

Influencia de la implantación de iones cromo, aluminio y cerio en el comportamiento a oxidación del Ni₃Al a temperaturas comprendidas entre 635 y 1.020 °C^(*)

P. Pérez^(*), J.L. González-Carrasco^(*) y P. Adeva^(*)

Resumen En este trabajo se estudia el efecto de la implantación de iones aluminio, cromo y cerio en el intermetálico Ni₃Al, procesado por vía pulvimetalúrgica, en la modificación de su comportamiento a oxidación en el intervalo 635-1.020 °C. El estudio se realiza mediante termogravimetría discontinua, tanto en el material implantado como en el intermetálico sin implantar. Se evalúa la cinética del proceso de oxidación y se caracterizan los productos formados. Los resultados indican que hasta 930 °C el material implantado con cromo es el que presenta el mejor comportamiento a oxidación. El papel que desempeña este elemento es favorecer la rápida formación de una capa protectora de (Cr,Al)₂O₃. La implantación de iones aluminio no mejora la resistencia a la oxidación del intermetálico y el cerio parece empeorarlo. Por encima de 930 °C es el intermetálico sin implantar el que presenta las menores ganancias de masa.

Palabras clave: **Implantación iónica. Oxidación. Intermetálico.**

Effect of chromium, aluminium and cerium implantation on the oxidation behaviour of Ni₃Al at temperatures in the range of 635-1,020 °C

Abstract The effect of ion implantation on the oxidation behaviour of a powder metallurgy Ni₃Al in the 635-1,020 °C range is studied. The work is carried out by discontinuous thermogravimetry tests in aluminium, chromium and cerium implanted materials as well as in the non implanted intermetallics. The oxidation kinetics and characterization of scale are evaluated. The results show that the chromium implanted material exhibits the best oxidation behaviour up to 930 °C. This ion favours the fast formation of a healing (Cr,Al)₂O₃ layer. The Al-implantation does not improve the oxidation behaviour of the intermetallics whereas Ce-implantation produces a harmful effect. At temperatures above 930 °C the non-implanted material shows the lower mass-gains.

Keywords: **Ion implantation. Oxidation. Intermetallics.**

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos que se persigue en la investigación de materiales para aplicaciones estructurales a alta temperatura es diseñar materiales que presenten una relación resistencia/masa y una resistencia a la oxidación y a la corrosión, superio-

res a las superaleaciones, que permita la sustitución de estas últimas. El estudio de algunos compuestos intermetálicos, y en concreto el de los aluminuros, se ha enfocado con este objetivo, ya que el aluminio disminuye la densidad y aumenta la resistencia a la oxidación por la formación de capas protectoras ricas en aluminio (1-5). Entre los aluminuros de base níquel, titanio y hierro, es el Ni₃Al al que se le ha dedicado un mayor esfuerzo investigador por combinar buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, con un buen comportamiento a la oxidación.

(*) Trabajo recibido el día 22 de septiembre de 1997.

(*) Dpto. de Metalurgia Física. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (C.S.I.C.). Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

Las propiedades que hacen interesantes los materiales basados en la estequiometría del Ni_3Al son, principalmente, el aumento que experimenta su límite elástico con la temperatura y su estructura ordenada que se mantiene prácticamente hasta la temperatura de fusión, retrasando o impidiendo los fenómenos de difusión. Además, presenta un relativo buen comportamiento a la oxidación, característica importante que debe cumplir un material para ser empleado a alta temperatura.

La información disponible sobre el comportamiento frente a la oxidación a temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para las que las aplicaciones de este material son más adecuadas (6-14), es escasa. A pesar de ello parece estar bien establecida la secuencia de capas formadas. El material oxidado presenta, pues, una capa externa de NiO , una capa intermedia muy fina de níquel y una zona de oxidación interna (ZOI) consistente en una dispersión de alúmina en una matriz de níquel (6, 7 y 12), siendo el NiO la capa que controla la velocidad de oxidación. Sin embargo, el comportamiento frente a la oxidación del Ni_3Al y sus aleaciones por encima de $800\text{ }^\circ\text{C}$ ha sido bastante estudiado (11-31). Se han descrito dos mecanismos de oxidación: por encima de $1.200\text{ }^\circ\text{C}$, la oxidación está controlada por la formación de una capa de alúmina. Entre 1.200 y $700\text{ }^\circ\text{C}$, la oxidación se caracteriza por la formación de una capa externa de NiO , una capa intermedia constituida por una mezcla de NiO y alúmina, y una interna de alúmina que es la controlante del proceso. Para tiempos largos, la capa intermedia se transforma en una espinela NiAl_2O_4 (12 y 19).

A pesar de todos estos estudios, el Ni_3Al presenta una serie de interrogantes referidos a su comportamiento a la oxidación que es necesario investigar. Así, por ejemplo se ha observado que las ganancias de masa por debajo de $700\text{ }^\circ\text{C}$ son mayores que a temperaturas más elevadas. Otro problema importante es que la adherencia de las capas de óxidos por encima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ disminuye por la formación de cavidades en la intercara metal-óxido. En este punto, la ingeniería de superficies se presenta como una buena alternativa para tratar de favorecer la formación rápida de una capa adherente de óxidos protectora. Dentro de estas técnicas, la implantación iónica es quizás la más interesante debido a la posibilidad de implantar un amplio abanico de elementos, a que las temperaturas que se alcanzan durante el proceso son relativamente bajas y a su buena reproducibilidad.

En el caso del Ni_3Al hay muy poca información disponible sobre el efecto de la implantación iónica en su comportamiento a la oxidación. Los únicos estudios son los de Chen *et al.* (28 y 29), quienes concluyen que la implantación del ion cromo en el Ni_3Al mejora el comportamiento a la oxidación del intermetálico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por la formación de las

capas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ y Cr_2O_3 . La interpretación de los resultados de este trabajo son, sin embargo, poco consistentes ya que la secuencia de capas de óxidos que proponen no es compatible con la que se ha descrito habitualmente en este intermetálico.

El objetivo de este estudio es investigar la influencia de la implantación de los iones cromo, aluminio y cerio en el comportamiento a la oxidación del Ni_3Al , obtenido por vía pulvimetalúrgica, a temperaturas comprendidas entre 635 y $1.020\text{ }^\circ\text{C}$. El criterio utilizado para la selección de los iones ha sido, por una parte, el favorecer la formación rápida de una capa de alúmina y, por otra, mejorar su adherencia para que realmente cumpla con su papel protector.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Mediante atomización por argón se obtuvieron polvos solidificados rápidamente. Su composición determinada mediante plasma por acoplamiento inductivo fue Ni-24,1Al-0,3B (% atómico). Los polvos se separaron en diferentes fracciones de tamaño entre $<25\text{ }\mu\text{m}$ y $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$. El material utilizado en este estudio se preparó con polvos de la fracción comprendida entre $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$. Los polvos se encapsularon en cilindros de acero, se desgastificaron a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y se consolidaron mediante compactación isostática en caliente a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. En un trabajo anterior (30) puede encontrarse una información más completa acerca del proceso y de la caracterización microestructural del material.

