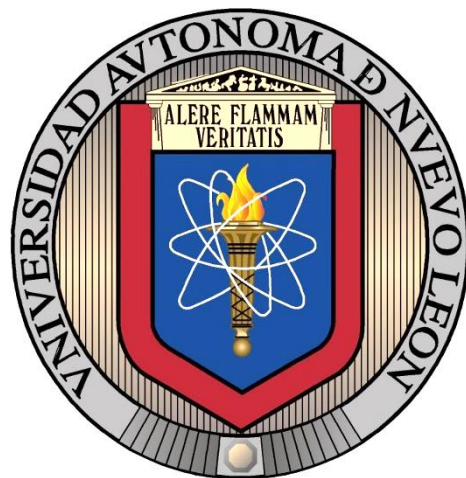


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA  
DE LA ALEACIÓN INCONEL 625 FABRICADA POR  
MANUFACTURA CONVENCIONAL Y MANUFACTURA ADITIVA**

**POR**

**KAREN YANETH PINEDA ARRIAGA**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

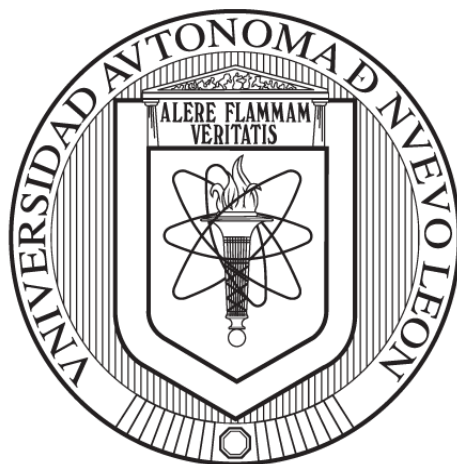
**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**JUNIO DE 2020**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA  
DE LA ALEACIÓN INCONEL 625 FABRICADA POR  
MANUFACTURA CONVENCIONAL Y MANUFACTURA ADITIVA**

**POR**

**KAREN YANETH PINEDA ARRIAGA**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**JUNIO DE 2020**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**SUBDIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**COMPORTAMIENTO DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA  
DE LA ALEACIÓN INCONEL 625 FABRICADA POR  
MANUFACTURA CONVENCIONAL Y MANUFACTURA ADITIVA**

**POR**

**KAREN YANETH PINEDA ARRIAGA**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**JUNIO DE 2020**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “**Comportamiento de oxidación a alta temperatura de la aleación INCONEL 625 fabricada por manufactura convencional y manufactura aditiva**” realizada por el alumno(a) **Karen Yaneth Pineda Arriaga**, con número de matrícula **1940821**, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales

El Comité de Tesis

Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca  
Director

Dr. Rafael Colás Ortíz  
Revisor

Dr. Javier Humberto Ramírez Ramírez  
Revisor

Vo.Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



FIME  
007

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 16 junio de 2020



# DEDICATORIA

---

A Dios por estar conmigo en todo momento.

A mis padres:

- José Gaspar Pineda Rodríguez
- María Ernestina Arriaga Orellana

A mis hermanos:

- Rosa O. Pineda Arriaga
- Mayra L. Pineda Arriaga
- Glenda Y. Pineda Arriaga
- Alexis A. Pineda Arriaga
- Lissa L. Lanza Vindel (una hermana que elegí)

Y a mis sobrinos.

A todos ellos por estar de forma indispensable desde el primer momento.

Sin olvidar la dedicatoria especial a la memoria de mi hermano Pedro P. Arriaga, por haberme enseñado que lo principal es aprender a pensar que si se puede.

# AGRADECIMIENTOS

---

A Dios de forma primordial. A mi familia en general; en especial a mis padres, que son mi pilar, fuerza y fuente principal de inspiración; por brindarme sus consejos, palabras de aliento y apoyo incondicional. Porque me han acompañado durante cada paso que doy; mi cariño, amor, respeto y mayor admiración para ellos.

A mis mentores académicos:

Al Dr. Nelson F. Garza, que, con carisma y pasión por su trabajo, te hace saber que el conocimiento es la única arma con la que no haces daño. Además, gracias por hacerme parte del grupo de trabajo y brindarme su ayuda en todo momento; platicar con él es recargar energía.

