

# Oxidación térmica de una aleación NiCoCrAlYT<sub>a</sub> dopada con Ru

Fernando Juárez López<sup>A</sup>, Constantin Vahlas<sup>B</sup>,  
Jose A. Alvarez Chávez<sup>A</sup>, Daniel Monceau<sup>B</sup>

<sup>A</sup> CIITEC-IPN, México, D.F.

<sup>B</sup> Instituto CARNOT-CIRIMAT, Toulouse, France

fjuarez1681209@yahoo.com.mx

## RESUMEN

Una aleación NiCoCrAlYT<sub>a</sub> dopada con rutenio y otra no dopada fueron oxidadas isotérmicamente en un rango de temperatura de 1173-1423 K. Se determinó la constante cinética de oxidación  $k_p$ , para cada temperatura y aleación. Además, pastillas dopadas en Ru y no dopadas fueron sometidas a oxidación cíclica a temperaturas de 1223 K y 1323 K. Se caracterizaron las superficies oxidadas mediante microscopía electrónica de barrido. La adición de 1.0 % en masa de Ru en la aleación en polvo NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, no fue perjudicial en condiciones de oxidación térmica.

## PALABRAS CLAVE

NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, Rutenio, oxidación.

## ABSTRACT

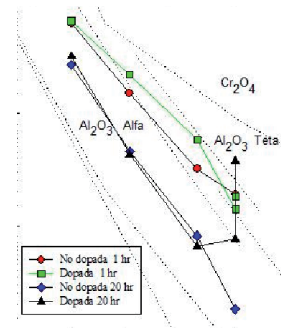
Ru-doped NiCoCrAlYT<sub>a</sub> alloy and other undoped were oxidized isothermally under a temperature range of 1173-1423 K. Oxidation kinetic constant  $k_p$  was determined for each temperature and alloy. Further, samples doped and undoped were treated in cyclic oxidation at temperatures of 1223 and 1323 K. Scanning Electron Microscopy analysis were performed on the oxidized samples. The addition of 1.0% mass of Ru in powder alloy NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, was not detrimental in thermal oxidation conditions.

## KEYWORDS

NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, Ruthenium, oxidation.

## INTRODUCCIÓN

Los álabes de turbina en usos aeroespaciales funcionan a temperaturas elevadas, por lo que es necesario mejorar la resistencia a la oxidación y a la corrosión de la capa de agarre-protectora, y aumentar la adherencia entre la capa de agarre y los materiales adyacentes, es decir el sustrato y la barrera térmica. Un método para cumplir con estos requisitos, es el dopado de aluminuros de níquel y de la capa de agarre MCrAlY (M=Fe, Ni y/o Co) con metales o elementos de tierras raras. Se ha encontrado, que la adición de Renio<sup>1</sup> o de metales del grupo platinoides, incluidos el propio platino, el paladio y el rutenio, mejoran las características mecánicas de la capa de agarre y aumentan la vida de las



capas de alúmina que se forman en contacto con el recubrimiento superior de cerámica.<sup>2-4</sup> La presencia de estos dos elementos provocan el endurecimiento de la fase  $\gamma$ , y la fusión de precipitados.<sup>5</sup> El efecto de pequeñas adiciones de Re sobre polvos MCrAlY está reportado por Czech *et al.*<sup>6,7</sup> Se ha demostrado que adiciones de Re disminuyen la actividad del aluminio en la capa de agarre,<sup>1</sup> lo que permite la formación de una variedad de alúmina alfa ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Resultados específicos referentes a la adición de Pt en polvos de MCrAlY indican que éste disminuye el coeficiente de dilatación térmica y la ductilidad, y hace posible aumentar la vida de las capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>8</sup>

Existen antecedentes sobre el dopado superficial de polvos comerciales con metales del grupo del platino, y de otros elementos, usando la técnica de depositación en vapor químico de compuestos metalorgánicos dentro de un reactor de cama a chorro (SB-MOCVD).<sup>9-12</sup>

Este trabajo está dedicado al comportamiento térmico en oxidación de pastillas sinterizadas, obtenidas mediante presión uniaxial en caliente de polvos dopados con Rutenio por SB-MOCVD. La elección del Ru para este estudio tiene como base resultados anteriores<sup>13</sup> de dopado de superaleaciones monocristalinas de níquel con este elemento, que aumentan su temperatura de fluencia. El objetivo consiste en determinar si tal dopado afecta otras características importantes de estas aleaciones, tales como corrosión y resistencia a la oxidación a alta temperatura. Para este fin se llevaron a cabo pruebas de oxidación isotérmica a alta temperatura y oxidación cíclica. Se presenta una discusión sobre la cinética de oxidación y la morfología de la capa de óxido.