La implantación iónica se realizó en probetas de $12 \times 8 \times 2\text{ mm}$, obtenidas por electroerosión de los cilindros. El proceso de implantación se llevó a cabo en el implantador de iones de la Asociación de la Industria Navarra en Pamplona, en probetas pulidas mecánicamente por ambas caras. Se implantaron los iones aluminio, cromo y cerio. El cerio se implantó a partir de cerio metálico, el cromo a partir de óxido de cromo y el aluminio a partir de cloruro de aluminio y aluminio metálico. Previamente a realizar la implantación se optimaron los parámetros del proceso mediante programas de simulación. En la tabla I se recogen los parámetros reales utilizados en la implantación y la profundidad de los iones implantados.

La caracterización de la capa implantada se realizó mediante espectroscopía electrónica Auger (AES) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (ESCA). Los parámetros experimentales utilizados en la espectroscopía Auger fueron: energía de los electrones incidentes de 5 keV , $100\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro del haz e incidencia normal. El análisis en profundidad de los diferentes elementos implantados se efectuó haciendo *sputtering* con un haz de iones

TABLA I.— Condiciones experimentales empleadas en la implantación iónica y profundidad estimada de penetración de los iones

TABLE I.— Experimental conditions of ionic implantation and estimated penetration depth of ions

| Ion | Energía, keV | Dosis nominal, iones/cm ² | Profundidad estimada, nm |
|-----|--------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Al | 80 | 1·10 ¹⁷ | ~ 50 |
| Cr | 80 | 8·10 ¹⁶ | ~ 25 |
| Ce | 70 | 4·10 ¹⁶ | ~ 15 |

argón de 2 keV. En todos los casos se empleó una intensidad de corriente de 40 nA y el área barrida fue de 2 mm².

Los ensayos de oxidación se realizaron al aire en el intervalo 635 °C-1.020 °C. La temperatura del ensayo se determinó mediante un termopar situado muy próximo a las muestras. Los estudios cinéticos a cada temperatura de oxidación se realizaron mediante termogravimetrías discontinuas hasta 150 h. La ganancia de masa normalizada por unidad de área (g/cm²) se midió en una balanza con una precisión de ± 10 µg, realizándose al menos dos ensayos por temperatura y tiempo seleccionados.

La caracterización de los productos de oxidación se efectuó, tanto en muestras isotérmicamente oxidadas a tiempos cortos e intermedios como en muestras empleadas para la determinación de la cinética de oxidación. Para la observación y caracterización de las secciones transversales y con el fin de evitar la pérdida de las capas durante el pulido, se recubrieron las superficies de las muestras con una fina capa de oro y un depósito electrolítico de cobre de unas 40 µm de espesor.

Las superficies oxidadas y las secciones transversales se estudiaron mediante MO y MEB. La caracterización de los productos de oxidación se llevó a cabo por difracción de rayos X y microanálisis por dispersión de energía (EDX) y longitud de onda (WDX).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización microestructural

La sección metalográfica del material, tanto sin implantar como implantado, con cada uno de los iones, es similar y tiene el aspecto que se muestra en la figura 1. Se observa una microestructura de tipo equiaxial con un tamaño de grano algo heterogéneo. En algunas áreas se aprecian las fronteras de las partículas del polvo original, con la presencia de granos en su interior.

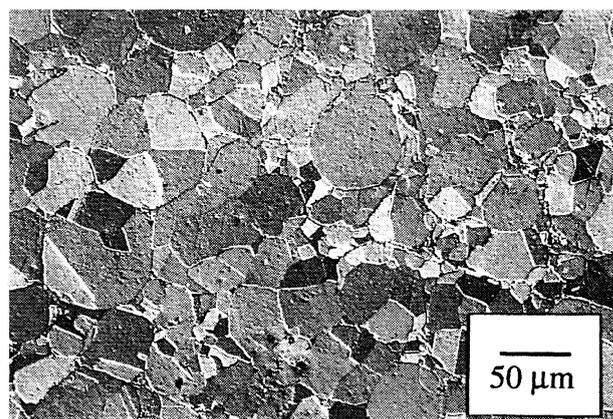


FIG. 1.— Sección metalográfica mostrando granos y partículas de polvo originales con granos en su interior. Intermetálico sin implantar.

FIG. 1.— Metallographical section showing grains and original powder particles within grains. Non-implanted material

Para caracterizar el material implantado, en cuanto a la profundidad que alcanzan los iones así como la naturaleza de los productos que se forman, se ha utilizado AES y ESCA. Mediante espectroscopía Auger se han obtenido perfiles de energía de los distintos elementos presentes en profundidad, tras el bombardeo iónico durante 5, 10, 15... min. En la figura 2 se presentan los perfiles obtenidos tanto del intermetálico sin implantar o material de referencia como del material implantado con los diferentes iones. Estos perfiles, que representan la intensidad pico-pico frente al tiempo de bombardeo, ofrecen una información similar a la proporcionada en una representación concentración-profundidad. Esta última, sin embargo, requeriría hacer una conversión de los datos experimentales, de tiempo de bombardeo a profundidad, para lo que sería necesario disponer de los patrones adecuados. En todos los casos se observan los perfiles correspondientes al oxígeno y al carbono.

En el material sin implantar, los perfiles del carbono y oxígeno decaen simultáneamente tras 15 min de bombardeo, tiempo a partir del cual empieza a detectarse la señal del níquel y del aluminio, y alcanzan un valor estable después de 20 min de bombardeo. La presencia de carbono se puede asociar a un fenómeno de contaminación superficial y la de oxígeno a una capa fina de alúmina.

El material implantado con aluminio presenta un perfil de oxígeno con dos picos, el primero de los cuales está desplazado hacia tiempos de bombardeo superiores con respecto al de carbono. Además, la señal de oxígeno presenta un valor estable hasta tiempos del orden de 130 min de bombardeo, momento en el que empieza a decaer. Como la señal del níquel más la del aluminio experimenta un