De la misma manera al Dr. Javier H. Ramírez, por brindarme sus conocimientos y acompañamiento durante todo el proceso, además de ser una excelente y carismática persona, con quien siempre es un gusto conversar y despejar cualquier duda; con él las soluciones no se copian, las soluciones se crean.

Al Dr. Francisco A. Pérez, por su muy valioso apoyo y por hacerme preguntas cuando menos lo esperaba, así aprendí que una pregunta no se hace para incomodar, sino para enseñar a encontrar una respuesta y aprender de ello; con él, el trabajo es sinónimo de una mezcla entre disciplina y diversión.

Al Dr. Rafael Colás, mi respeto y admiración por ser un gran ejemplo profesional y de persona; que sin duda te deja una guía de puertas abiertas para indagar y cuestionar el arte de la investigación.

A todos ellos y a los integrantes del grupo de trabajo, Mauro, Mario, Omar, Jorge, Kevin y Renata, porque, además, me han enseñado que el trabajo en equipo genera mejores resultados; que cada acción, por muy pequeña que sea si se hace con voluntad, siempre tiene su recompensa; que los errores ocurren, pero se pueden corregir; que con el tiempo el miedo a lo desconocido desaparece; y que del compañerismo la amistad se fortalece; por esto y mucho más, GRACIAS.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios en tan prestigiosa institución; al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por tener siempre sus puertas abiertas para el desarrollo de prácticas de laboratorio. Así mismo a todos los doctores que de forma directa e indirecta contribuyeron a mi formación profesional.

En el Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) en Querétaro, al Dr. Juan M. Alvarado porque gracias a su colaboración, con el grupo de trabajo, se ha realizado también este proyecto.

A mis queridos maestros de la UPNFM en Honduras, Dr. Martín D. Alonzo Mendoza y M. Sc. Rolando Zuniga Aguilar, porque sin dudarlo confiaron en mi persona y me brindaron su apoyo para este crecimiento profesional.

A mis amigas del alma, Lissa L. Lanza y Karla B. Beltrán, porque aun estando a la distancia no faltaron sus palabras de aliento; a la familia completita de mi sister, por ser parte incondicional de todo este proceso.

A quienes están en el mismo camino, Daniel, Mauricio, Alejandra, José Luis, Alejandro y Leonel, compañeros y amigos ha sido un enorme placer compartir con ustedes.

A mis queridas amigas Silian I. Melgar y Rosa D. Márquez por brindarme ánimos y estar pendientes de mis avances.

A Jess y su familia Guerra, por el cariño que me han brindado todo este tiempo en México y por hacerme un lugarcito en su familia

Por último, a todas esas personas que no he mencionado pero que me han brindado su granito de apoyo y buenos deseos siempre, a todos, mi mayor agradecimiento.

# CONTENIDO

---

|   |     |
|---|-----|
| Resumen .....   | XII |
| <br>  |     |
| CAPÍTULO 1 .....  | 1   |
| Introducción.....   | 1   |
| Hipótesis .....   | 3   |
| Objetivo general .....  | 3   |
| Objetivos específicos .....                                   | 3   |
| Bibliografía.....   | 4   |
| <br>  |     |
| CAPÍTULO 2 .....  | 5   |
| MARCO TEÓRICO .....   | 5   |
| 2.1 OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA.....                         | 5   |
| 2.1.1 Termodinámica de la oxidación .....                     | 5   |
| 2.1.1.1 Diagrama de Ellingham-Richardson .....                | 6   |
| 2.1.2 Ciencia de materiales para la formación de óxidos ..... | 7   |
| 2.1.2.1 Defectos en óxidos .....                              | 8   |
| 2.1.2.2 Tipos de óxidos .....                                 | 9   |
| 2.1.2.3 Difusión.....   | 10  |
| 2.1.2.3.1 Ley de Fick.....                                    | 11  |
| 2.1.3 Modelo cinético de Wagner .....                         | 11  |
| 2.1.4 Leyes que gobiernan el crecimiento de los óxidos.....   | 12  |
| 2.1.4.1 Ley logarítmica .....                                 | 13  |
| 2.1.4.2 Ley lineal.....                                       | 13  |
| 2.1.4.3 Ley parabólica .....                                  | 14  |
| 2.1.4 Mecanismo de oxidación.....                             | 14  |
| 2.2 PROCESOS DE MANUFACTURA .....                             | 16  |
| 2.2.1 Aleaciones trabajadas .....                             | 17  |
| 2.2.2 Aleaciones fundidas .....                               | 17  |

