, surge cuando los metales se someten a esfuerzos tensiles (externos e internos) en un ambiente corrosivo. Algunos materiales en un medio corrosivo son susceptibles a este tipo de corrosión al aplicarles un esfuerzo, formando pequeñas grietas ocasionando un fallo (Figura 6). Las fisuras pueden ser transgranulares o una combinación de ambas.



Figura 6. Fisura por corrosión bajo tensiones en un acero tipo 304 inoxidable austenítico [22].

 La corrosión por cavitación, cuando el movimiento de vibración entre una superficie y un líquido que ocurren repetidas cargas a la superficie, produciendo esfuerzos muy altos cuando se forman burbujas que chocan regularmente. Estos choques producen impactos de alto esfuerzo que eliminan gradualmente masa de la superficie del metal, formando de manera eventual profundos agujeros superficiales, depresiones o marcas de viruela.

Respecto a estos términos, hay diferentes tipos de corrosión que se esperan en el componte a caracterizar como es corrosión por erosión, por picaduras, intergranular y bajo tensiones. A continuación, se mencionan los diferentes factores que aceleran la corrosión.

3.3.2 Factores que influyen en la corrosión

Los efectos que causan la aceleración de la corrosión son los siguientes [22, 24].

- La diferencia en potencial eléctrico entre dos metales cuando están acoplados conjuntamente o sumergidos en un electrólito.
- La diferencia de concentración de iones disueltos en una disolución electrolítica.
- Oxígeno disuelto, que actúa formando óxidos metálicos.
- La exposición del metal a periodos alternativos de inmersión y secado.
- El tipo de película de óxido sobre el metal, por ejemplo, el magnesio produce una película de óxido poroso, el aluminio produce una película de óxido protectora y el hierro forma una película que se desprende de la superficie.
- Al incrementar la temperatura tiende aumentar la velocidad de corrosión, debido a que se acelera la difusión del oxígeno del medio hacia el material fragilizándolo.
- Otros factores (como la presencia de otros iones en solución y la existencia de corrientes eléctricas) puede afectar la rapidez de corrosión.

3.3.3 Métodos para combatir la corrosión

Muchos métodos se emplean industrialmente para prevenir o disminuir la corrosión como: la utilización de metales de alto grado de pureza, una selección de la aleación, un diseño adecuado, la adición de otros elementos en la aleación, la utilización de inhibidores, el uso de recubrimientos superficiales, y, la protección anódica y catódica [23, 24].

3.3.4 Corrosión gaseosa a alta temperatura

Cuando el metal es expuesto a un gas oxidante a temperatura elevada, la corrosión puede ocurrir por reacción directa con el gas, sin necesidad de la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se denomina deslustre, oxidación a alta temperatura, descamación o corrosión gaseosa a alta temperatura [25].

Para muchos aceros y aleaciones *la tasa de ganancias de peso* aumenta sustancialmente con la temperatura. La superficie normalmente se espesa como resultado de la reacción en la interfaz escama/gas o metal/escama debido al trasporte de cationes o aniones a través de la capa superficial después de horas de oxidación, comportándose como un electrolito sólido. La estabilidad termodinámica, la estructura de defectos iónicos y ciertas características morfológicas de la capa formada son factores clave para determinarla resistencia de una aleación a un entorno específico. El crecimiento inicial de la película o capa superficial suele ser muy rápido. Si la capa es un sólido no poroso y cubre completamente la superficie del metal la velocidad de reacción disminuirá cuando el espesor alcance unos pocos miles de angstroms, ya que el transporte de especies reactivas a través de la película pasa a controlar la velocidad. La velocidad de corrosión subsiguiente depende de los detalles de este mecanismo de transporte, que puede deberse al potencial eléctrico o a los gradientes de concentración o a la migración a lo largo de trayectorias preferenciales, y por lo tanto puede corresponder a cualquiera de varias leyes de velocidad, como se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Formas de curvas cinéticas que representan varios procesos de degradación térmica [25].

Cuando un proceso de difusión controla la velocidad, la cinética suele seguir una ley de velocidad parabólica, en la que la velocidad disminuye progresivamente con el tiempo. La Figura 8 a), ilustra la capa protectora continua y compacta de esencialmente óxido de cromo (Cr₂O₃) formado en una aleación 800. Si la incrustación es porosa como se muestra en la Figura 8 b), (se forma como una especie de vapor) o no cubre completamente la superficie del metal, suele experimentar una tasa lineal.



Figura 8. Capas protectoras y no protectoras formadas en aleación 800 [25]. a) Capa protectora de óxido a base de Cr_2O_3 formada en gas oxidante libre de azufre. b) Capa de óxido de sulfuro.

3.3.5 Película protectora

Las aleaciones destinadas a aplicaciones de alta temperatura están diseñadas para tener la capacidad de formar capas de óxido protectoras. Alternativamente, cuando la aleación tiene capacidad de resistencia a temperaturas ultra altas (lo que suele ser sinónimo de niveles reducidos de elementos protectores de la formación de capas), *debe estar protegida por un recubrimiento* especialmente diseñado. Los óxidos que cumplen efectivamente los criterios de las capas protectoras (enumeradas posteriormente) y que pueden formarse en aleaciones prácticas se limitan a Cr₂O₃, alúmina (Al₂O₃) y, posiblemente, dióxido de silicio (SiO₂). En el estado puro, el Al₂O₃ presenta las tasas de transporte más lentas para los iones metálicos y de oxígeno, por lo que debería ofrecer la mejor resistencia a la oxidación.

Las características deseadas para una capa de óxido protectora incluyen [25]:

• Alta estabilidad termodinámica (energía libre de Gibbs de formación altamente negativa) para que se forme preferentemente a otros productos de reacción posibles en las condiciones de exposición

• Baja presión de vapor para que el óxido se forme como un sólido y no se evapore a la atmósfera

• Relación Pilling-Bedworth superior a 1,0 para que el óxido cubra completamente la superficie del metal

• Bajo coeficiente de difusión de las especies reactivas (cationes metálicos y aniones corrosivos) para que la incrustación tenga una tasa de crecimiento lenta

• Alta temperatura de fusión

• Buena adherencia al sustrato metálico, lo que suele implicar un coeficiente de dilatación térmica cercano al del metal, y suficiente de expansión térmica cercano al del metal, y una plasticidad a alta temperatura suficiente para resistir la fractura por tensiones de expansión térmica diferencial tensiones de dilatación térmica diferencial que pueden resultar, en particular, de los ciclos térmicos.

La relación de Pilling-Bedworth, es la relación entre los volúmenes de óxido producido y el de metal consumido por oxidación; cuyos valores de 1.0 o mayores dan como resultado una cobertura total de la superficie por el óxido. Sin embargo, *a altas temperaturas* el crecimiento de los óxidos, nominalmente protectores, puede ser lo suficientemente rápido como para que las tensiones de compresión resultantes se vuelvan lo suficientemente grandes para que la capa se deforme lo que da lugar a un desprendimiento que actúa como mecanismo de alivio de tensiones; en algunos casos, la protección ofrecida por dichas capas puede ser baja en este punto [25].

A pesar de ello, el óxido más estable se desprende después de un cierto tiempo porque llegará un momento en que la concentración de oxido protector en la intercara caerá por debajo del valor crítico y óxidos menos estables comenzará a formarse a una velocidad más alta [3]. El tiempo requerido para que ocurra la transición entre la formación de óxidos más estables y óxidos menos estables depende de una serie de factores como la temperatura, la difusividad de los distintos elementos en la superaleación y en la capa de óxido y la concentración inicial del elemento protector en la superaleación. La transición se verá acelerada por cualquier factor que reduzca el

carácter protector del oxido más estable, por ejemplo, la erosión por partículas, el agrietamiento y el desprendimiento por tensiones pueden causar daños mecánicos, etc. Este último caso es particularmente importante ya que, en las turbinas aeronáuticas, los componentes están sujetos a choques térmicos en servicio (apagado y encendido de los motores), lo que genera tensiones debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el substrato y el óxido protector.

Las capas de alta temperatura suelen considerarse óxidos, pero también pueden ser sulfuros, posiblemente carburos, o mezclas de estas especies. Los óxidos y los sulfuros son compuestos no estequiométricos y semiconductores. Los sulfuros suelen presentar una velocidad de transporte de aniones y cationes intrínsecamente mayor que los óxidos del mismo metal y, por lo tanto, proporcionan capas que son significativamente menos protectoras que los óxidos.

3.3.6 Corrosión en caliente

Es importante resaltar que los mecanismos por corrosión en caliente representan un problema serio en equipos de generación de energía. Los componentes de la sección caliente de las turbinas de gas a menudo presentan fenómenos combinados de oxidación y sulfuración, denominados corrosión en caliente. Este tipo de degradación se refiere al ataque inducido por una película de sales depositada sobre el componente. Las sales tales como Na₂SO₄ y MgSO₄ se forman mediante reacción de impurezas del combustible que contienen azufre con sodio y magnesio, bien sea ingeridos por la turbina (de un ambiente marino, por ejemplo) o que también pueden encontrarse en el combustible.