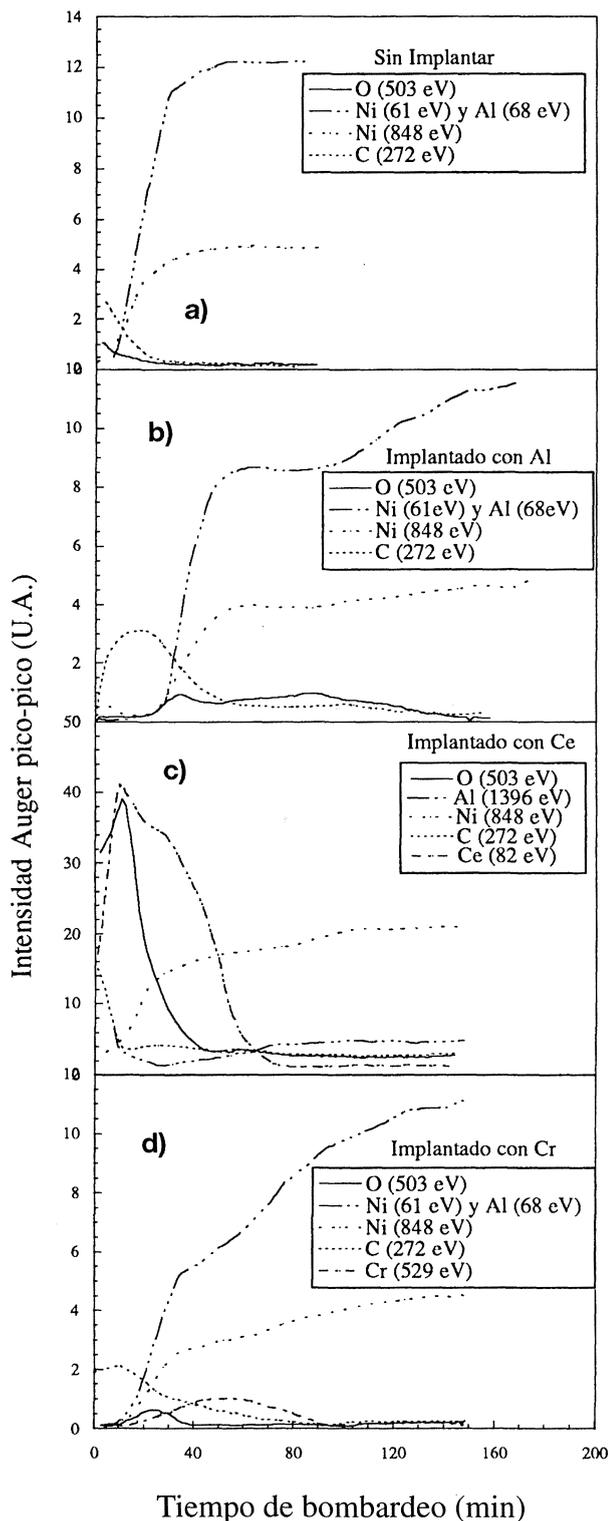


FIG. 2.— Perfiles en profundidad obtenidos mediante AES del intermetálico sin implantar e implantado con los diferentes iones.

FIG. 2.— AES depth profiles for non-implanted and implanted Ni_3Al .

aumento con el tiempo de bombardeo mientras que la del níquel se mantiene prácticamente constante, se puede interpretar que hay una capa de alúmina

más gruesa que en el resto de los materiales, seguida de una región enriquecida en aluminio. La ausencia de estabilidad en el perfil del Al+Ni indica que el ion aluminio está aún presente a una profundidad equivalente a 180 min de bombardeo, ya que el perfil de níquel de alta energía es estable.

En el caso del material implantado con cerio, los máximos correspondientes a las señales de cerio y oxígeno coinciden, lo que permite suponer que el cerio está como óxido en las primeras capas. La presencia de un hombro en el perfil del cerio para tiempos más largos (30 min) hace suponer que el cerio se encuentra en estado metálico hasta una profundidad relativamente pequeña, ya que la señal se anula tras 60 min de bombardeo. Estos resultados indican que este ion ha tenido una penetración pequeña.

El material implantado con cromo presenta un perfil de oxígeno con un máximo hacia los 20 min de bombardeo que se anula a los 40 min. Este perfil y la disminución progresiva de la señal de carbono de los primeros momentos de bombardeo pueden estar asociados a la presencia de unas primeras capas de alúmina seguidas de un carburo de cromo. El cromo parece estar situado tras estas capas, ya que el máximo en la curva de cromo aparece tras un bombardeo de 60 min, decayendo a continuación hasta anularse completamente después de 90 min.

De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que el Ce^+ es el ion que ha penetrado menos, pues su señal se anula completamente tras 60 min de bombardeo. Le sigue el Cr^+ con una señal que se anula tras 90 min de bombardeo. Finalmente, el Al^+ es el ion que penetra más profundamente y su señal sigue aumentando tras 180 min de bombardeo.

Los espectros de las muestras obtenidos mediante ESCA presentan el pico $Al2p$ con una energía de 74,5 eV que corresponde al estado oxidado del aluminio. Esto parece indicar que todas las muestras tienen en su superficie una fina capa de alúmina. Además, en el caso del material implantado con cerio, la presencia del pico $Ce3d_{5/2}$ a 881,8 eV demuestra que el cerio también se encuentra en la forma oxidada, resultado que coincide con las observaciones mediante AES. Finalmente, se ha observado que, tras realizar un bombardeo con argón, comienza a detectarse el pico del $Ni2p_{3/2}$ correspondiente al níquel metálico (material base).

3.2. Comportamiento frente a la oxidación

En la figura 3 se representan las curvas de ganancia de masa frente al tiempo de oxidación para cada una de las temperaturas ensayadas en los tres materiales implantados y para la aleación sin implantar. Se observa en todos los casos que para tiempos cortos, las ganancias de masa a 635 °C son

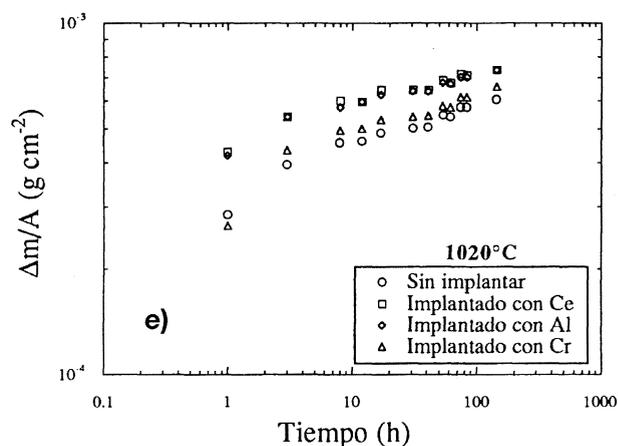
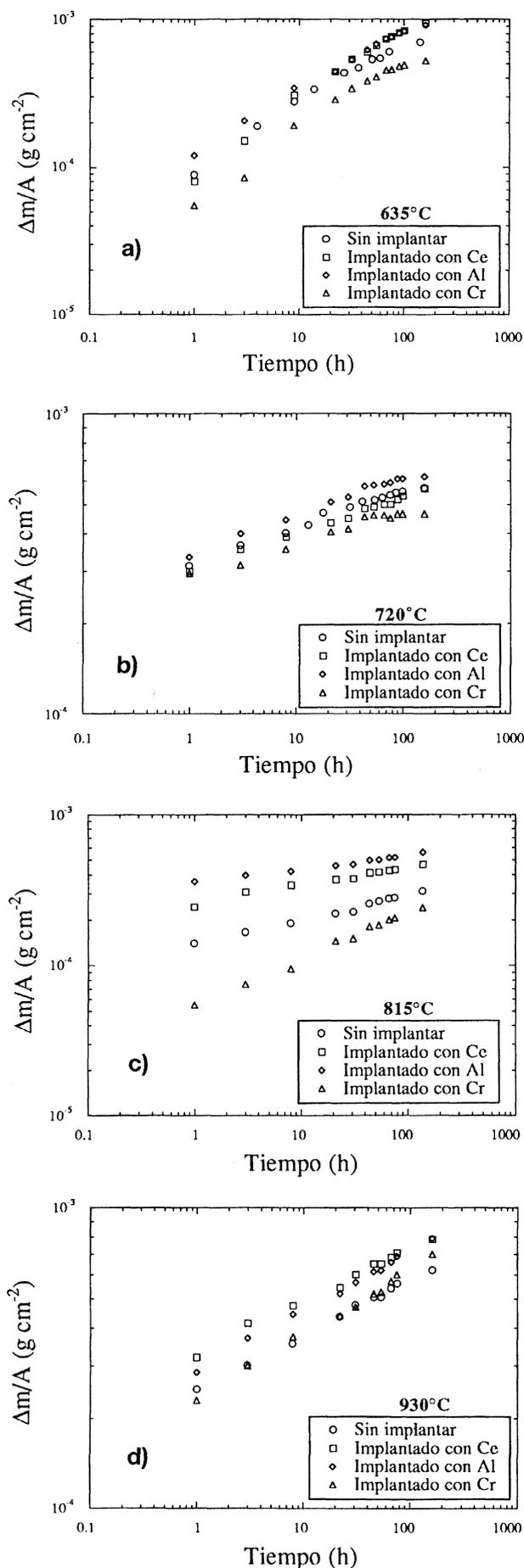


FIG. 3.— Curvas de ganancia de masa frente al tiempo de oxidación para el intermetálico sin implantar e implantado con los diferentes iones. a) 635 °C. b) 720 °C. c) 815 °C. d) 930 °C. e) 1,020 °C.