## EXPERIMENTACIÓN

La aleación NiCoCrAlYTaN se compone principalmente de Ni con adiciones, de Co (21%) en peso, Cr (19%), Al (8%), Ta (5 %) y de Y (1 %). Pastillas sinterizadas de la aleación NiCoCrAlYTaN dopada con Ru (mediante SB-MOCVD) y sin dopar fueron utilizadas en todos los experimentos. Las pastillas dopadas y no dopadas fueron maquinadas de 10 a 8 mm y pulidas con papel de SiC de grado 1000 hasta un acabado superficial de espejo.

Un estudio isotérmico de oxidación en pastillas sinterizadas tanto dopadas como no dopadas fue

realizado durante 24 horas a temperaturas de 1173, 1223, 1323 y 1423 K, bajo una corriente de aire seco dentro de una balanza termogravimétrica con una exactitud de 1 mg y 1 °C.

Para observar los efectos en las pastillas sinterizadas dopadas y sin dopar en condiciones mucho más cercanas a las reales, se llevaron a cabo pruebas de oxidación a temperaturas de 1223 K y 1323 K bajo aire seco de laboratorio, en ciclos de 1 hr. entre las temperaturas indicadas y la temperatura ambiente.

Se utilizaron las técnicas tradicionales de microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía dispersiva de energía (EDS), y difracción de rayos X (DRX) para el análisis morfológico, determinación microestructural, naturaleza y composición de óxido de las muestras dopadas y sin dopar. En adición, un análisis mediante espectroscopía de emisiones de iones secundarios (SIMS; CAMECA IMS4F/6F) en modo de iones primarios de O<sup>2+</sup> fue utilizado para obtener información de la composición química de las muestras dopadas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Oxidación térmica y análisis microestructural

La figura 1 presenta el incremento en masa por unidad de área para las cuatro temperaturas estudiadas, de muestras sin dopar y dopadas. Este incremento o ganancia después de 20 horas se determinó gráficamente entre 0.07 y 0.6 mg/cm<sup>2</sup>, el cual corresponde a una capa de alúmina de óxido gruesa, y compacta de 0.4 y 3  $\mu$ m, respectivamente. En todas las temperaturas estudiadas, se puede observar durante el período inicial del tratamiento, una etapa transitoria de oxidación de cinética rápida. Las curvas de las temperaturas de 1323 y 1423 K están muy cerca para los materiales dopados y sin dopar. Lo que significa un comportamiento similar a alta temperatura.

El crecimiento cinético de la capa de óxido fue descrito usando la expresión parabólica:

$$t = a + b\Delta m + c\Delta m^2 \quad (1)$$

Donde  $t$  es el tiempo (s)  $\Delta m$  es la ganancia de masa por unidad área de (mg- cm<sup>2</sup>). El coeficiente  $c$  se consideró independiente de las condiciones iniciales de integración y como el recíproco de

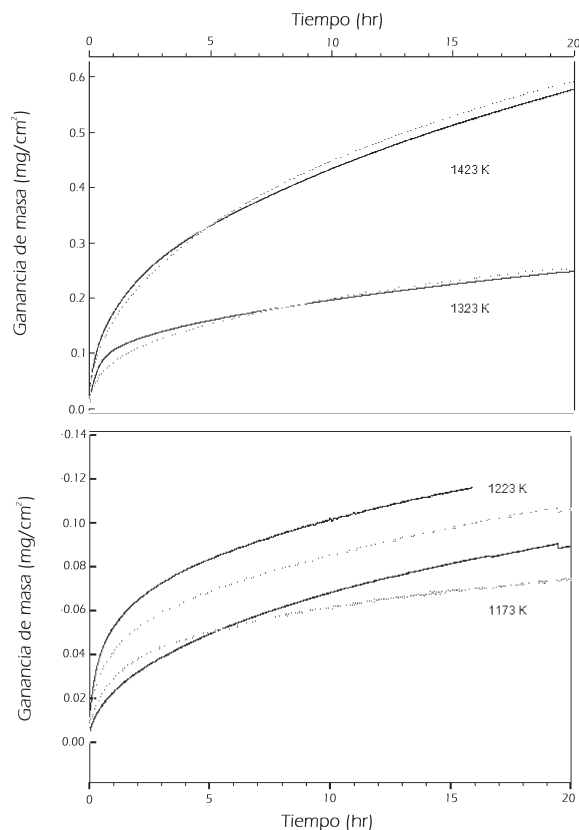


Fig. 1. Ganancia de masa en función del tiempo de oxidación para temperaturas de 1173, 1223, 1323 y 1423 K, pastillas dopadas (líneas continuas negras) y sin dopar (líneas punteadas grises).