Las sales que se depositan en los motores de turbina de gas son de tipo alcalino. Por ejemplo, en los motores de turbina utilizados en la generación de energía marina e industrial, se han identificado y medido cuantitativamente las sales que se depositan en los álabes de la turbina en las etapas 1 y 2 como se muestra en la Tabla 1. Así, se han determinado dos tipos de ataque dependiendo de la temperatura generalmente conocida como corrosión en caliente tipo I y Tipo II [3].

Componente salino	Química de los depositos (molar %)	
Superficie aerodinamica externa	Primera etapa	Segunda etapa
Na ₂ SO ₄	40	28
K ₂ SO ₄	4	3
Ca ₂ SO ₄	40	59
Mg ₂ SO ₄	13	8
Pasajes internos de enfriamiento		
Na ₂ SO ₄	45	37
K ₂ SO ₄	3.2	4.4
Ca ₂ SO ₄	41	46
Mg_2SO_4	9.5	11.5

Tabla 1. Sales recuperadas de turbina de gas industriales y marinas [26]

Corrosión en caliente tipo I: este mecanismo ocurre a temperaturas superiores a 800 °C, cuando el depósito de sal se encuentra en estado líquido y no requiere altas concentraciones de azufre para poder ocurrir. Se reconocen dos etapas en este tipo de ataque: iniciación y propagación. Durante la iniciación los elementos de la superaleación se oxidan causando la reducción de algunas especies de la sal fundida. El ataque no es muy severo y como resultado, se forma una "barrera de productos de reacción". Con el tiempo, esta "barrera" deja de ser protectora debido a la formación de especies que son solubles en la sal fundida y que a su vez permite la "disolución" del substrato en la sal fundida con lo que comienza la etapa de propagación que ocurre a mucha mayor velocidad. Este mecanismo se conoce como "mecanismo de reflujo".

Corrosión en caliente tipo II: Este tipo de corrosión requiere la formación de eutécticos (Na₂SO₄-Co₂SO₄, por ejemplo) y ocurre a temperaturas menores, de entre 600 y 750 °C. Suele ocurrir, sobre todo, en turbinas marinas en las que se emplean combustibles con altos contenidos de azufre y donde la ingestión de sales es elevada. Este tipo de ataque resulta en la formación de picaduras causadas por la disolución y pre-precipitación de óxidos mediante un mecanismo de intercambio iónico.

La Figura 9, representa la velocidad de corrosión en función de la temperatura, ilustrando los rangos donde cada uno de los mecanismos anteriormente explicados provoca daños mayores. En la Figura 10 se muestra microestructuras típicas de corrosión en caliente tipo I y tipo II. Figura 10 a) es tipo I, que se caracteriza por una capa exterior de óxido poroso sobre una región intermedia que consiste en una mezcla de aleación y óxidos y una región interna con extensa sulfuración en la zona
empobrecida de fases de una aleación base Ni, recubierta de aluminuro Nimonic 105. La corrosión en caliente tipo II, Figura 10 b), observada por primera vez en un motor de turbina de gas, LM2500, que impulsó el barco William Callahan, generalmente implica un ataque no uniforme en forma de picaduras con un mínimo o con ninguna sulfuración.



Figura 9. Velocidad de corrosión en función de la temperatura ilustrando los efectos de la corrosión en caliente tipo I y II [3].



Figura 10. Morfología de la corrosión en caliente [26]. a) Tipo I desarrollado en la aleación Ni-25Cr-6Al recubierta con sulfato de sodio. b) Tipo II desarrollado en el recubrimiento de CoCrAlY en una aleta en servicio marino.

3.3.7 Sulfuración

El azufre puede transportarse a través de capas protectoras continuas de Al_2O_3 y Cr_2O_3 promoviendo la formación de precipitados discretos de sulfuro, justo debajo de dichas capas. Cuando la actividad del azufre (presión parcial, concentración) del medio gaseoso es suficientemente alta pueden formarse fases de sulfuro de cromo y aluminio, en lugar de fases de óxido protector [25]. En cuyo caso el ataque destructivo de la sulfuración ocurre principalmente en los sitios donde el óxido protector se ha roto.

Mientras la cantidad de azufre presente como sulfuros es pequeña, hay poco peligro de ataque acelerado. Sin embargo, si existen condiciones de oxidación, una vez que los sulfuros se han formado en la aleación, hay una tendencia a que las fases de sulfuro sean preferentemente oxidadas por el azufre que se desplaza hacia el interior, formando nuevos sulfuros a mayor profundidad en la aleación, a menudo en los límites de los granos o en los sitios de otras fases ricas en cromo o aluminio, como los carburos. De este modo, pueden formarse protuberancias de óxido/sulfuro en forma de dedos desde la superficie de la aleación hacia el interior, que pueden actuar como sitios concentradores de tensiones y en consecuencia reducir la capacidad de carga mecánica del recubrimiento. El mecanismo de corrosión dominante puede cambiar de oxidación o sulfuración dependiendo de la disponibilidad de azufre y oxígeno. El comportamiento de sulfuración de la "aleación 800" expuesto a un ambiente de gasificación de carbono, se ilustra en las Figuras 11 y



Figura 11. Micrografías de aleación 800 con un tamaño de grano de 0,254 mm de diámetro a 923 K durante 100 h [25]. En secciones transversales de c) muestra incrustaciones de sulfuro y d) la formación de un sulfuro externo.



Figura 12. Micrografías de aleación 800 con un tamaño de grano de 0,254 mm de diámetro a 1143 K durante 100 h [25]. b) y c) muestran la capa de Cr₂O₃ y la región de óxido rota con sulfuros externos.

3.3.8 Carburación

La concentración de especies gaseosas como el monóxido de carbono en las capas de óxido poroso externas parece ser un medio por el cual se pueden generar actividades de carbono suficientemente altas en la superficie de la aleación para que ocurra la carburación en entornos oxidantes. La creación de microambientes no oxidantes localizados también es posible bajo depósitos superficiales que crean condiciones de estancamiento no permeables por el gas en el ambiente, lo que da como resultado regiones locales de actividades bajas de oxígeno donde la carburación puede persistir. Una vez dentro de la aleación, los efectos perjudiciales del carbono dependen de la ubicación, composición y morfología del carburo formado.

3.3.9 Presencia de diversos elementos

En particular, se ha observado que el *silicio, el niobio, el tungsteno, el titanio y las tierras raras* promueven la resistencia a la carburación. La influencia del *silicio* presenta beneficios particulares

en términos de reducción de la ganancia de peso. El óxido de *Si* tiene una baja solubilidad en el rango ácido de la sal de sulfato. Como resultado, las aleaciones y recubrimientos de SiO₂ presentan una resistencia superior a la corrosión en caliente en un entorno de corrosión en caliente de tipo II. Se ha demostrado que las *adiciones menores de niobio* en las aleaciones de Ni-Cr-Fe reducen las tasas de carburación hasta en un 25% en comparación con aquellas sin adiciones de niobio. La experiencia con *aluminio y manganeso* ha sido variada, aunque las adiciones de aluminio y los revestimientos de difusión han mostrado ser particularmente prometedores al poder establecer una barrera contra la entrada de carbono, aumentando así la resistencia a la carburación. La presencia de *plomo, molibdeno, cobalto, circonio y boro* se considera perjudicial para la resistencia a la carburación

Por otra parte, *los revestimientos de aluminuro* obtenidos mediante difusión en los que se ha *incorporado platino* presentan una mejor resistencia a la corrosión en caliente de tipo I. A su vez, el *platino* incrementa de forma significativa la vida de los aluminuros, sobre todo frente a la oxidación y a la corrosión en caliente tipo I (no obstante, existen evidencias de que son menos protectores frente a la corrosión tipo II) [3].

Adicional, la presencia de cloruros en forma de NaCl y HCl es conocida por alterar las capas de óxido protectoras en aleaciones y revestimientos [26]. Las sales de sulfato que contienen cloruros encuentran vías de acceso al recubrimiento metálico y el sustrato, que son susceptibles de sufrir corrosión en caliente. Los cloruros se acumulan en la interfaz de capas de óxido metálico. La concentración en la interfase suele ser superior a la de la superficie, lo que indica que la migración no depende del gradiente de concentración y no implica especies iónicas.

El NaCl (con punto de fusión de 1015 K) también forma un eutéctico de baja fusión con el Na₂SO₄, reduciendo la temperatura de fusión de 1157 K a 893 K. Grandes concentraciones de cloruros también agotan el Al y el Cr del revestimiento o de la aleación expuesta, haciendo que no se logren formar capas de óxido protectoras.

Así, hay diferentes tipos de recubrimientos aplicados en álabes de turbina de gas y se explican a continuación.