FIG. 3.— Mass change vs. exposure time for non-implanted and implanted materials. a) 635 °C. b) 720 °C. c) 815 °C. d) 930 °C. e) 1,020 °C.

inferiores que las correspondientes a temperaturas más elevadas; sin embargo, esta tendencia se invierte para tiempos más largos, para los cuales las ganancias de masa llegan a ser superiores.

Para evaluar la cinética de oxidación, la ganancia de masa por unidad de área, Δm , se ha ajustado a una ecuación de tipo potencial de la forma:

$$\Delta m = k \cdot t^n \quad [1]$$

donde k es la constante de velocidad de la oxidación, n el exponente de la velocidad y t el tiempo de oxidación.

A 635 °C, el comportamiento se ajusta perfectamente a una ley de tipo parabólico ($n \approx 0,5$) durante todo el periodo de oxidación. A temperaturas superiores, se encuentra un comportamiento subparabólico con valores de n comprendidos entre 0,1 y 0,2.

El análisis de la figura 3 también permite deducir que el comportamiento del intermetálico es algo diferente dependiendo del ion implantado. Se puede observar que en todo el intervalo de temperaturas estudiado, el material implantado con cromo presenta menores ganancias de masa que los materiales implantados con cerio y aluminio, siendo el comportamiento de estos últimos bastante similar entre sí.

3.3. Análisis de las capas de óxidos

La observación de las superficies oxidadas de las muestras implantadas con cerio y aluminio ha permitido comprobar que las capas desarrolladas en ellas, en todo el intervalo de temperaturas

investigado, son de la misma naturaleza que en el material sin implantar. Sin embargo, el estudio de las secciones transversales muestra que las capas presentan espesores ligeramente superiores a los del material sin implantar. Por el contrario, la implantación de iones cromo introduce variaciones importantes en la morfología y naturaleza de las capas. Por ello, en este apartado se van a presentar, por un lado, los resultados del análisis de las capas formadas en el material sin implantar e implantado con aluminio y cerio y, por otro, los del material implantado con cromo.

3.3.1. Material sin implantar, implantado con aluminio e implantado con cerio

Tras la oxidación a 635 °C, se observa que la superficie de las muestras aparece totalmente cubierta de escamas (Fig. 4). Se ha observado que cuando aparece esta morfología, el espesor de la

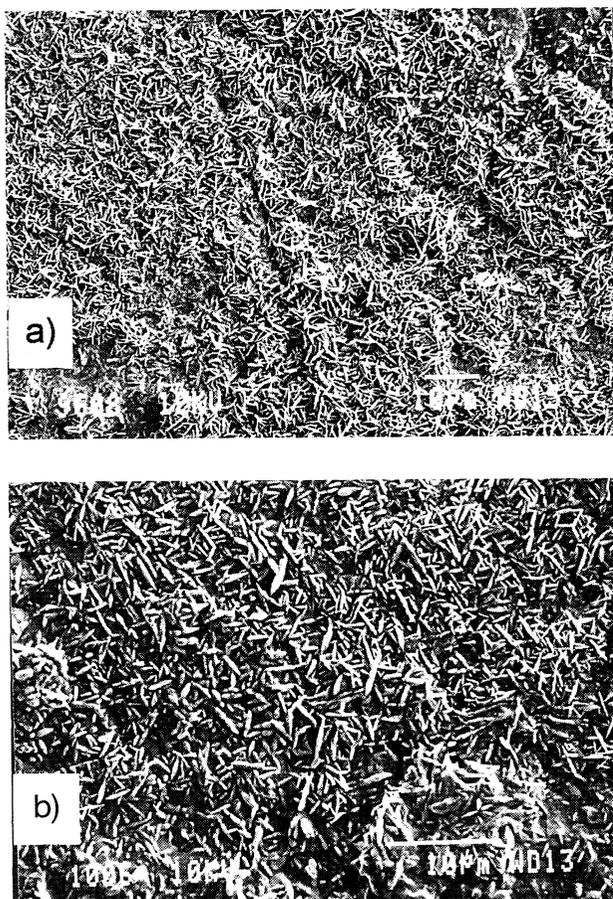


FIG. 4.— Morfología de los productos de oxidación formados a 635 °C. a) Ni₃Al oxidado 24 h. b) Ni₃Al implantado con aluminio oxidado 160 h.

FIG. 4.— Surface scale morphology after oxidation at 635 °C. a) Non-implanted material oxidized for 24 h. b) Al-implanted material oxidized for 160 h.

capa es mayor en el interior de las partículas que en las fronteras de grano y de partícula. Las escamas presentan una morfología acicular, ya que crecen en planos normales a la superficie de la muestra. Las escamas se han caracterizado por EDX como NiO. Las secciones transversales muestran una capa externa de NiO, una capa intermedia discontinua de níquel y una zona de oxidación interna (ZOI) (Fig. 5). Hay que resaltar que la capa de níquel sólo aparece en aquellas zonas donde la ZOI es más gruesa. También, en la parte más interna de la ZOI aparece una banda discontinua de un óxido rico en aluminio, que se trata muy probablemente de alúmina. En el caso del material implantado con cerio, este elemento se ha detectado en la intercara Ni/ZOI a una profundidad que coincide con la de la implantación.

El examen superficial de las muestras tras su oxidación a 720 °C indica un cambio en la morfología de la capa de NiO que pasa a ser granular, como se observa en la figura 6. La sección transversal del material después de 160 h de oxidación muestra una gruesa capa de NiO, una capa intermedia

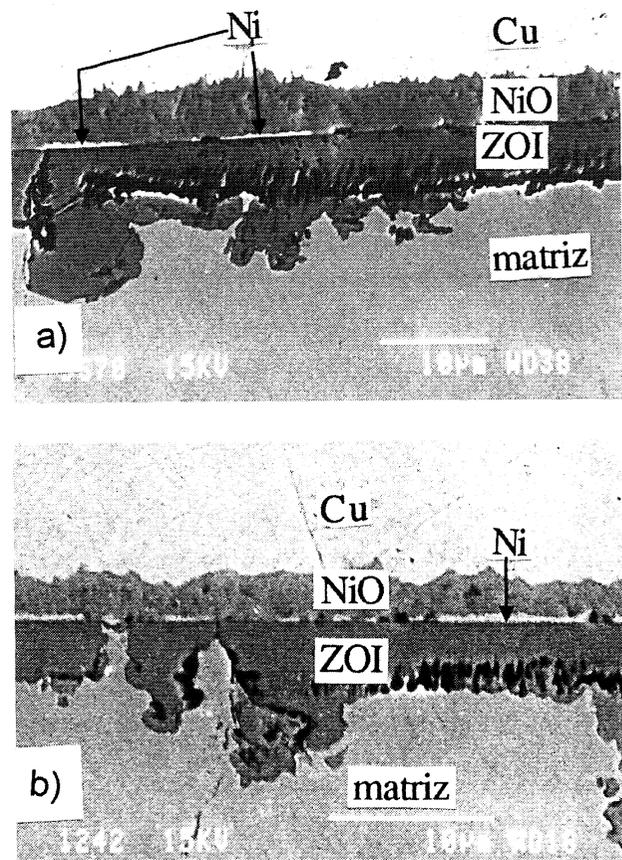


FIG. 5.— Sección metalográfica transversal del material expuesto 160 h a 635 °C. a) Ni₃Al. b) Ni₃Al implantado con cerio.