la constante parabólica de rapidez  $K_p$  ( $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}$ ). La ecuación 1 fue resuelta para un intervalo inicial (primera hora), de un punto ( $t, \Delta m$ ), estos datos representan la formación inicial de la capa de óxido superficial sobre las pastillas. Esta ecuación también fue utilizada en un rango mayor (1-20 h) ( $t, \Delta m$ ) para obtener un  $K_p$  en un estado estacionario. Los resultados son presentados en un diagrama de Arrhenius en la figura 2, donde la variación con la temperatura de los valores transitorios y estacionarios de  $K_p$  se muestran. Este diagrama confirma el comportamiento cinético previamente divulgado.

La cinética de oxidación en un estado transitorio es aproximadamente un orden de magnitud más alto que la cinética en un estado estacionario para una temperatura de 1223 K. Los valores reportados de  $K_p$  para el estado transitorio están de acuerdo con los resultados de Brumm y de Grabke para una oxidación de NiAl en condiciones donde se forma una alúmina de transición tipo Teta ( $\theta$ ).<sup>14,15</sup>

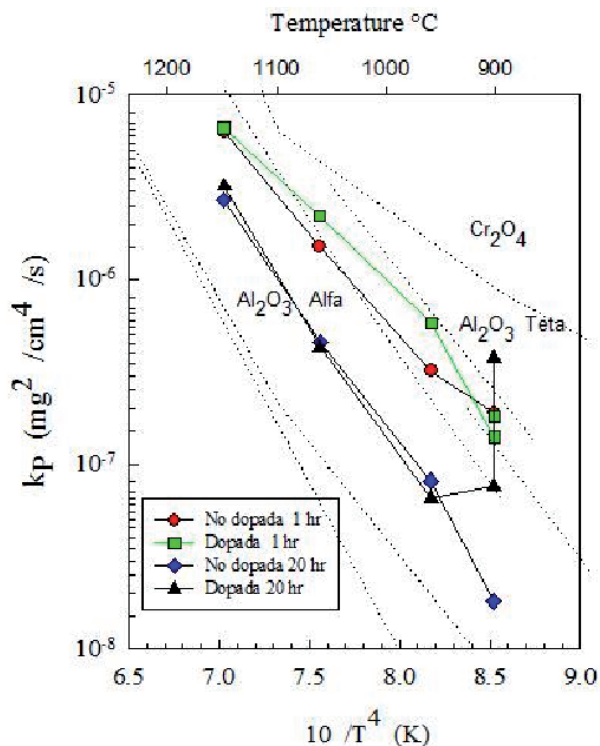


Fig. 2. Constantes  $K_p$  de oxidación de muestras sin dopar (círculos) y dopadas (cuadrados) oxidadas durante 1 h y, durante 20 horas no dopada (prisma) y dopada (triángulos). La línea discontinua marca dominios del crecimiento de un tipo de óxido.

De la figura 1 se observa que el comportamiento de la muestra dopada a 1173 K, fue diferente a esas referencias lo que sugiere una diferencia en la condición inicial de la pantalla.

### Oxidación cíclica y análisis microestructural de los productos de oxidación

Las pruebas cíclicas de oxidación fueron realizadas a temperaturas de 1223 K y 1323 K bajo aire seco para las muestras dopadas y no dopadas, figura 3. Los resultados fueron trazados en términos del incremento de masa en función del número de ciclos. Para proveer una comparación cercana a la realidad, una muestra de superaleación de MCrAlY producida por VPS (proyección plasma en vacío) fue tratada bajo las mismas condiciones de temperatura y aire seco.