3.4 Tipos de recubrimientos para componentes de Turbina de Gas

La Figura 13, resume las diferentes tecnologías de recubrimientos que están disponibles, como son; difusión, superposición y de barrera térmica [1].



Figura 13. Esquema de los recubrimientos protectores utilizadas en álabes de turbina de gas, correlacionadas con la vida útil y la resistencia a elevadas temperaturas [1].

3.4.1 Recubrimientos de difusión

Los recubrimientos por difusión siguen siendo la forma más común de protección de superficies. Los recubrimientos difundidos más empleados para turbinas son los aluminuros, usualmente es depositado sobre la superficie de superaleaciones base Níquel mediante el proceso de cementación en paquete o deposición química de vapor (CVD- por sus siglas en ingles). De todos los recubrimientos empleados para servicio a altas temperaturas, los aluminuros son los más económicos y los de mayor sencillez en lo que a su procesamiento se refiere. Además, la resistencia a la oxidación y a la corrosión de estos recubrimientos por difusión depende del material base [1, 3].

En *el proceso de cementación por paquetes* [27], *las piezas* a recubrir se colocan dentro de una retorta ventilada o purgada y se introducen en una mezcla de *paquete* que consiste en un polvo inerte (por ejemplo, óxido de aluminio), una fuente (por ejemplo, aluminio puro), y típicamente una sal activadora de haluros para generar la especie de vapor transportadora, una atmósfera protectora (generalmente argón o hidrógeno) que entra en contacto con los polvos del paquete para evitar su oxidación. Suelen tener rangos de espesor de 25-100 µm [27], Figura 14.

Cuando la deposición de aluminio se lleva a cabo por arriba de 1173 K (900 °C), Figura 14 a), el níquel de la superaleación se difunde hacia el exterior, resultando directamente en la formación de la fase NiAl, característicos de los paquetes con actividad baja. A temperaturas por debajo de 973 K (700 °C), el aluminio depositado se difunde hacia el interior de la superaleación nombrado como paquete de alta actividad, con el resultado de la formación de Ni₂Al₃, principalmente, con precipitados de carburos metálicos refractarios u otras fases ricas en elementos que son insolubles. Los revestimientos de alta actividad, a baja temperatura pueden requerir un paso adicional de difusión térmica fuera del paquete para reducir los gradientes de composición y propiedades. Debido a ello, se realiza posteriormente un tratamiento térmico a 1373 K (1100 °C), Figura 14 b), para promover la adhesión, que fomenta la interdifusión con el sustrato de superaleación de modo que se forma una capa delgada rica en aluminio en la superficie del componente, que normalmente es rica en la fase β-NiAl [1, 3].



Figura 14. Microestructuras de aluminuros simples depositados por cementación sobre una superaleación base Ni. a) difusión hacia el exterior con dos capas de baja actividad a 1273 K (900 °C), y b) difusión hacia el interior con tres capas, a 973 K (700 °C), después de haber sido tratado térmicamente a 1373 K [3].

El recubrimiento de dos capas consiste en una capa exterior y una zona interior de interdifusión. Para el caso de un recubrimiento de tres capas consta de una capa interna (IL, por sus siglas en inglés) entre la capa externa (OL, por sus siglas en inglés) y la zona de interdifusión (IDZ, por sus siglas en inglés).

En lo que respecta al proceso por encima del paquete, las piezas a recubrir se fijan fuera del contacto con la mezcla del paquete. Los vapores del revestimiento se transportan a las piezas mediante un gas portador inerte o un gas de purga y, mediante el uso de dos paquetes, tanto las superficies internas como las externas pueden revestirse por separado [27].

En *el proceso de deposición química de vapor (CVD-por sus* siglas en ingles), las piezas a recubrir se fijan en una retorta y se colocan en el horno CVD. Los gases de reacción se dosifican en el reactor desde fuentes externas. Por lo general, fuentes separadas suministran los sistemas de revestimiento interno y externo de los perfiles. Los gases precursores típicos para el aluminizado por CVD son el HCl o el HF, que se hacen pasar por una fuente de aluminio en condiciones específicas de temperatura, presión y caudal para generar compuestos gaseosos de cloruro o fluoruro de aluminio. Mediante la selección adecuada de condiciones de procesado, el proceso CVD puede variar para crear una fase gaseosa análoga a los recubrimientos de cementación de paquetes [27]. La diferencia entre los procesos de pack y de CVD radica en el mecanismo por el que el AlX_n es generado y transportado, (X = F, Cl, Br; n < 3), [28].

Los aluminuros pueden ser modificados agregando otros elementos para aumentar su resistencia a la oxidación y/o a la corrosión por sales fundidas y, actualmente, en la industria, se emplean aluminuros modificados principalmente de silicio, cromo, rodio y platino.

3.4.1.1 Microestructura de aluminuros modificados con Pt.

Para obtener aluminuros modificados principalmente se deposita una capa de Pt puro de un grosor de 5-10 µm al sustrato de superaleación. La técnica de electrodeposición (galvanoplastia) es la más utilizada para la deposición de Pt y otros elementos, aunque también se han adoptado mediante otros métodos como la deposición física de vapor (PVD) y electrólisis de sal fundida. Posteriormente, la muestra electrodepositada de platino se somete a un tratamiento térmico de difusión en vacío, que también se denomina "difusión previa" o "difusión pre-aluminio", para

mejorar la adhesión de la capa electrodepositada con el sustrato. Este tratamiento también provoca cierta interdifusión entre la aleación del sustrato y la capa de Pt. Después se deposita aluminio por el proceso de cementación en paquete.

Por lo general, este tipo de recubrimiento se constituye de β -(Ni,Pt) Al. También poseen una estructura de dos o tres capas semejantes al del aluminuro simple, Figura 14.

Los recubrimientos de Pt-Al que crecen hacia adentro (alta actividad), exhiben una microestructura de tres capas formada de una capa externa rica en Pt, una capa intermedia y zona de interdifusión [29]. La capa interna generalmente consiste en fase β -NiAl y puede contener algunos precipitados finos. Una cierta cantidad de Pt también permanece en solución sólida en la fase β -NiAl. La IDZ tiene una estructura rica en precipitados, que se encuentra típicamente en la mayoría de los recubrimientos de aluminuro por difusión. Dependiendo de las condiciones de procesamiento adoptadas, se pueden lograr diferentes microestructuras para la capa externa rica en Pt. Sin embargo, las microestructuras de la capa interna y la IDZ no cambian significativamente con las condiciones de procesamiento. La capa externa exhibe dos microestructuras limitantes, como se muestra en la Figura 15. En un extremo, esta capa está constituida por ζ-PtAl₂ monofásico, como se muestra esquemáticamente en la Figura 15 a). En el otro extremo, la capa externa muestra una estructura monofásica de β -NiAl en la que la totalidad del Pt permanece en solución sólida, Figura 15 b). En la Figura 15 c), entre estos extremos, la capa externa exhibe una microestructura de dos fases que consta de fases $\zeta y \beta$. Las microestructuras reales de los tres casos anteriores se presentan en la Figura 15 d-f), respectivamente. También, puede haber situaciones en las que la capa externa rica en Pt consta de dos subcapas, con la subcapa externa que tiene una estructura ζ-PtAl₂ de una fase y la subcapa interna con una estructura ζ - β de dos fases, como se muestra en la Figura 16.

Cabe destacar que, por el momento se conoce que éste es tipo de recubrimiento de aluminuro se llevó a cabo en álabe de primera etapa de objeto de estudio con la adición de rodio y platino.



Figura 15. Esquema de varias microestructuras observadas en un recubrimiento de Pt-Al crecido hacia dentro (de alta actividad): a) microestructura con la capa exterior constituida por ζ -PtAl₂ monofásico, b) microestructura con la capa exterior mostrando una estructura monofásica de β -NiAl en la que toda la cantidad de Pt permanece en solución sólida y c) capa exterior con una microestructura bifásica formada por las fases ζ y β . Las figuras d), e) y f) son las microestructuras reales correspondientes a los esquemas mostrados en a-c), respectivamente [29].



Figura 16. Microestructura de un recubrimiento de Pt-Al crecido hacia el interior, donde la capa externa rica en Pt muestra tanto la subcapa monofásica ζy la subcapa bifásica $\zeta + \beta$ [29].

3.4.2 Recubrimientos superpuestos

Para una mayor resistencia a la oxidación y a la corrosión, se dispone de los denominados recubrimientos superpuestos, pero a un costo mayor, ya que la deposición debe realizarse mediante pulverización de plasma al vacío o aire (APS / VPS) o bien mediante deposición física de vapor por haz de electrones (EB -PVD).

Los materiales de tipo MCrAlX en diversas variantes de composición se han convertido en los recubrimientos de superposición estándar para aplicaciones de turbinas de gas [8,9]. Aquí, la "M" se refiere a Ni o Co, o combinaciones de estos, y "X" es un elemento "reactivo" (o una mezcla de ellos) en concentraciones cercanas al 0,5% en peso; normalmente se utilizan itrio, hafnio y silicio. Las superposiciones tienen la ventaja sobre los revestimientos de difusión de una mayor flexibilidad de la composición del revestimiento, con un comportamiento químico y mecánico en gran medida independiente del sustrato sobre el que se colocan; los revestimientos de difusión, por otro lado, por la naturaleza de su formación, heredan una fuerte dependencia de la composición del sustrato [1].