FIG. 5.— Cross-sections of material oxidized at 635 °C for 160 h. a) Non-implanted material. b) Ce-implanted material.

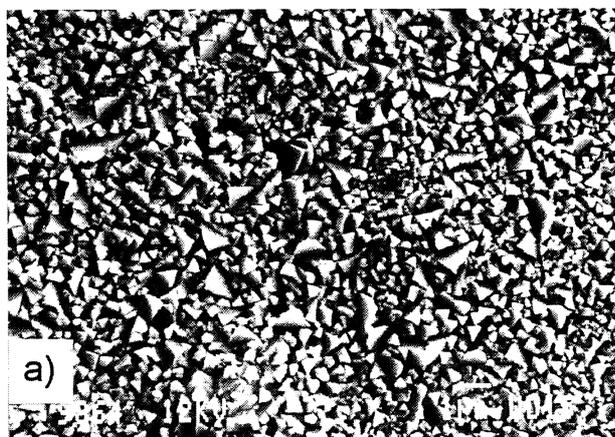


FIG. 6.— Morfología de los productos de oxidación formados a 720 °C. a) Ni₃Al oxidado 200 h. b) Ni₃Al implantado con cerio oxidado 160 h.

FIG. 6.— Surface scale morphology after oxidation at 720 °C. a) Non-implanted material oxidized for 200 h. b) Ce-implanted material oxidized for 160 h.

compuesta por una mezcla de NiO y alúmina y una película continua de alúmina en la intercara capa-aleación (Fig. 7). Asociada con la formación de esta capa de alúmina, aparece en la matriz una banda fina empobrecida en aluminio y algunas cavidades en la intercara alúmina-matriz. Como ocurría a 635 °C, el cerio se ha detectado en la intercara NiO-capas intermedia.

A temperaturas superiores a 720 °C, la superficie oxidada de las muestras está constituida por una capa de NiO, que llega a ser discontinua a 1.020 °C. Para las temperaturas de oxidación más altas y tiempos de exposición más largos, también se ha detectado, por difracción de rayos X, la presencia de la espinela. Las secciones transversales del material expuesto a 815 °C indican la presencia de tres capas (Fig. 8); una externa bastante gruesa, correspondiente a NiO, seguida a continuación por una capa intermedia rica en aluminio y níquel con un espesor muy irregular que incluso desaparece en

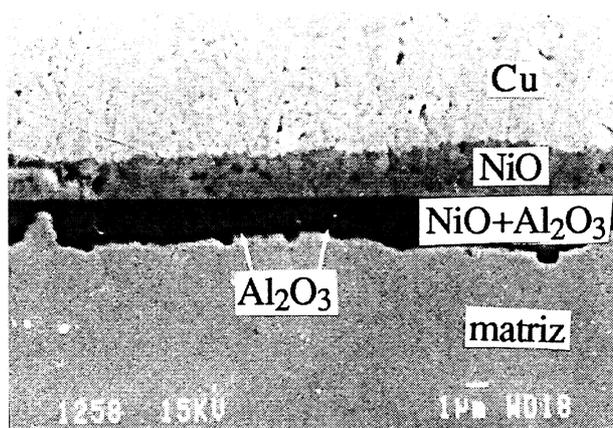


FIG. 7.— Sección metalográfica transversal del material implantado con aluminio expuesto 160 h a 720 °C.

FIG. 7.— Cross-sections of Al-implanted material oxidized at 720 °C for 160 h.

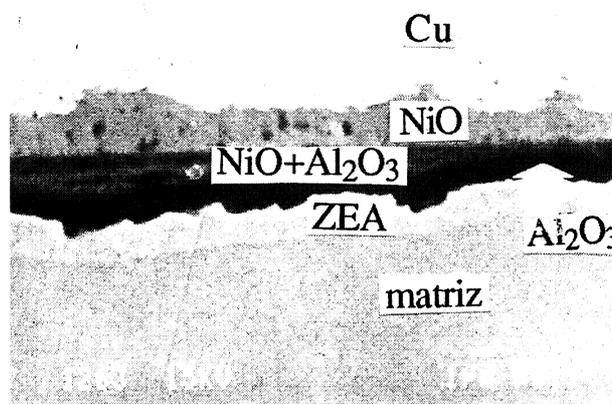


FIG. 8.— Sección metalográfica transversal del material implantado con cerio expuesto 140 h a 815 °C.

FIG. 8.— Cross-sections of Ce-implanted material oxidized at 815 °C for 140 h.

algunos lugares, generalmente en las fronteras de partícula. La capa más interna es rica en aluminio, que probablemente corresponda a alúmina, y tiene un espesor máximo de ~ 1 μm. Se ha observado que la alúmina es la única que crece en el transcurso de la oxidación. Finalmente, junto a esta capa de alúmina se forma una estrecha zona empobrecida en aluminio (ZEA) cuyo espesor aumenta con el tiempo, donde se han observado cavidades de mayor tamaño en la intercara alúmina-aleación. La intercara NiO-capas intermedia también presenta un gran número de cavidades que son las responsables de la pérdida de la capa de NiO durante el enfriamiento, de tal modo que, a 930 °C, la capa de NiO ha sal-tado parcialmente (Fig. 9) y a 1.020 °C prácticamente ha desaparecido. Al igual que sucedía a las otras temperaturas, el cerio se ha detectado a