|   |    |
|---|----|
| 2.2.3 Manufactura Aditiva .....   | 17 |
| 2.2.3.1 Concepto.....   | 18 |
| 2.2.3.2 Técnicas.....   | 18 |
| 2.2.3.3 Polvos metálicos.....   | 19 |
| 2.2.3.4 Parámetros.....   | 20 |
| 2.2.3.4.1 Espesor de la capa (mm) .....   | 20 |
| 2.2.3.4.2 Velocidad de escaneo (mm/min).....  | 20 |
| 2.2.3.4.3 Potencia del láser (W) .....  | 21 |
| 2.2.3.4.4 Distancia entre líneas de escaneo del patrón (mm) .....                         | 21 |
| 2.2.3.5 Aplicaciones significativas de “AM” en la industria aeronáutica.....              | 22 |
| 2.3 INCONEL 625 .....   | 23 |
| 2.3.1 Historia .....  | 23 |
| 2.3.2 Descripción.....  | 24 |
| 2.3.3 Fases.....  | 25 |
| 2.3.3.1 Matriz Gamma - $\gamma$ .....   | 25 |
| 2.3.3.2 Gamma primera - $\gamma'$ ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ).....            | 26 |
| 2.3.3.3 Gamma segunda- $\gamma''$ ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ).....                         | 26 |
| 2.3.3.4 Delta - $\delta$ ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) .....                                 | 27 |
| 2.3.3.5 Carburos .....  | 27 |
| 2.3.3.6 Fases TCP ( $\sigma$ , $\mu$ , Laves, etc.).....                                  | 27 |
| 2.3.4 Microestructuras por tipo de manufactura.....                                       | 28 |
| 2.3.4.1 Microestructura manufactura convencional .....                                    | 28 |
| 2.3.4.2 Microestructura manufactura aditiva.....  | 30 |
| Bibliografía.....   | 33 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 3 .....  | 36 |
| PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....   | 36 |
| 3.1 Material .....  | 37 |
| 3.2 Preparación del material para las pruebas de oxidación .....                          | 38 |
| 3.2.1 Seccionamiento y corte de muestras. ....  | 38 |
| 3.2.2 Preparación metalográfica.....  | 38 |
| 3.2.3 Ataque químico para análisis microestructural y para experimento de oxidación. .... | 39 |
| 3.3 Experimentos de oxidación a alta temperatura. ....                                    | 39 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3.1 Ensayos de oxidación.....  | 39 |
| 3.3.1.1 Experimento de oxidación en atmósfera de aire quieto.....  | 40 |
| 3.3.1.2 Experimentos de oxidación en atmósfera de aire + vapor de agua. ....   | 40 |
| 3.3.2 Obtención de las cinéticas de oxidación.....   | 41 |
| 3.4 Técnicas de caracterización utilizadas.....  | 42 |
| 3.4.1 Microscopía óptica (MO).....   | 42 |
| 3.4.2 Difracción de rayos-X (DRX).....   | 43 |
| 3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDX).....  | 44 |
| 3.4.3.1 Preparación de muestras oxidadas para análisis de sección transversal.....   | 45 |
| <br>   |    |
| CAPÍTULO 4 .....   | 46 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....   | 46 |
| Parte 1.- Oxidación en aire quieto de muestras fabricadas por manufactura convencional y aditiva. ....                           | 46 |
| 4.1 Análisis de material recibido. ....  | 46 |
| 4.2 Resultados de los estudios de oxidación a alta temperatura. ....   | 49 |
| 4.2.1 Cinéticas de oxidación. ....   | 49 |
| 4.2.2 Análisis superficial de las muestras oxidadas. ....  | 52 |
| 4.2.2.1 Microscopía óptica (MO).....   | 52 |
| 4.2.2.2 Difracción de rayos-X (DRX).....   | 54 |
| 4.2.2.3 Estudio de la oxidación por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). ....                                      | 58 |
| 4.2.2.3.1 Análisis morfológico superficial:.....   | 58 |
| 4.2.2.3.1.1 Formación de nódulos de óxido sobre la superficie de las muestras.....   | 63 |
| 4.2.2.3.1.1.1 Nódulos formados en las muestras fabricadas por manufactura convencional.....                                      | 64 |
| 4.2.2.3.1.1.2 Nódulos formados en las muestras fabricadas por manufactura aditiva. ....  | 67 |
| 4.2.2.3.2 Análisis metalográfico por MEB de sección transversal de los óxidos formados. ....                                     | 71 |
| 4.2.2.3.2.1 Espesores de capa.....   | 74 |
| 4.2.2.3.2.2 Análisis de composición química de las capas de óxido.....   | 76 |
| 4.2.2.3.2.2.1 Composición química elemental de las capas obtenidas en las muestras oxidadas a 900 °C en ambas manufacturas.....  | 76 |
| 4.2.2.3.2.2.2 Composición química elemental de las capas obtenidas en las muestras oxidadas a 1000 °C en ambas manufacturas..... | 80 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3 Discusión de los resultados oxidación en aire quieto. ....  | 85  |
| <b>CAPÍTULO 5</b> .....   | 90  |
| <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....   | 90  |
| Parte 2.- Oxidación en aire + vapor de agua, estudios iniciales en muestras fabricadas por<br>manufactura aditiva ..... | 90  |
| 5.1 Cinéticas de oxidación. ....  | 90  |
| 5.2 Difracción de rayos-X.....  | 92  |
| 5.3 Análisis superficial. ....  | 95  |
| 5.3.1 Nódulos .....   | 96  |
| 5.3.2 Fallas y defectos superficiales.....  | 99  |
| 5.4 Análisis sección transversal .....  | 101 |
| 5.4.1 Espesor de capa .....   | 103 |
| 5.4.2 Composición química elemental de la capa de óxido .....   | 104 |
| 5.5 Discusión de Resultados oxidación en aire más vapor de agua.....  | 108 |
| <b>CAPÍTULO 6</b> .....   | 110 |
| <b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....   | 110 |
| 6.1 Conclusiones para atmósfera de aire quieto.....   | 110 |
| 6.2 Conclusiones del efecto de la atmósfera de aire + vapor de agua respecto al aire<br>quieto .....                    | 112 |
| 6.3 Recomendaciones .....   | 112 |
| Bibliografía.....   | 113 |
| <b>LISTADO DE FIGURAS</b> .....   | 116 |