3.4.3 Recubrimientos de barrera térmica

Algunos de los álabes de las turbinas de los motores de aeronaves basados en una superaleación de níquel se recubren con óxidos cerámicos, como la zirconia estabilizada con itria (YSZ). Estos recubrimientos cerámicos protegen la aleación subyacente de las altas temperaturas; de ahí el nombre de recubrimientos de barrera térmica (TBC - por sus siglas en inglés), Figura 8. La difusión del oxígeno a través de estos recubrimientos cerámicos y la oxidación subsecuente de la aleación subyacente desempeñan una función principal en la determinación del tiempo de vida y la durabilidad de los álabes de las turbinas. En la Figura 17, EB-PVD significa deposición física del vapor por medio de un haz de electrones. El recubrimiento adherente es una aleación basada en platino o molibdeno que proporciona adhesión entre el recubrimiento de barrera térmica y el sustrato [30]. Los sistemas TBC convencionales constan de cuatro materiales: la capa superior (TC), la capa de unión (BC), la capa de óxido cultivado térmicamente (TGO) y el sustrato o metal base (BM).



Figura 17. Recubrimiento de Barrera Térmica sobre superaleación base Níquel [31].

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio se llevó a cabo la caracterización del recubrimiento depositado en álabe de primera etapa de turbina de gas, para uso de generación de energía eléctrica marca Pratt & Whitney de 28.5 MW, el cual fue retirado de servicio por mantenimiento preventivo a las 12,000 horas de funcionamiento. A continuación, se describe el procedimiento realizado en esta investigación.

4.1. Metodología Experimental

La caracterización del recubrimiento se efectuó mediante diversas etapas experimentales como se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Etapas experimentales de la caracterización del recubrimiento de álabe de primera etapa.

Se inició, con una *Inspección visual* de la superficie del componente para identificar las áreas con mayor desgaste utilizando una lupa de 5x de aumento.

Consecutivamente, se realizó el *corte de componente* aerodinámico de manera longitudinal usando el equipo mostrado en la Figura 19, en las instalaciones de la Universidad Politécnica de Pachuca. Se obtuvieron especímenes como se muestra en la Figura 20.

Se llevó a cabo las *mediciones de rugosidad* para identificar la heterogeneidad del desgaste del álabe especialmente cerca del borde de entrada, centro y borde de salida. Se utilizó un Rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-410 que se encuentra en el TecNM/ITPachuca, Figura 21, durante las mediciones los especímenes se montaron en una prensa pequeña de aluminio. Es importante resaltar que las mediciones de perfil y rugosidad se evaluaron a lo largo de la longitud del componente.



Figura 19. Cortadora SYJ-30, UPP.

Las condiciones de evaluación de rugosidad fueron Norma ISO1997, Filtro Gauss, Lf =2.5 mm, Ls = 8 μ m, Lc= 8mm y longitud de medición 15.0 mm. Los parámetros seleccionados son desviación media aritmética (Ra), desviación media cuadrática o conocida como rms (Rq) y altura máxima (Rz).



Figura 20. Especímenes donde se midió la rugosidad.



Figura 21. Rugosímetro Mitutoyo SJ-410, ITPachuca.



Figura 22. Especímenes seleccionados para MO.



Figura 23. Microscopio Óptico Olympus, ITPachuca.

Continuamente, se realizaron *cortes transversales de los especímenes* 1, 3, 4, 5, 7 y 9, Figura 22, para posteriormente ser caracterizados por MO.

Se hizo la *caracterización del daño superficial* en un microscopio Olympus modelo GX41 ubicado en el laboratorio de metalografía del TecNM/ITPachuca, (ver Figura 23). Así mismo, se efectuó la *caracterización microestructural* del recubrimiento de forma longitudinal para observar el tipo de recubrimiento y conseguir medir el espesor, previamente de una preparación metalográfica.

En lo que respecta a la *preparación metalográfica*, el desbaste se realizó usando lijas de SiC (80, 220, 320, 400, 600, 1000 y 1500). El pulido se llevó a cabo con lijas de grano 2000, 2500 y 3000 y el pulido final se realizó con paño y alúmina Al₂O₃ de 0.3µm en un equipo Plato-E modelo F mostrado en la Figura 24. Las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico con alcohol etílico por 1 minuto. Posteriormente, se atacaron con un reactivo de composición química de 100 cm³ HNO₃, 7 cm³ HF y 11 cm³ H₂O para revelar la microestructura del recubrimiento (Figura 25) [32].



Figura 24. Equipo de pulido Plato-E, ITPachuca.

Es importante mencionar que, en un estudio previo se determinó la temperatura de trabajo del material (sustrato) como se muestra en la Figura 26. De manera que, en esta investigación se relacionó la temperatura de operación del material con el deterioro microestructural del recubrimiento



Figura 25. Ataque químico.



Figura 26. Temperatura superficial de operación de la componente obtenida en [33, 34].

Algunas secciones previamente seleccionadas por MO, se *caracterizaron por MEB*. Para ello, los cortes seleccionados se montaron en baquelita conductora usando el quipo Struers LaboPress-1 de la Figura 27. El MEB de alta resolución que se usó en este estudio se muestra en la Figura 28, ubicado en el Centro de Nanociencias, Micro y Nanotecnología del IPN. Las muestras se probaron con cinta de cobre, grafito y pintura de plata.



Figura 27. Montadora Struers LaboPress-1, IPN.

Para *identificar las fases* en el recubrimiento al final de su vida de servicio se realizó un estudio preliminar obtenido por *Difracción de rayos-X (DR-X)*, con un ángulo 20 en un rango de medición de 5° a 120°, incrementos de 0.02° , velocidad de escaneo de 4°/min y un voltaje de 35 kV. El difractómetro empleado es el modelo D8 FOCUS de la marca BrukerAxs, ubicado en la ESIQIE/IPN, Figura 29. Debido a que se necesitó mas información, se realizaron más estudios, en particular de los polvos identificados en los canales de enfriamiento del componente en un Difractómetro de la marca Rigaku Smartlab, ubicado en el laboratorio nacional LISMA de CIDESI, unidad Querétaro. La identificación de las fases se realizó con la ayuda del software Jade 6.



Figura 28. Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución, CNMN-IPN.



Figura 29. Difractómetro modelo D8 FOCUS (DR-X), ESIQIE/IPN.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de los estudios pertenecientes a la metodología se presentan y se discuten a continuación.

5.1 Inspección Visual

El alabe se secciono en 18 partes, las cuales fueron nombradas de la letra A hasta la letra R, de lado cóncavo y convexo (de alta presión y baja presión) como se muestra en la figura 30.



Figura 30. Superficie cóncava del álabe.

Mediante una inspección visual rápida de la superficie cóncava, Figura 30, se observó deterioro en la sección media a lo largo de la longitud del componente (zona G, H e I). Así mismo, se identificó daño cerca del borde de entrada y cerca del borde de salida (zona E y N). Las Figuras 31 y 32 muestran una inspección visual detallada del componente de lado cóncavo.

En la Figura 31, se percibieron *rayas* en las zonas A, B y C cerca del borde de entrada. Además, se identificaron *cráteres y áreas sin recubrimiento* en G, H e I. Al igual, en estas mismas zonas (G, H, I) se visualizaron cambios de color amarillo, color *marrón-oscuro* y un color azulado verdoso. Así también, se observaron *picaduras* en todas las zonas debido a una probable corrosión.

En la Figura 32, se apreciaron *rayas y picaduras* en todas las zonas mostradas. Un *cambio de* color de gris en J y K ubicadas al centro de la longitud del componente y, cerca del borde de entrada en D y E. Se identificó una posible deformación plástica del material cerca del borde de salida en la zona P.

Los bordes de entrada y de salida se observan en la Figura 33, los cuales presentaron daños por *cráteres y picaduras*. El borde de entrada mostró mayor daño en A', B' y C'. Por otra parte, el borde de salida reveló un color plateado en P', Q' y R' que se interpreta *sin recubrimiento*. De esta manera, se concluyen los resultados del análisis macroscópico de lado cóncavo y se continua con los resultados del análisis macroscópico de lado convexo.



Figura 31. Superficie cóncava del álabe (sección superior).



Figura 32. Superficie cóncava del álabe (sección inferior).



Figura 33. Borde de entrada y Borde de salida.

En la inspección visual rápida de la superficie convexa del álabe, Figuras 34 y 35, se identificaron cambios de color cerca del borde de entrada. Por lo tanto, se observa detalladamente la superficie de lado convexo en las Figuras 36 y 37.



Figura 34. Vista lateral de la superficie convexa del álabe.