Un comportamiento parabólico fue obtenido del incremento de masa en función del tiempo durante la oxidación cíclica. Sin embargo, debido al error inherente de pesaje ya que la balanza no

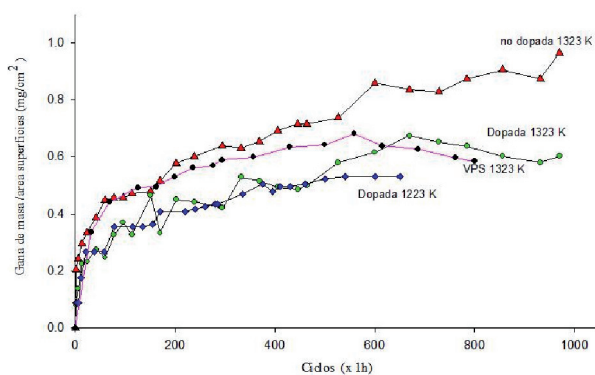


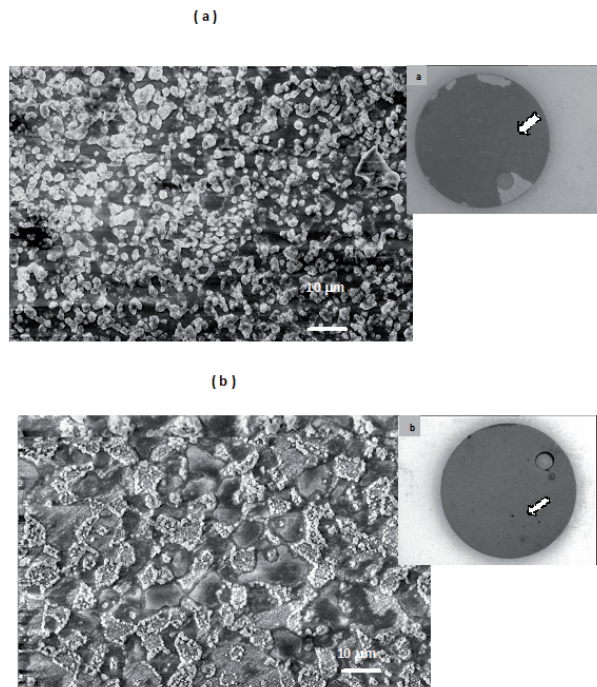
Fig. 3. Incremento de masa en función del número de ciclos totales: Oxidación cíclica a 1223 K y 1323 K de muestras dopadas y sin dopar. Muestra adicional sin dopar de VPS.

está automatizada para registrar el peso cuando sale a temperatura ambiente, hace que estas curvas sean más irregulares que aquellas obtenidas en oxidación isotérmica pero si muestran claramente su tendencia.

El comportamiento al extremo final de las curvas de los diagramas en pastillas sin dopar podría ser resultado del desprendimiento de la capa de óxido, el cual representaría una menor protección. En cambio, la tendencia insignificante de la curva en las muestras dopadas evidencian una capa de óxido estable que podría atribuirse a la presencia de Ru.

Una comparación gráfica entre la muestra dopada y aquella producida mediante VPS reveló un comportamiento similar. La muestra VPS indica una pérdida de masa más allá de 550 ciclos, causada probablemente por el desprendimiento de la capa de óxido. En muestra dopada se observa un comportamiento comparable más allá de 650 ciclos. La pérdida de masa total fue calculada para muestras dopadas y sin dopar de  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $0.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivamente. Resultados preliminares de difracción de rayos X de la muestra dopada después de oxidación cíclica a 1323 K, mostraron que esta capa de óxido podría estar compuesta mayormente por alúmina  $\alpha$  y una mezcla de espinel  $\alpha$  (Ni, Co) (Al, Cr) $O_4$ .

La figura 4a ilustra el aspecto morfológico de la capa de óxido formada en una muestra sin dopar después de oxidación cíclica a 1323 K. Se observa, un desprendimiento insignificante desarrollado en el borde de la muestra, próximo al orificio de suspensión, y el aspecto morfológico general del



cíclica a 1323K: sin dopar; a) zona danada (arriba izquierda), y detalle de la capa de óxido. Dopada; b) detalle de la capa de óxido (a bajo).