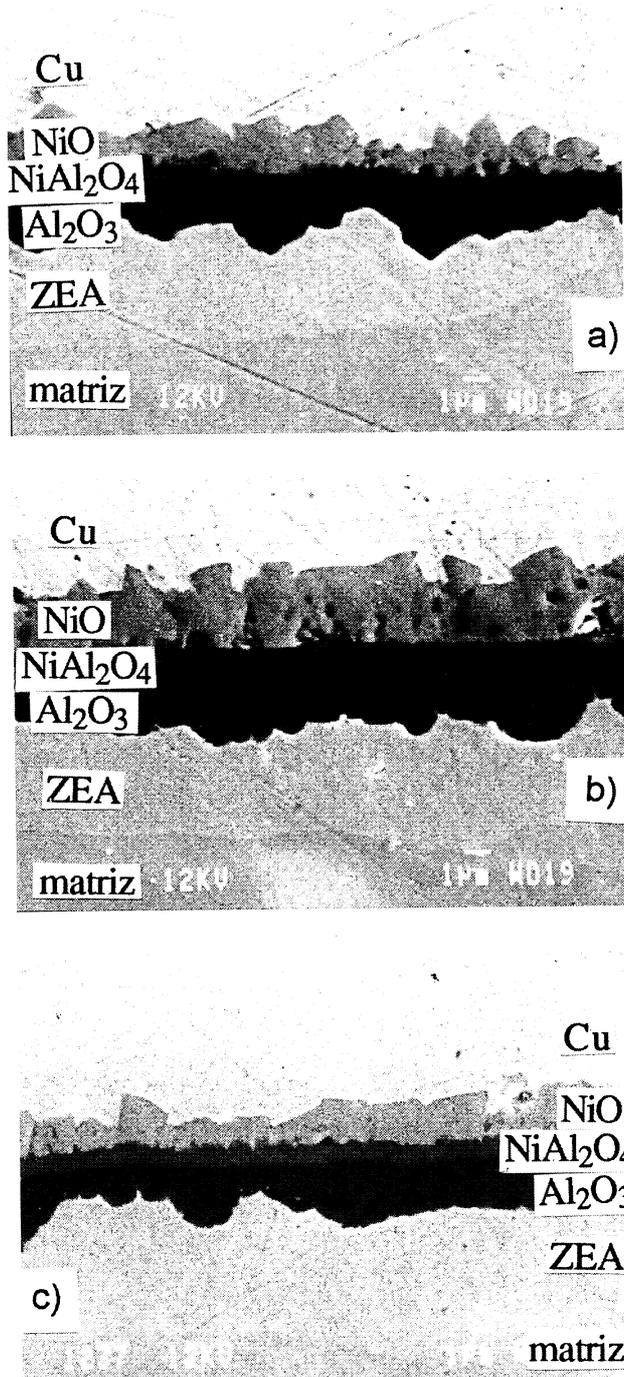


FIG. 9.— Sección metalográfica transversal del material expuesto 160 h a 930 °C. a) Ni_3Al . b) Ni_3Al implantado con cerio. c) Ni_3Al implantado con aluminio.

FIG. 9.— Cross-sections of material oxidized at 930 °C for 160 h. a) Non-implanted material. b) Ce-implanted material. c) Al-implanted material.

una profundidad igual a la simulada en el proceso de implantación. Esto indica que el cerio no difunde durante todo el proceso de oxidación cualquiera que sea la temperatura.

3.3.2. Material implantado con cromo

A 635 °C, se pueden distinguir dos regiones diferentes: unas zonas más gruesas constituidas por NiO con la misma morfología que la observada en el material sin implantar y otras zonas más numerosas y de menor espesor ricas en aluminio. El análisis de las secciones transversales revela un ataque heterogéneo que coincide con la observación de las superficies (Fig. 10). Se pueden distinguir regiones aisladas, donde se forma una capa bastante gruesa, en las que el material presenta la misma secuencia de capas de óxido que el material sin implantar que se encuentran interrumpidas por regiones del metal sin oxidar. A mayores aumentos, se observa que estas últimas zonas que parecen estar sin oxidar están recubiertas por una película muy fina ($\ll 0,1 \mu\text{m}$) rica en aluminio y con algo de cromo (Fig. 11).

A temperaturas superiores, la capa externa está compuesta por partículas aciculares ricas en aluminio y no se observa la presencia de NiO (Fig. 12). Las secciones transversales demuestran que el material está recubierto por una capa uniforme de alúmina que alcanza un espesor en torno a $1 \mu\text{m}$ a 815 °C para los tiempos más largos de exposición (Fig. 13). El espesor de esta capa aumenta al hacerlo la temperatura de exposición. La presencia de cromo en la capa de alúmina se ha detectado únicamente durante las primeras etapas.

4. DISCUSIÓN

Dado el elevado contenido de aluminio que presenta el Ni_3Al , podría pensarse que este material ha de formar rápidamente una capa de alúmina. Se ha

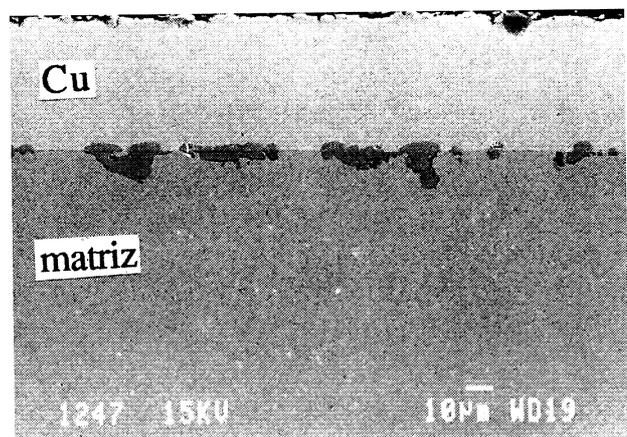


FIG. 10.— Sección metalográfica transversal del material implantado con cromo expuesto 160 h a 635 °C.

FIG. 10.— Cross-sections of Cr-implanted material oxidized at 635 °C for 160 h.

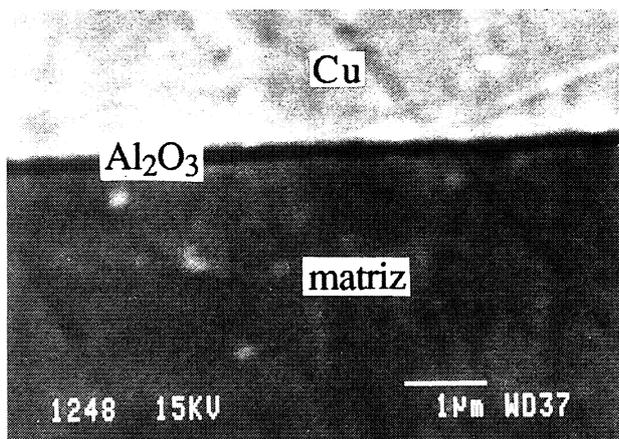


FIG. 11.— Detalle de la figura anterior.

FIG. 11.— Detail of figure 10.

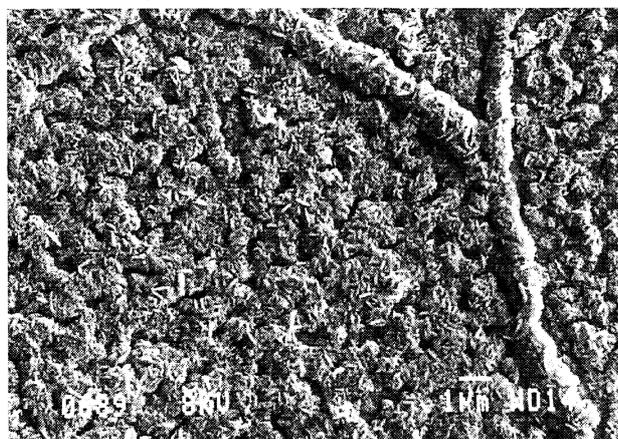


FIG. 12.— Morfología de los productos de oxidación formados en el material implantado con cromo tras una exposición de 140 h a 815 °C.

FIG. 12.— Surface scale morphology of Cr-implanted material after oxidation at 815 °C for 140 h.

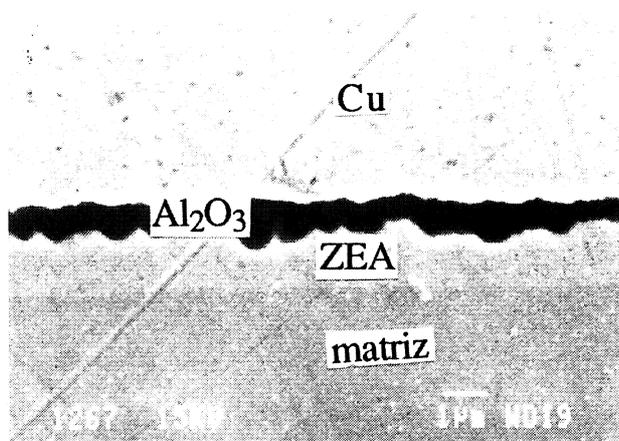


FIG. 13.— Sección metalográfica transversal del material implantado con cromo expuesto 160 h a 815 °C.