Figura 35. Vista superior de la superficie convexa del álabe.



Figura 36. Superficie convexa del álabe (sección superior).



Figura 37. Superficie convexa del álabe (sección inferior).

En la Figura 36, se encuentran las zonas de A, B, C, G, H, e I de lado convexo. En la cual, se aprecian *rayas, picaduras y cráteres* cerca del borde de entrada de las zonas A, B y C. Además, se presenta un aspecto de *color oscuro* con daño grave en la zona B y color marrón-oscuro en la zona C.

Así mismo, a baja presión de las zonas D, E, F, J, K, L, P, Q y R, Figura 37. Se muestran que estas poseen *rayas y picaduras* en superficie del componente. En la zoma D y E cerca del borde de entrada se exponen *cambios de color* de un color amarillo y un color marrón-oscuro.



Figura 38. Superficie de las zonas M. N y O a) lado cóncavo b) lado convexo.

La Figura 38, corresponde a las zonas restantes del componente. La zona N mostro un daño severo en comparación de M y O de lado cóncavo, Figura 38 a), en el que se observó la superficie *sin recubrimiento, cráteres y una posible deformación plástica*. En la Figura 38 b), la superficie convexa de N y O de presentaron picaduras y rayas *discontinúas*.

El álabe presento desgaste en la superficie durante su servicio en ambos lados cóncavo y convexo, ocasionando rayas, picaduras, formación de cráteres, deformación plástica, incluso hasta desprendimiento de material.

El color oscuro sobre la superficie cerca del borde de entrada de lado convexo (Figuras 34 y 36), se debe a causa de un *sobrecalentamiento* por las altas temperaturas de operación, como lo sugieren Jonas Aust y colaboradores (2019), quienes definieron que las manchas negras sobre la superficie de un perfil aerodinámico son quemaduras causadas por la interacción del componente con gases de escape a temperaturas excesivas [35]. Por su parte, en la investigación de Bogdan y colaboradores (2021) los autores mostraron un álabe con alteraciones de color en la superficie que significó en su estudio deterioro en el recubrimiento [36]. Las rayas continúas observadas en esta investigación posiblemente se deban a la dirección del flujo del gas caliente a la entrada del componente generando un adelgazamiento de material y/o decoloración. Por lo que, las rayaduras discontinuas se deban posiblemente por erosión. Rani [37] indicó en su trabajo que la falla producida en un álabe fue por el efecto combinado de erosión, oxidación, sobrecalentamiento y corrosión en caliente, lo que es muy similar a las averías encontradas en *el objeto de estudio* y en el análisis de esta sección.

5.2 Rugosidad

Se obtuvieron resultados de rugosidad en diferentes regiones, cerca del borde de entrada, parte central de la curva y cerca del borde de salida de la Figura 39, en seis planos transversales.



Figura 39. Regiones de rugosidad

REGIÓN	PLANO	Ra (µm)	Rq (µm)	Rz (µm)	N° ESPECIMEN & ZONA
L1	1	1.296	1.668	12.297	5_F
L2	1	1.881	2.436	18.202	_ 6 L
L3	1	1.992	2.489	15.153	7_L
L4	1	1.678	2.232	19.27	8_L
L5	1	1.676	2.165	15.338	9 R
L6	1	1.699	2.266	24.748	_ 5 F
L7	1	1.876	2.474	18.321	6 L
L8	1	1.46	1.895	18.074	- 7 L
L9	1	1.652	2.122	17.096	8_L
L10	1	1.468	1.889	13.79	9_R
L1	2	1.584	2.042	16.243	5 E
L2	2	2.686	3.301	20.262	6_К
L3	2	2.375	2.914	16.996	_ 7 К
L4	2	1.757	2.202	20.208	 8 К
L5	2	1.101	1.422	15.538	9 Q
L6	2	2.003	2.531	18,765	5 E
L7	2	1.454	1.816	12.592	6 K
L8	2	1.627	2.069	16.645	7 K
L9	2	1.473	1.857	13.61	8 K
110	2	1.315	1,699	14,855	9 0
11	3	1.941	2.463	18,532	<u> </u>
12	3	2 987	3 752	24 657	5_5 6_1
13	3	3 295	4 02	25 355	0_J
14	3	1.62	2 055	13 354	, _, 8 I
15	3	5 567	7 399	44 421	9 P
16	3	1 36	6 177	30 /71	5_1 5_D
17	3	1 1 9 2	1 / 88	10 03/	5_0
1.0	2	1.105	2 1 9 2	21 201	0_1
	2	1.052	2.105	21.091	۲_۱
110	2	1.092	2.505	37.725	0 0
11	5	1.230	2 122	15.7	<u> </u>
	4	2 715	2.152	24 762	1_C
	4	2.715	5.454 6 350	24.705	2 _1 2 _1
	4	4.900 2 0E	1 0.235	40.955	3_1 3_1
	4	3.05	4.020	10 000	5_1 4_0
	4	4.921	0.009	48.890	4_0
	4	0.017	1 612	11 274	1_0
	4	1.285	1.013	12.574	2 _1
	4	1.225	1.009	13.135	5_I
110	4	1.204	1.824	14 552	3_1
	4	1.42	1.840	19.126	<u>4_0</u>
	5	7.911	2.430 1 255	20 202	т_в 2 ц
	5	J.4UZ 7 201	4.333	50.203	∠_r1 2 ⊔
	5	7.201 E 00	5.513	J9.530 40.157	>_⊓ > い
	5	5.09 0 10	10.007	40.157	5_⊓ 4_N
	с С	0.20 6 204	10.904	77.91Z	4_N 1_D
	5	0.294	0.749	12 000	1_B 2 U
	с С	1.444	1.012	11 152	∠_⊓ 2
	с С	1.218	1.550	12 627	3_F
110	5	1.32	1.042	12 222	⊃_⊓ ∕ N
	5	1.200	2 105	16.2	<u>4_N</u>
	e	1.049 2.00E	2.1UD 5 107	25 562	1_A
	0	3.303 7 E 1 F	0 107 7.01 D	55.502	2_U 2_C
	o c	7.545	5.46Z	38.000	3_U 3_C
	ь С	3.858	5.23/	40.146	3_G
	D C	10.212	12.042	71 101	1 1
	ь С	5.99	0.10/	16.11	1_A
	ь С	1.32/	1./18	12 121	2_6
	ь С	1.1	1.442	13.121	3_G
L9	ь	1.241	1.481	13.429	3_G
L10	6	5.429	10.458	13.223	10_M



Figura 40. Grafica de rugosidad Ra, Rq y Rz.

Los resultados de rugosidad se muestran en la Tabla 2 y Figura 40. El parámetro Rz (altura máxima) es la suma del pico máximo y valle máximo, por consiguiente, se ve afectado de forma significativa por rasguños y contaminación [38]. Los parámetros Ra y Rq se mantuvieron con valores inferiores de 12µm, mientras que, Rz obtuvo valores superiores a 40µm.

Las alturas de rugosidad típicas de un recubrimiento nuevo se encuentran entre 1 y 12 μ m (50 a 500 micropulgadas) [39].

A continuación, los valores Rz se aprecian en las diferentes regiones y planos de la Figura 41. Los valores más altos de Rz se encontraron en el *plano 5*, de 71.1 μ m cerca del borde de entrada de lado de baja presión y cerca del borde de salida de 65.7 μ m de lado de alta presión. En los planos 6 y 4, los valores sobresalientes se encontraron en las mismas regiones de L5 y L6. La superficie cerca de la raíz se comportó con una rugosidad (Rz) inferior de 25 μ m. Por el cual, la superficie más rugosa se relaciona con temperatura de operación del álabe, Figura 25, cerca de la punta del álabe.

Los álabes de la turbina experimentan daños sobre la superficie durante su servicio el cual aumentan la rugosidad de la superficie.





Taylor [39], realizó mediciones de rugosidad Ra, Rt = Rz y Rtm = Rq en la superficie de álabes de turbina de gas F-100 y TF-39, en Rz obtuvo valores comunes de 10µm a 36 µm y valores atípicos hasta 79 µm. En estudios previos, demuestran que los niveles elevados de rugosidad de la superficie influyen significativamente en la eficiencia de la turbina y en la transferencia de calor del componente [40].

Posteriormente, las áreas de desgaste se muestran entre los picos y valles de las Figuras 42-50, el eje X corresponde a la longitud de la evaluación en mm y el eje Y corresponde a la atura en μ m. Es importante recordar que las mediciones de rugosidad se realizaron de forma longitudinal.



Figura 42. Patrón de rugosidad de la zona G (en alta presión), Rz=58.606 µm.



Figura 43. Patrón de Rugosidad de la zona H (en alta presión), Rz=59.536 µm.



Figura 44. Patrón de Rugosidad de la zona M (en alta presión), Rz=65.721 µm.



Figura 45. Patrón de Rugosidad de la zona N (alta presión), Rz=77.912 µm.