# Resumen

---

El comportamiento de oxidación a alta temperatura de la aleación INCONEL 625® fue estudiado para dos procesos de manufactura, convencional por forja “W” y manufactura aditiva “AM” fabricada por la técnica de Sinterización Directa de Metal por Láser “DMLS”. La oxidación fue isotérmica bajo dos atmósferas: la primera en aire quieto, en la cual se ensayaron probetas de “W” y de “AM”, esta se llevó a cabo en un horno tipo mufla; y la segunda atmósfera de estudio fue aire + vapor de agua en el cual se utilizó un horno tubular. En ambos casos las temperaturas de trabajo fueron 900 y 1000 °C respectivamente; a tiempos de exposición de 5, 10, 15, 20 y 25 horas. Se comenzó con la preparación de muestras tanto para la caracterización del material, como para la oxidación, haciendo uso del método de preparación metalográfica convencional; seguido se realizaron los ensayos de oxidación y posterior a ello las muestras fueron analizadas. Para realizar los análisis se hizo uso de técnicas de caracterización como: Microscopía óptica (MO), Difracción de rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Se compararon, las cinéticas de oxidación, morfologías de los productos de oxidación y cambios microestructurales que ocurrieron en el material al exponerlo a oxidación en alta temperatura. Los análisis determinaron que la oxidación fue mayor para “AM” comparada con “W” y que los productos de oxidación están relacionados a las siguientes fases: la capa de óxido compuesta principalmente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para todas las condiciones, y en algunos casos con pequeñas adiciones de Ti y Nb; las muestras presentaron el crecimiento preferencial de nódulos de óxido en los límites de grano, estos presentaron composiciones elementales variadas, que en su mayoría de asociaron al espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ; el análisis transversal demostró que la oxidación interna en “W” está relacionada exclusivamente a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en manufactura aditiva  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  y a 1000 °C simultánea de Cr; además la precipitación de la fase intermetálica  $\delta$  y sus morfologías fueron distintas en ambos procesos de manufactura.

Manufactura aditiva el nuevo método en la reparación de álabes de turbinas promete grandes ventajas para la industria aeroespacial comparado con los métodos convencionales; su desarrollo está en constante investigación.