FIG. 13.— Cross-section of Cr-implanted material oxidized at 815 °C for 160 h.

comprobado en este estudio, sin embargo, que a bajas temperaturas las cinéticas de oxidación son mayores que a temperaturas más elevadas. Esto es debido a que la capa controlante formada en el primer caso, NiO, es menos protectora que la capa de alúmina que es la que se forma a altas temperaturas (6 y 12). Este comportamiento se explica por la estructura ordenada del Ni₃Al, que hace que los procesos de difusión sean muy lentos a bajas temperaturas, especialmente en el caso del aluminio, permitiendo la formación de otros óxidos menos protectores, de tal modo que para desarrollarse una capa continua de alúmina es necesario tiempos de exposición largos. Al aumentar la temperatura, la oxidación está controlada por la formación de una capa de alúmina ya que al aumentar la difusividad del aluminio la formación de la capa de alúmina tiene lugar en tiempos más cortos (12).

Los resultados obtenidos para el material implantado con cromo indican que la presencia de este ion mejora el comportamiento frente a la oxidación del intermetálico, reduciendo su velocidad de ganancia de masa, especialmente a temperaturas inferiores a 930 °C. Asimismo, la estructura y el número de las capas cambia en casi todo el intervalo de temperaturas. Por el contrario, las características microestructurales y morfológicas de las capas de oxidación desarrolladas en los materiales implantados con cerio y aluminio no presentan ninguna variación respecto al material sin implantar, aunque desde el punto de vista cinético presentan velocidades de oxidación mayores. En estos dos materiales, las diferencias en ganancia de masa se establecen en los primeros momentos de la oxidación y luego se mantienen a lo largo de la misma. Estas ganancias de masa iniciales mayores con respecto al intermetálico sin implantar y al implantado con cromo, podrían atribuirse a la rápida oxidación de los iones cerio y aluminio.

En muchas aleaciones con bajos contenidos de aluminio es conocido que la adición de cromo promueve el establecimiento de una capa de alúmina que no se generaría en su ausencia. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar este efecto beneficioso del cromo (31). En el caso del Ni₃Al se ha sugerido que la oxidación del cromo reduce la entrada de oxígeno en el material, permitiendo al aluminio que difunda para formar la capa de alúmina (11 y 26). Si este fuera su papel, la adición de otros elementos capaces de formar óxidos más estables que el Cr₂O₃ también debería favorecer la capa de alúmina, fenómeno que no ha sido observado en otros estudios (26 y 32). Por tanto, el cromo debe desempeñar una función diferente en la aleación. Otros autores han propuesto, para el intermetálico macroaleado con cromo, la formación de una capa barrera de Cr₂O₃ muy fina (no se puede resolver)

que impide la adsorción de oxígeno, favoreciendo el crecimiento de la capa de alúmina (7). Este razonamiento no parece aplicable al caso del material implantado con cromo de este estudio ya que la profundidad de penetración del ion cromo es muy pequeña (25 nm) como para que pueda generarse esta capa.

Una hipótesis razonable sobre el papel beneficioso del cromo implantado es suponer que favorece la formación de una capa de $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ más que el de una capa de alúmina. En las primeras etapas de la oxidación, el cromo propiciaría la rápida formación de núcleos de Cr_2O_3 y, posteriormente, durante su crecimiento, este óxido podría incluir átomos de aluminio en su estructura. Esta hipótesis se basa en el hecho de que el aluminio es totalmente soluble en Cr_2O_3 y el cromo en Al_2O_3 (31), y que ambos óxidos presentan la misma estructura cristalina, lo que favorece esta solubilidad. Además, tal y como se ha comentado anteriormente, se ha detectado cromo, mediante EDX, en la capa de alúmina. El hecho de que el material oxidado a temperaturas inferiores a 720 °C presente zonas donde la capa formada es similar a la desarrollada en el material sin implantar, puede estar relacionado con la orientación de los granos de la aleación. Dependiendo de esta orientación la cantidad de cromo implantada puede variar de unos granos a otros (33). Si ésta es menor que la necesaria para la formación rápida de la capa de $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, aparecerá la secuencia de capas del material sin implantar. A medida que aumenta la temperatura de exposición, aumenta la difusión del aluminio en la aleación, de modo que la contribución del aluminio es mayor en el crecimiento del óxido. Por tanto, la cantidad de cromo requerida para formar una capa protectora es menor. Así, a 815 °C toda la superficie está recubierta por una capa de alúmina (Fig. 13), sin que aparezcan en ninguna parte las capas formadas en el material sin implantar.

A temperaturas superiores a 930 °C, la resistencia a la oxidación del material implantado con cromo es ligeramente menor que la del material sin implantar. Este comportamiento es provocado por la volatilización, al menos parcial, del Cr_2O_3 que se forma inicialmente. Ello hace que la capa formada inicialmente contenga un gran número de defectos que conducen a unas mayores ganancias de masa. Para tiempos más largos, una vez controlada la oxidación por la capa de alúmina, se mantienen las diferencias con el material sin implantar.

Con respecto a la implantación de aluminio y aunque el objetivo era aumentar su concentración en la superficie para favorecer la formación de una única capa de alúmina, esto no ha llegado a producirse en el intervalo de temperaturas estudiado. Este comportamiento puede explicarse mediante consi-

deraciones cinéticas. Así, aunque la alúmina es el óxido termodinámicamente más estable que puede formarse en el Ni_3Al , su velocidad de crecimiento es mucho menor que la de otros óxidos ($1:10^{-2}$: 10^{-3} - 4 para el NiO , Cr_2O_3 y Al_2O_3) (34). Aunque la implantación de aluminio enriquezca la superficie del material en este elemento, la velocidad con la que entra el oxígeno en la aleación es mayor que la velocidad de difusión del aluminio desde la aleación hacia la capa. El resultado es que la coalescencia de los núcleos de Al_2O_3 formados no se produce y aparece la misma secuencia de capas que en el material sin implantar. En consecuencia, la concentración lograda en la superficie no es la suficiente como para que se genere exclusivamente una capa de alúmina.

Un comportamiento similar lo muestra el material implantado con cerio. En este caso se pretendía, además de reducir las cinéticas de oxidación, mejorar la adherencia de las capas. El papel del cerio y, en general, de las tierras raras, se ha descrito en un gran número de aleaciones formadoras de Cr_2O_3 y Al_2O_3 (35). Su papel beneficioso se ha asociado al hecho de que actúan como centros de nucleación de la capa de alúmina, acelerando la formación de ésta, o bien por su capacidad de modificar el mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina. Las mayores ganancias de masa presentadas por el intermetálico implantado con cerio y la secuencia de capas observada indican que en ningún caso este elemento ejerce el primer papel anteriormente mencionado. Además, de manera diferente a lo que sucede con el cromo, el cerio y el aluminio no son capaces de formar un óxido mixto que inicialmente proteja al material, sino que sus óxidos son inmiscibles. En cuanto a la posibilidad de que el Ce modifique el mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina tampoco es probable, ya que como se ha comprobado en este trabajo, el cerio se sitúa localizado en la capa coincidente con su posición tras la implantación. A bajas temperaturas no llega a formarse una capa continua de alúmina en la zona donde se encuentra situado y por tanto no produce ningún efecto. Del mismo modo, a altas temperaturas la capa de alúmina siempre queda por debajo del lugar en el que está situado el cerio y por ello tampoco puede modificar el mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina. Sí se ha comprobado experimentalmente, sin embargo, una mayor adherencia de la capa de alúmina. En este caso el cerio (en forma de CeO_2), en la posición en la que se encuentra actuaría como sumidero de vacantes, impidiendo que condensen como cavidades en la intercara NiO-capas intermedia y, consecuentemente, evitaría la pérdida parcial de la capa de NiO. De hecho, el espesor de la capa de NiO en el material implantado con cerio es mayor y más uniforme que en el material sin implantar (Fig. 9).