Figura 46. Patrón de rugosidad de la zona O (en alta presión), Rz=48.896 µm



Figura 47. Patrón de rugosidad de la zona P (en alta presión), Rz=44.421 µm.







Figura 49. Patrón de Rugosidad de la zona B (en baja presión), $Rz = 80.665 \mu m$.



Figura 50, Patrón de Rugosidad de la zona C (en baja presión), Rz=63.085 µm.

5.3 Caracterización superficial por M.O.

Las micrografías de la superficie del componente aerodinámico evidenciaron los daños mencionados de la inspección visual. De las cuales, se observaron formas de rayas y picaduras, como también cráteres y áreas sin recubrimiento.

En la superficie del recubrimiento de la Figura 51 y 52 se identificaron *rayas* en la dirección del flujo de dos formas diferentes; rayas-anchas presentadas por la *decoloración* de la superficie y rayas-delgadas de modo de *rasguños*. De lado de alta presión de la Figura 51, la ocurrencia de rayas formadas por la *decoloración* se relaciona cerca del borde de entrada, mientras que, en baja presión (Figura 52) se mostraron cerca del borde de salida. Se confirma que la decoloración en forma de líneas en la superficie es causada por el flujo de gas caliente (erosión) generando perdida de material en la superficie, y los rasguños muy posiblemente correspondan al impacto de partículas sólidas (erosión). De igual manera, se detectaron picaduras de formas parecidas, Figura 53 y 54, a consecuencia de la corrosión.



Figura 51. Rayado en la superficie de Alta presión del álabe.



Figura 52. Rayado en la superficie de Baja presión del álabe.


Figura 53. Pitting en la superficie de Alta presión del álabe.



Figura 54. Pitting en la superficie de Baja presión del álabe.

En la Figura 55 a) y c), se observa que el recubrimiento presenta una forma en el que aparentemente el espesor disminuye parcialmente cerca del borde de salida (de la zona N y P), entendiendo que, esto es causado por las altas temperaturas de servicio. Por lo que, se puede demostrar la ocurrencia de un mecanismo de deformación plástica. En la Figura 55 b) y d), se mostró la superficie quemada hacía al centro del componente de la zona N y O. Estas formas de deterioro se relacionas con las gráficas de rugosidad de las Figuras 44 a 47, en el que Rz es mayor de 40µm. Además, se puede notar menor deterior cerca de la raíz y de la punta del álabe, Figura 55 e)-f). Lo anterior, es debido a que la temperatura se concentra al centro del componente (Figura 26).



Figura 55. Deformación plástica cerca del borde de salida, en alta presión

Por otra parte, las micrografías de lado de baja presión revelan cráteres en la Figura 56, de las zonas A, B y C, mostrando un color superficial oscuro por la exposición a altas temperaturas de operación de la turbina. De igual manera, este desgaste se relaciona con las gráficas de rugosidad en el que Rz es mayor de 60 µm (de las Figuras 48 a 50).



zona Azona Bzona CFigura 56. Cráteres en la superficie de Baja presión del álabe.

Exactamente en el borde de entrada (B[^]), Figura 57, se identificaron fisuras iniciando dentro de un cráter, que se propagaron hacia el centro del componente en ambos lados cóncavo y convexo. Estas se percibieron aproximadamente de 1.40 mm de lado cóncavo y de 4 mm de lado convexo.



Figura 57. Fisuras en el Borde de entrada.

Por consiguiente, en [33, 34] los autores analizaron las fuerzas tangenciales que actúan por el paso del flujo del gas caliente de este componente, determinando que no se produjeron ondas de choque. Sin embargo, se confirma que después de las 12,000 horas de funcionamiento los álabes sufren cambios progresivos por erosión con posible falla de fatiga por resonancia. Concluyeron que, el inicio de las fisuras se debe propiamente a impactos de partículas sólidas (erosión), que se propagaron de forma transversal por efecto de fatiga.

Adicionalmente, el borde de salida se percibió sin recubrimiento a lo largo de todo el componente, Figura 58, que probablemente se deba por la interacción del flujo de gas caliente (erosión).

Por último, se revelan áreas sin recubrimiento en las micrografías de la Figura 59, al centro del perfil en las zonas G, H, e I, donde, la Figura 59 a) muestra el mecanismo de desconchado o espalación (spallation), esto ocurre debido a altas temperaturas, de modo que, acelera el crecimiento del oxido protector causando el desprendimiento de material actuando como alivio de tensión [25].



zona R

Figura 58. Sin recubrimiento en el Borde de salida.



Figura 59. Micrografías por MO, de la superficie G, H e I.

5.4 Recubrimiento superficial e interno de la sección longitudinal por MO.

Las micrografías del recubrimiento superficial se observan en las Figuras 60 y 61. En las cuales, el recubrimiento presentó una disminución de espesor de la raíz a la punta del componente, es decir, a lo largo de su longitud, se entiende que esto se debe por las condiciones de operación de la turbina. Al respecto, el borde de salida manifestó una diferencia de espesor muy evidente en relación de la zona R con la zona N, de 50 µm en alta presión y de 25 µm en baja presión (Figura 60, Figura 61).

En algunas zonas el recubrimiento mostró deformación plástica del lado de alta y baja presión. Los pozos o cráteres se observaron de diferentes formas, probablemente causadas por la corrosión por picaduras (pitting). La zona H de lado de alta presión (Figura 60) manifestó la propagación de una grieta por debajo del recubrimiento, que se propaga en el límite de grano conocida como corrosión bajo tensiones. Asimismo, se evidenciaron grietas en la zona B y N de lado de baja presión (Figura 61), iniciando en la capa externa del recubrimiento y que se propagan al material base, el tamaño de grietas alcanzaron los 60 μ m y 45 μ m.



Figura 60. Micrografías del recubrimiento superficial en alta presión por M.O.



Figura 61. Micrografías del recubrimiento superficial en baja presión por M.O.

La Figura 62, presenta el recubrimiento interno de los canales de enfriamiento cerca de la punta del álabe en las zonas A, B, N y O. Reveló daño severo prácticamente en la zona sin recubrimiento, donde se observan grietas que inicial en la superficie y se propagan al sustrato siguiendo las trayectorias en los límites de grano. El desprendimiento del mismo se debe posiblemente por ciclos de enfriamiento y calentamiento (estado transitorio). En el trabajo [41], localizaron grietas muy similares en el recubrimiento interno de un alabe, (ver en la Figura 63 a)), con la diferencia de no presentar daño total si no parcial del recubrimiento. Indicaron que la iniciación y propagación de las grietas en el sustrato es resultado por fatiga termo-mecánica.



200 µm

Figura 62. Recubrimiento interno (canales de enfriamiento) zonas A, B, N y O por M.O.



Figura 63. Grietas en los canales de enfriamiento de un recubrimiento de aluminuro Pt-Al sobre superaleación IN-738LC [41].

Para confirmar de que está constituido el recubrimiento y conocer los cambios de fases se realizó un estudio por DRX que se presenta a continuación.

5.5 Caracterización por Difracción de Rayos-X

El recubrimiento es un aluminuro modificado Pt-Rh de alta actividad, por literatura este tipo de recubrimiento consiste en una capa superficial de ζ -Al₂Pt, una capa intermetálica de β -NiAl, una zona de interdifusión de γ' -AlNi₃ y sobre sobre la superficie de ζ -Al₂Pt un oxido crecido de α -Al₂O₃.

Los resultados de DRX del polvo obtenido de los canales de enfriamiento presentó fases de γ' -AlNi₃, Al_{0.9}Ni_{4.22}, y oxido de aluminio (Al₂O₃), como se muestra en la Figura 64. En cambio, los resultados de DRX del recubrimiento superficial presentó fases de γ' -AlNi₃, Al_{0.9}Ni_{4.22}, adicionalmente el componente salino de Na₂SO₄ y productos de la corrosión como Al₂S₃, CrO, TiO₂, como se observa en la Figura 65.

El óxido de aluminio (α -Al₂O₃) se forma como resultado de la difusión de oxígeno en el recubrimiento y la difusión del núcleo de aluminio durante el funcionamiento del componente, que cumple como capa protectora y contribuye contra la oxidación a alta temperatura [25]. La fase Al_{0.9}Ni_{4.22} posee una disminución de aluminio que es correspondiente a β -NiAl. Además, Na₂SO₄ se forman mediante reacción de impurezas del combustible de azufre y sales ingresadas en el aire. De acuerdo con los mecanismos de corrosión reportados en literatura, las sales fundidas de Na₂SO₄ reaccionan con la capa de óxido protector Al₂O₃ disolviendo continuamente de óxido que puede provocar una oxidación dando lugar también a fenómenos de corrosión en caliente.

En el trabajo [42], demostraron que la adición de rodio retrasa la degradación del recubrimiento de aluminuro y que este se incorpora en la fase β -NiAl.