óxido está uniforme. La capa de óxido es formada principalmente por dos tipos de óxidos; uno de morfología parecida a “rosas de desierto”, que es característica de una alúmina de transición tipo  $\delta$ . Esta alúmina está presente morfológicamente, sin embargo, su masa no es suficiente para que los resultados preliminares de difracción de rayos X revelen su presencia. Podría suponerse además que estas alúminas de transición se forman durante los primeros ciclos de oxidación, para después transformarse en alúmina estable  $\alpha$  y finalmente preservan su morfología, además, se observa otro óxido caracterizado por aspecto regular liso, probablemente alúmina  $\alpha$  formada desde los primeros ciclos de oxidación.

La micrografía de la muestra dopada, (figura 4b) ilustra que la capa de óxido formada a 1323 K tiene un aspecto diferente a la muestra no dopada. En primer lugar, el desprendimiento de la capa de óxido no fue observado. La morfología de dicha capa tiene un aspecto que correspondería a la matriz de la aleación, a decir de las fases  $\gamma$  y  $\beta$ . El incremento en masa corresponde a un grueso de capa óxido de  $3 \mu\text{m}$ . La persistencia de esta microestructura puede ser el resultado de la etapa transitoria, con la formación



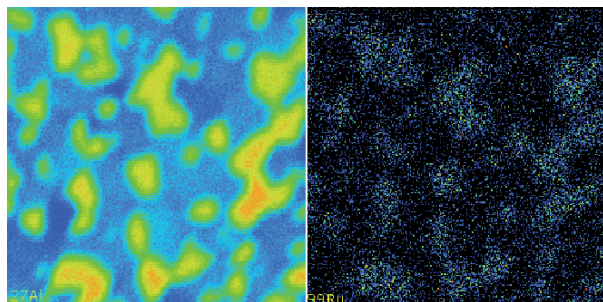


Fig. 5. Mapeo SIMS de <sup>27</sup>Al y <sup>99</sup>Ru de un área 50 x 50 μm<sup>2</sup> de la muestra dopada.

de una capa de alúmina α, que crece controlada por la difusión de especies aniónicas, lo cual permite preservar la morfología original del óxido.

La figura 5, ilustra los mapas Al<sub>27</sub> y Ru<sub>99</sub> de un barrido SIMS de un área 50 x 50 mm<sup>2</sup> de la superficie pulida de la muestra dopada. Las zonas brillantes en cada mapa corresponden a elementos ricos en la fase, β-NiAl para las zonas ricas en Al. De una comparación entre los dos mapas, se observa que el Ru se encuentra en la fase β-NiAl, y preferencialmente promueve el crecimiento de un óxido de aluminio tipo alfa.

## CONCLUSIONES

El estudio de oxidación isotérmica y cíclica, de una aleación NiCoCrAlYT<sub>a</sub> dopada con Ru, dentro de un rango de temperatura de 1173 K - 1473 K mostró que la presencia de 1% en masa de Ru no degrada perceptiblemente el comportamiento en oxidación de la aleación.

La caracterización de las pastillas dopadas reveló una relación morfológica entre la microestructura de la aleación y la capa de óxido.

La presencia de Ru dentro de la fase provocó preferencialmente la formación de un tipo de alúmina α estable. La adición de rutenio en las muestras de NiCoCrAlYT<sub>a</sub> revela un comportamiento mejor que en aquellas no dopadas bajo condiciones de oxidación cíclica.

Finalmente, el proceso general seguido en este estudio podría ser adoptado para observar el comportamiento en oxidación de la adición de otros elementos, tales como Ir, Re y utilizados en álabes de una turbina.

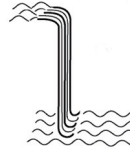
## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen: al CIITEC-IPN, México, al soporte administrativo de SIP-COFAA-IPN-México, al SNI-CONACyT, México, y al Instituto Nacional Politécnico de Toulouse.