5. CONCLUSIONES

Del estudio del comportamiento a la oxidación del intermetálico Ni₃Al implantado con cromo, aluminio y cerio en el intervalo de temperaturas de 635-1.020 °C, se han extraído las siguientes conclusiones:

- La implantación con cromo, en la dosis empleada, mejora el comportamiento a la oxidación del Ni₃Al hasta 930 °C. El papel que desempeña el cromo es el de favorecer la rápida formación de una capa protectora de (Cr,Al)₂O₃. Existe una concentración mínima de cromo para que tenga lugar el desarrollo de esa capa por debajo de la cual se forma una secuencia de capas similar a las del material sin implantar. Al aumentar la temperatura de exposición disminuye la cantidad de cromo necesario para generar la capa protectora. Además, el óxido que se forma se aproxima más a la estequiometría de la alúmina.
- La implantación con aluminio aumenta ligeramente la cinética de oxidación. Aunque la concentración de aluminio en la superficie es más elevada que en la aleación, el crecimiento de la alúmina es tan lento que no impide la entrada de oxígeno a la aleación y el material se oxida internamente.
- La implantación con cerio empeora el comportamiento frente a la oxidación del intermetálico sin implantar. Aunque este elemento o su óxido son capaces de reducir las cinéticas de crecimiento de las capas de alúmina al modificar su mecanismo de transporte, en este caso no produce ningún efecto, ya que se encuentra situado en la capa intermedia y no en la de alúmina.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado dentro del proyecto CICYT MAT91-455 y con una beca del MEC del Plan Formación de Personal Investigador. Deseamos agradecer su colaboración a la Dra. M. Fernández, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, por su ayuda con la Espectroscopia Auger, al Dr. J.L.G. Fierro, del Instituto de Catálisis, por su ayuda con el XPS, y a D.R. Rodríguez, de la Asociación de la Industria Navarra, por la implantación del material.

REFERENCIAS

- (1) POPE, D.P. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 81, 1987: 3-11.
- (2) DIMIDUK, D.N. y MIRACLE, D.B. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 133, 1989: 349-359.
- (3) PATTEN, J.W. High Temperature Aluminides and Intermetallics. TMS, 1990: 493-503.
- (4) SIKKA, V.K. High Temperature Aluminides and Intermetallics. TMS, 1990: 505-520.
- (5) SIKKA, V.K., MAVITY J.T. y ANDERSON K. *Mater. Sci. Eng.* A153, 1992: 712-721.
- (6) DE VAN, J.H. y HIPPSLEY, C.A. Oxidation of High Temperature Intermetallics. Eds T. Grobstein and J. Doychak. TMS Warrendale, 1989: 31-40.
- (7) DE VAN, J.H., DESPORT, J.A. y BISHOP, H.E. Microscopy of Oxidation. Eds M.J. Bennett and G.W. Lorimer. Institute of Metals, 1992: 169-175.
- (8) HAASCH, R.T., VENEZIA, A.M. y LOXTON, C.M. *J. Mater. Res.* 7, 1992: 1.341-1.349.
- (9) VENEZIA, A.M. y LOXTON, C.M. *Surface Sci.* 194, 1988: 136-148.
- (10) HORTON, J.A., CATHCART, J.V. y LIU, C.T. *Oxid. Met.* 29, 1988: 347-365.
- (11) PAN, Y.C., CHUANG, T.H. y YAO, Y.D. *J. Mat. Sci.* 26, 1991: 6.097-6.103.
- (12) PÉREZ, P., GONZALEZ-CARRASCO, J.L. y ADEVA, P. *Oxid. Met.* 48, 1997: 143-170.
- (13) PETTIT, F.S. *Trans. TMS-AIME*, 239, 1967: 1.296-1.305.
- (14) KUENZLY, J.D. y DOUGLASS, D.L. *Oxid. Met.* 8, 1974: 139-178.
- (15) TANIGUCHI, S. y SHIBATA, T. *Oxid. Met.* 25, 1986: 201-216.
- (16) TANIGUCHI, S., SHIBATA, T. y TSURUOKA, H. *Oxid. Met.* 26, 1986: 1-17.
- (17) KRASOVEC, M., JEDLINSKI, J. y BORCHARDT, G. Second European Conference on Advanced Materials and Processes. Eds. T.W. Clyne and P.J. Withers. The Institute of Materials, 1991: 401-404.
- (18) TANIGUCHI, S. y SHIBATA, T. *Oxid. Met.* 28, 1987: 155-163.
- (19) SCHUMANN, E. y RÜHLE, M. *Acta Metall. Mater.* 42, 1994: 1.481-1.487.
- (20) NATESAN, K. *Oxid. Met.* 30, 1988: 53-83.
- (21) SCHUMANN, E., SCHNOTZ, G., TRUMBLE, K.P. y RÜHLE, M. *Acta Metall. Mater.* 40, 1992: 1.311-1.319.
- (22) DOYCHAK, J. y RÜHLE, M. *Oxid. Met.* 31, 1989: 431-452.
- (23) FORSEN, O., KASKIALA, M., TIKKANEN, M.H. y TAVI, M. *Werkst. Korros.* 41, 1990: 692-973.
- (24) PINT, B.A., GARRAT-REED, A.J. y HOBBS, L.W. Microscopy of Oxidation 2. Eds. S.B. Newcomb y M.J. Bennett. The Institute of Materials, 1993: 423-434.
- (25) CHOI, S.C., CHO, H.J., KIM, Y.J. y LEE, D.B. *Oxid. Met.* 46, 1996: 51-72.
- (26) CHOI, S.C., CHO, H.J. y LEE, D.B. *Oxid. Met.* 46, 1996: 109-127.
- (27) CHRISTENSEN, R.J., LIPKIN, D.M. y CLARKE, D.R. *Acta Mater.* 44, 1996: 3.813-3.821.
- (28) CHEN, M., PATU, S., SHEN, J.N. y SHI, C.X. *J. Mater. Res.* 8, 1993, 734-740.
- (29) MEI, C., PATU, S., CHANGXU, S. y JIANIAN, S. *J. Mat. Sci.* 28, 1993: 5.508-5.513.
- (30) PÉREZ, P., GONZALEZ-CARRASCO, J.L., CARUANA, G., LIEBLICH, M. y ADEVA, P. *Mater. Charact.* 33, 1994: 349-356.
- (31) STOTT, F.H., WOOD, G.C. y STRINGER, J. *Oxid. Met.* 44, 1995: 113-145.
- (32) YI, H.C., SMELTZER, W.W. y PETRIC, A. *Oxid. Met.* 45, 1989: 431-452.
- (33) KOMAROV, F. Ion beam modification of metals. Gordon and Breach Science Publishers, 1992: 43.
- (34) STOTT, F.H. *Mat. Sci. Tech.* 5, 1989: 734-740.
- (35) PINT, B. A. *Oxid. Met.* 45, 1996: 1-37.