W.Y Chan y colaboradores [43], en un ensayo de corrosión de Na₂SO₄ y NaCl, manifestaron que la adición de Pt y Pt-Rh en aluminuros (sobre base Níquel MAR M002) tienen una influencia significativa en la estabilidad de la capa protectora α -Al₂O₃, mientras que, en una muestra sin recubrir encontraron fases de espinelas de Cr₂O₃, óxidos de TiO₂, Al₂O₃, y partículas de sulfuros de cromo y níquel en el sustrato. Zagula [44], en un ensayo de oxidación de un aluminuro modificado con rodio observó una capa de óxido α -Al₂O₃ con una capa superior de fase NiAl₂O₃ (espinela) y un oxido poroso rico en Ni.

En el estudio [36], del daño del borde de entrada de álabe de turbina de gas después de su servicio operación, que consistía de dos recubrimientos de nombre SDP-2 y NiAlCrY. Los autores hallaron en la superficie óxidos de NiO, Al₂O₃, Cr₂O₃ y NiAl₂O₄, también sulfuros como SO₂ y SO₃.

En un aluminuro simple expuesto a corrosión en caliente de NaCl y Na₂SO₄ [45], destacó la presencia de fases de NiAl, Al₂O₃, y NiS₂ como producto de la corrosión externa.

Al presentar únicamente la γ AlNi₃ indica que se produjo debido al agotamiento de aluminio en las fases δ -Al₂Pt y β -Ni, Al, por lo que indica la degradación del recubrimiento. Además, la fase γ AlNi₃ tiene una pobre resistencia a la oxidación.



Figura 64. Patrón de difracción del polvo de los canales de enfriamiento.



Figura 65. Patrón de difracción del recubrimiento superficial.

5.6 Microscopia de Electrónica de Barrido - MEB

En la Figura 66, muestran la morfología del polvo localizado en los canales de enfriamiento, se observan partículas de apariencia alargadas y otras en forma de espinelas mixtas. Las partículas se perciben de tamaños muy diversos.



Figura 66. Morfología de polvo de los canales de enfriamiento.

Al respecto, mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva- EDS-MEB se identificó la ocurrencia de carbono, titanio, níquel, aluminio, molibdeno, silicio, cromo y cobalto pertenecientes a los elementos del sustrato de la partícula señalada en la Figura 67.



Figura 67. Composición química de partícula del sustrato.

Sin embargo, la Figura 68 y 69 presentan la ocurrencia de zinc, fosforo, *potasio, calcio, azufre, magnesio,* que no pertenecen al sustrato y que pudieron formar compuestos salinos de Na₂SO₄, k₂SO₄, Ca₂SO₄ y Mg₂SO₄. En el que, se evidencia la corrosión en caliente y se confirma la degradación del recubrimiento interno exponiendo al sustrato a una mayor corrosión.

De acuerdo con lo reportado en la literatura estos compuestos reaccionan con la superficie del recubrimiento disolviendo continuamente de α -Al₂O₃ dando lugar al fenómeno de oxidación interna. Además, la presencia de cloro acelera el proceso de disolución de la capa protectora de acuerdo a la reacción.



Figura 68. Composición química de partícula de corrosión.



Figura 69. Composición química de partícula de corrosión.

Se tiene presente que el recubrimiento es un aluminuro modificado con platino y rodio en paquete de alta actividad, depositado en un sustrato PWA 1456 (IN-792+Hf). Ahora bien, se analizó el tipo de microestructura del recubrimiento del álabe.

Se observó el recubrimiento superficial e interno en las zonas L-R (cerca de la de la raíz), J-P (parte central) y H-N (cerca de la punta del álabe), mostradas en las Figuras 70 a la 75. Se encontró que el recubrimiento tenía una estructura de tres capas, antes de su exposición, con una capa externa de fase ζ -PtAl₂ monofásica, una capa media de fase β -NiAl y una zona de interdifusión γ' -Ni₃Al.

En el *recubrimiento interno*: se observó sin recubrimiento (aluminuro) dejando expuesto directamente el sustrato debido a la disolución en las sales fundidas en forma de iones. Se formaron óxidos de Al₂O₃ PtO₂ y CrO sobre la superficie del sustrato, en el que también, se observa oxidación interna del sustrato como se muestran en las Figuras 71 a), 73 a) y 75 a). Manifestado a que el recubrimiento interno se degrado en gran medida. En la figura 70 a) se muestra la fase NiS₂, sin embargo, no se encontró en los resultados de DRX en el polvo perteneciente a los canales de enfriamiento menos aun en el recubrimiento superficial.

En el *recubrimiento superficial*: en los mapas elementales de composición química, revelaron una la distribución uniforme de capa externa de aluminio y níquel, que confirma la fase Al_{0.9}Ni_{4.22} (DRX), sobre esta se observa una capa de α -Al₂O₃. En la mayoría se observó un cambio de fase de ζ -PtAl₂ $\rightarrow \beta$ -NiAl debido al agotamiento de platino. En la Figura 74 b) se observa restos de platino en la superficie de β -NiAl en forma de una capa no uniforme. Sin embargo, en la zona H (al centro del componente) de la Figura 72 b) presenta cambio de fase de ζ -PtAl₂ $\rightarrow \gamma$ - Ni, es decir no se observa la fase ζ -PtAl₂ ni tampoco la fase β -NiAl puesto a que no presenta una capa con distribución de platino o aluminio. Por lo que se afirma que el recubrimiento en la zona H es la más afectada.

En la zona de interdifusión (IDZ- por sus siglas en ingles) y cerca de la superficie de β -NiAl se encuentran inclusiones de titanito y silicio. Además, la zona de interdifusión contiene precipitados finos de cromo, y azufre. El rodio se encontró con mayor ocurrencia en el sustrato como precipitados finos, esto indica que se difundió en γ -Ni.



Figura 70. Espécimen L, cerca de la raíz del álabe. a) recubrimiento interno, b) recubrimiento superficial.



Figura 71. Espécimen R, cerca de la raíz del álabe. a) recubrimiento interno, b) recubrimiento superficial.



Figura 72. Espécimen H, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento superficial.



Figura 73. Espécimen N, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento superficial.



Figura 74. Espécimen P, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento superficial.



Figura 75. Espécimen J, cerca de la raíz del álabe, a) recubrimiento interno, b) recubrimiento superficial.

6. CONCLUSIONES

- 1- Los resultados de la inspección visual permitieron identificar que el desgaste del recubrimiento de un álabe de primera etapa de turbina de gas no es homogéneo. Aparentemente esto se debe a que, como se identificó en un estudio previo, la temperatura de operación superficial del componente es distinta entre sus secciones superior, media y cercana a la raíz, siendo la zona media aquella en la que el componente presentó el valor más alto de temperatura superficial, y, la zona cercana a la raíz aquella con el valor más bajo de temperatura superficial.
- 2- Los resultados del estudio de rugosidad permitieron confirmar diferencias superficiales del desgaste de las distintas zonas del componente a lo largo de su longitud. También, mostraron valores importantes en la profundidad y anchura del desgaste superficial. Los valores más grandes de rugosidad Rz se identificaron cerca de la punta del componente, en la zona media de lado de alta presión de 40 μm a 59 μm, en el borde de salida de lado de alta presión de 44 μm hasta 77 μm; así como, en el borde de entrada del lado de baja presión de 63 μm hasta 71.1 μm.
- 3- Los resultados de la caracterización microestructural por MO de los bordes de entrada y de salida, así como de la zona media a lo largo de la longitud del componente, permitieron confirmar y correlacionar el deterioro identificado (como deformación plástica en el recubrimiento) debido a las temperaturas de operación del álabe identificadas en un estudio previo.
- 4- El mecanismo de daño por corrosión en caliente ocurre en el recubrimiento superficial e interno del componente, y, del cual, se relaciona con los resultados obtenidos por MEB y las fases por DRX de Al₂S₃, CrO, Na₂SO₄ y TiO₂.
- 5- El recubrimiento presentó daños por fallas combinadas de sobrecalentamiento, erosión y corrosión en caliente. En general, el recubrimiento del álabe presenta una condición de severo deterioro debido a la ocurrencia de grietas en el borde de entrada que se propagaron transversalmente.