## REFERENCIAS

1. N. Czech, F. Schmitz, W. Stamm. Improvement of MCrAlY coatings by addition of rhenium Surf. Coat. Technol. 17 (1994) 68-69.
2. I.M. Wolff, L.E. Iorio, T. Rumpf, P.V.T. Scheers, J.H. Potgieter. Oxidation and corrosion behavior of Fe - Cr and Fe-Cr-Al alloys with minor alloying additions. Mater. Sci. Eng. A 241 (1998) 264-276.
3. S.A. Alperine, P. Josso, J.P. Fournes, J.L. Leger, A.H.L. Malie, D.G. Manesse. Revêtements de barriere thermiques á sous couche améliorée et pièces revetues par une telle barriere. EP Patent 0792948 A1, 1997.
4. T.A. Taylor et D.F. Bettridge. Development of Alloyed and Dispersion-Strengthened MCrAlY Coatings. Surface and Coatings Technology, 86 - 87, (1996), 9-14.
5. R.W. Smashey, C.S. Wukusick. Super Alliage à Base Nickel, Institut National de la Propriété Industrielle, USA, 2 254 651 Accession (2 254 651),1975.
6. N. Czech, F. Schmitz. Highly Corrosion and/or Oxidation -Resistant Protective Coating Containing Rhenium USA. 5 154 885 Accession (5 154 885),1992.
7. N. Czech, F. Schmitz. Highly Corrosion and/or Oxidation -Resistant Protective Coating Containing Rhenium Applied to Gas Turbine Component Surface and Method Thereof, Patent, USA, 5 268 238 Accession (5 268 238),1993.
8. T.A. Taylor, D.E. Bettridge. Development of Alloyed and Dispersion-Strengthened MCrAlY Coatings. Surf. Coat. Technol., 86-87, (1996), 9-14.
9. F. Juárez, A. Castillo, B. Pieraggi, C. Vahlas. Spouted bed metallorganic chemical vapor deposition of ruthenium on NiCoCrAlYT<sub>a</sub> powders. J. Phys. IV 11 (2001) 1117-1123.

10. C. Vahlas, F. Juárez, R. Feurer, P. Serp, B. Caussat. Fluidization, Spouting, and Metal-Organic CVD of Platinum Group Metals on Powders, 2002, *Adv. Mater. CVD*.
11. F. Juárez, D. Monceau, D. Tetard, B. Pieraggi, C. Vahlas. Chemical vapour deposition of rhenium on NiCoCrAlYT<sub>a</sub> powders followed by thermal oxidation of the sintered coupons. *Surf. Coat. Technol.* 163 – 164 (2003) 44 – 49.
12. Marie-Christine Lafont, Fernando Juárez L., Constantin Vahlas. Transmission Electron Microscopy of Re and Ru films deposited on NiCoCrAlYT<sub>a</sub> powders. *Scripta Materialia*, Vol. 51, Issue 7, October 2004, 699-703.
13. P. Caron, S. Naveos, J.-L. Raffestin. Doping of monocrystalline nickel superalloys EP Patent 0971041, 2000.
14. M.W. Brumm et H.J. Grabke. The Oxidation Behavior of NiAl -I Phase Transformations in the Alumina Scale During Oxidation of NiAl and NiAl-Cr Alloys. *Corrosion Science*, 33, (1992), 1677 - 1690.
15. U. Hemmersmeier et M. Feller-Kniepmeier. Element distribution in the macro- and microstructure of nickel base superalloy CMSX-4, *Materials Science and Engineering*, A248, (1998), 87–97.



EL INSTITUTO MEXICANO DE ACÚSTICA y el  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE URUAPAN  
Invitan al

## XVI CONGRESO INTERNACIONAL MEXICANO DE ACÚSTICA

14 - 16 de octubre de 2009  
URUAPAN, MICHOACÁN, MÉXICO

### CONFERENCIAS, POSTERS, CURSOS, EXPOSICIÓN

**TEMÁTICAS:** Audio, Acústica Arquitectónica, Música, MIDI, Acústica Física, DSP, Ruido, Vibraciones Mecánicas, Bioacústica, Comunicaciones, Normas, Etc.

**INSTITUCIONES PARTICIPANTES:** Acoustical Society of America, Asociación Mexicana de Ingenieros y Técnicos en Radiodifusión, Cámara de la Industria de la Construcción, Del. Oaxaca, Cenidet, Centro Nacional de Metrología, CIIDIR Oaxaca, Colegio de Ingenieros en Comunicaciones y Electrónica, Instituto Guerrerense de la Cultura, Instituto Politécnico Nacional, Tecnológico de Veracruz, Universidad Autónoma de Nuevo León, Universidad de Guadalajara, Universidad de Guanajuato, Universidad de las Américas en Puebla, Universidad Latina de América, Universidad Tecnológica Vicente Pérez Rosales (Chile).

**SEDE: Centro de Convenciones del Hotel Plaza Uruapan,  
Uruapan, Michoacán, México.**

### INFORMACIÓN

Coordinación General. M.Sc. Sergio Beristáin: sberista@hotmail.com  
TEL. (52 - 55) 5682 - 2830, 5682 - 5525, FAX (52 - 55) 5523 - 4742