REFERENCIAS

- R. C. Reed, The Superalloys Fundamentals and Applications, Estados Unidos: Cambridge University Press, 2006.
- [2] T. Giampaolo, The gas turbine Handbook: Principales and practices 2nd. edition, Georgía: The Fairmont Press, 2003.
- [3] A.Aguero, «Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbina de gas,» *Revista de Metalurgia*, vol. 43, nº 5, pp. 384-398, 2007.
- [4] J. D. Osorio, A.Toro y J. P. Hernández, «Thermal Barrier Coatings for gas turine applications: Failure mechanisms and key microstructural features,» *Dyna*, vol. 79, nº 176, pp. 149-158, 2012.
- [5] P. Yañez, J. D. O. Barceinas, C. A. Poblano, J. Medina, J. A. Jiménez y M. Leon, «Estudio del perfil de esfuerzos residuales en recubrimientos de térmica para turbinas de gas,» *Dyna New Technologies*, vol. 69, nº 4, 2018.
- [6] C. B. Meher-Homji y G. Gabriles, «Gas turbine blade failures- causes, avoidance, and troubleshooting,» *Texas A&M University Libraries*, vol. 27015, pp. 129-180, 1998.
- [7] M. J, G. V. D. R. Anton y A. Burns, «Advancements in gas turbine vane repair,» ASME Power, pp. 1-5, 2006.
- [8] S. A. Gonzalez, Caractrización microestructural y mecánica de barreras térmicas por APS y EB-PVD degradadas por fatiga térmica y por contacto, DIM, Tesis de Grado, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 2006.
- [9] M. Nakamori, I. Kayano, Y. Tsukuda, K. Takahashi y T. Torigoe, «Hot corrosion and its prevention in high temperature heavy oil firing gas turbines,» *Materials Science Forum*, vol. 251 a 254, pp. 633-640, 1997.

- [10] J. Morales, A. Mandujano y J. Torres, «Velocidad de corrosión de recubrimientos obtenidos por rociado térmico para su aplicación en turbinas de vapor geotérmico,» de *Corrosión y Preservación de la Infraestructura Industrial*, Barcelona, OmniaScience, 2013, pp. 225-297.
- [11] M.V.Roode, K. G. Kubarych y R. L. McCarron, «Rainbow Field Test of Coating for Hot Corrosion Protection of Gas Turbine Hot Section Components,» ASME, pp. 1-12, 1987.
- [12] K. Harris, G. Erickson, S. Sikkenga, W. Brentnall, J. Aurrecoeches y G. Kubarych, «Development of two rhenium-containing superalloys for single-crystal blade and directionally solidified vane applications in advanced turbine engines,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 2, nº 4, pp. 481-488, 1993.
- [13] A. Aguero, J. Alvarez, F. García y P. Valles, «Recubrimientos protectores para componentes de turbinas de aviación y de generación de energía depositados por proyección por plasma,» *Cerámica y Vidrio*, vol. 39, nº 4, pp. 540-547, 2000.
- [14] C. Houngninou, S. Chevalier y J. Larpin, «"Synthesis and characterisation of pack cemented aluminide coatings on metals",» *Elsevier*, pp. 256-269, 2004.
- [15] E. N'Dah, S. Tsipas, F. Bolívar, M. Hierro y F. Pérez, «Improvement of 9% Ferritic Steel Against Cyclic Oxidation by CVD-FBR Al–Mn Coating,» Oxidation of Metals, vol. 69, pp. 77-94, 2008.
- [16] L. Tong, Y. Dengzun y Z. Chungen, «Low-temperature formation of Aluminide Coatings on Ni-base Superalloys by Pack Cementation Process,» *Chinese Journal of Aeronautics*, vol. 23, pp. 381-385, 2010.
- [17] K. Habib y M. D. C. Gonzáles, «Influencia de los ekementos reactivos en el deterioro mecánico por degaste y a alta temperatura de recubrimientos Al2O3/NiCrAlY obtenidos por proyección térmica,» Asociación Española de Ingenería Mecánica., nº XIX Congreso Nacional de Ingenería Mecánica, 2012.

- [18] K. Yuan, R. L. X.-H. L., L. Johansson, S. Johansson y Y.-d. W., «Creep fracture mechanism of polycrystalline Ni-base superalloy with diffusion coating,» 13 th International Conference on Fracture, pp. 1-10, 2013.
- [19] F. Zhou, M. Gao, G. Tu, K. Lui y K. Pengu, «Aluminide Coating prepared on Ni-base Superalloy by Pack cementation,» *Advanced Materials Research*, vol. 848, pp. 11-17, 2014.
- [20] D. R. Askeland, Ciencia e Ingenieria de los materiales tercera edición, México: International Thomson, 1998.
- [21] w. Callister, introducción a la ciencia e Ingenieria de los materiales 3era edición, Reverté, 1995.
- [22] A. Sydney, Introducción a la metalurgia fisica segunda edición, México: McGRAW.HILL, 1981.
- [23] O. M. Sánchez, Estudio del comportamiento frente a la corrosión a aaltas temperaturas de multicapas nanoestructuradas de 8ysz/ α-Al2O3 depositadas sobre aceros por sputtring, Tesis de Maestría, Universidad del Valle, Colombia, 2016.
- [24] J. A. Salazar-Jimenez, «Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores y control para la protección de materiales,» *Tecnología en Marcha*, vol. 28, nº 3, Julio- Septiembre, pp. 127-136, 2015.
- [25] S. D. Cramer y B. S. Covino, ASM Corrosion Handbook: Fundamentals, Testing, and Protection Volume 13A, USA: ASM International, 2003.
- [26] S. Bose, High temperature coating, USA: Elesevier, 2007.
- [27] N. R. council, Coatings for High-Temperature Structural Material: Trend and Opportunities, Washington, D.C.: National Academy Press, 1996.

- [28] V.Genova, L. Paglia, G. Pulci, C. Bartuli y F. Marra, «Diffusion aluminide coating for hot corrosión and oxidation protection of nickel-base superalloys: Effect of fluoride - base activator salts,» *Coatings*, vol. 11, nº 412, pp. 1-19, 2021.
- [29] D. Dask, «Microstructure and high temperature oxidation behavior of Pt-modified aluminide boand coats on NI-base supealloys,» *Elsevier*, vol. 58, nº 2, pp. 151-182, 2013.
- [30] D. R. Askeland y W. J. Wright, Ciencia e Ingeneria de materiales séptima edición, México: Cengage Learning, 2017.
- [31] «https://www.mdpi.com/2079-6412/9/5/332,» 2019. [En línea]. Available: https://www.mdpi.com/2079-6412/9/5/332.
- [32] M. Zagula-Yavorska y J. S. T. Gancarczyk, «Some properties of platinum and palladium modified aluminide coatings deposited by CVD method on nickel-base superalloys,» *Archives of metallurgy and materials*, vol. 57, n° 2, pp. 503-509, 2012.
- [33] J. Gómez, L. Palacios, O. Gutierrez y Y. López, «Caracterización dinámica de un álabe enfriado de una turbina de gas,» XVII Congreso Internacional Anual de la SOMIM, pp. 153-160, 2011.
- [34] J. Gómez-Mancilla y Y. L. -. G. L. M. Palacios-Pineda, «Fatigue life consumption for turbine blade vanes accelerated by erosion-contour modification,» *Aerospace and Mechanical Engineering*, vol. 5, nº 6, pp. 1144-1150, 2011.
- [35] J. Aust y D. Pons, «Taxonomy of gas turbine blade defects,» *aerospace*, vol. 6, nº 58, pp. 1-35, 2019.
- [36] M. Bogdan, J. Blachnio, A. Kulaszka y D. Zasada, «Investigation of the relationship between degradation of the coating of gas turbine blades and its surface color,» *materials*, vol. 14 (24), nº 7843, pp. 1-21, 2021.

- [37] S. Rani, A. K. Agrawal y V. Rastogi, «Failure investigations of a first stage Ni based super alloy gas turbine blade,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, n° 1, pp. 477-486, 2018.
- [38] «Medición de la rugosidad superficial: Parámetros,» [En línea]. Available: https://www.olympus-ims.com/es/metrology/surface-roughness-measurementportal/parameters/#!cms[focus]=007.
- [39] R. Taylor, «Surface Roughness Measurements on Gas Turbine Blade,» Journal of Turbomachinery, vol. 112, pp. 175-180, 1990.
- [40] J. Bons, «A Review of Surface Roughness Effects in Gas Turbines,» Journal of Turbomachinery, vol. 132, n° 2, pp. 1-16, 2010.
- [41] Z. Mazur, A. Luna-Ramírez, J. Juárez-Islas y A. Campos-Amezcua, «Failure analysis of a gas turbine blade made of Inconel 738LC alloy,» *Elsevier, Engineering Fauilure Analysis*, vol. 7, nº 12, pp. 274-486, 2005.
- [42] M. zagula-Yavorska, «Rhodium influence on the microstructura and oxidation behavior of aluminide coatings deposited on pure nickel and nickel base superalloy,» *High temperature materials and process*, nº 38, pp. 621-627, 2019.
- [43] J. Nicholls, High temperature surface engineering, London: CRC Press, 2000.
- [44] M. Zagula-Yavorska, Oxidation behavior of Non-Modified and rhodium-or palladiummodified aluminide coating deposited on CMSX-4 superalloy., Poland: Metals, 2018.
- [45] V. Genova, L. Paglia, G. Pulci, C. Bartuli y F. Marra, «Difusión aluminide coating for hot corrosión and oxidation protectión of nickel-Based superalloys: effect of fluoride-base activator salts.,» *coating*, vol. 11, nº 412, pp. 1-19, 2022.

ANEXOS

A. Encuentro de la participación de la mujer en la ciencia



B. International materials research congress



C. La Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica, A.C.