# CAPÍTULO 1

## Introducción

---

La industria aeroespacial es uno de los campos del sector industrial en constante desarrollo; uno de los principales retos reside en mejorar el rendimiento de las turbinas a altas temperaturas, lo cual hace necesario el uso de materiales con un comportamiento eficiente. Dentro de los materiales más utilizados se encuentran las superaleaciones.

Los procesos de manufactura para las superaleaciones parten de lingotes que posteriormente se utilizan para un procesamiento adicional [1]. Generalmente, fundición y forja son los métodos de procesamiento utilizados para la fabricación de partes en la industria aeroespacial; con ambos procesos se obtienen componentes en forma completa, lo cual significa que, en caso de fallas, estas deben ser sustituidas completamente, de igual manera se traduce a inversión de costos y tiempos para la reparación. Hoy en día, es posible fabricar y reparar de manera confiable piezas densas con ciertos procesos de Manufactura Aditiva “AM”.

“AM” de metales parte de una materia prima en polvo, estos se funden completamente por la entrada de energía de un rayo láser o de electrones y se transforma capa por capa en una parte sólida de casi cualquier geometría, haciendo cada vez más, que los prototipos rápidos se conviertan en aplicaciones de fabricación rápida; ello requiere no solo un profundo entendimiento del proceso en sí, sino también el conocimiento de la microestructura resultante, de los parámetros del proceso y, en consecuencia, de las propiedades de las piezas fabricadas [2]; entre los polvos de materia prima utilizados para la industria aeroespacial se encuentra incluido INCONEL 625®.

Considerada una superaleación, INCONEL 625® exhibe excelentes propiedades mecánicas, que dependen principalmente del efecto de endurecimiento en solución sólida de los metales refractarios, como el niobio y molibdeno, en una matriz de níquel-cromo, además posee excelente resistencia a la corrosión y la oxidación [3].

Sus temperaturas de uso van desde criogénicas hasta aproximadamente 1000 °C. Posee una matriz austenítica  $\gamma$ -FCC, fases de fortalecimiento a la matriz como: gamma primera- $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ) con estructura FCC, gamma segunda- $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) de estructura BCT; entre otras están Delta- $\delta$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ) que posee una estructura ortorrómbica, además también suelen formarse fases de empaquetamiento compacto TCPs ( $\sigma$ ,  $\mu$ , Laves) [4,5].

Cuando los metales son expuestos a altas temperaturas su comportamiento cambia, debido a que se aceleran los procesos termodinámicos y con ello la difusión de especies iónicas y electrónicas; esto sumado a una atmósfera específica, al tiempo y tipo de microestructura que está directamente relacionado al proceso de manufactura, pueden ser factores que favorecen el deterioro del material. La oxidación es uno de los principales efectos que resulta de lo anterior.

Investigaciones previamente realizadas bajo ambientes, tiempos y material con proceso de manufactura diferente, coinciden en que el principal producto de oxidación en INCONEL 625® consiste en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [6,7,8], este óxido es considerado como protector, ya que el transporte de iones de oxígeno y metálicos a través de él son extremadamente lentos respecto de otros óxidos.

Por lo tanto, esta investigación tiene como objetivo profundizar en el comportamiento de oxidación a alta temperatura de INCONEL 625®, utilizando material procesado por dos tipos de manufactura, principalmente para comprender si la tecnología de manufactura aditiva “AM” está respondiendo satisfactoriamente con las propiedades de resistencia a la oxidación que se requieren para su aplicación en la reparación de álabes de turbina, en comparación con los procesos convencionales como lo afirman los estudios [9].

## **Hipótesis**

Debido al cambio microestructural generado por los distintos procesos de manufactura en la aleación INCONEL 625® sumado a los ambientes de trabajo, el comportamiento de oxidación se verá afectado en su cinética, fases, morfología y estabilidad mecánica de los óxidos.

## **Objetivo general**

Estudiar las diferencias en el comportamiento de oxidación a alta temperatura de la aleación INCONEL 625® manufacturada por ruta convencional de fundición y forja comparada con manufactura aditiva por la técnica de Sinterización Directa de Metal por Láser, para su aplicación en la reparación de componentes de turbina en la industria aeroespacial.

## **Objetivos específicos**

1. Caracterizar el material de partida mediante el uso de microscopía óptica, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.
2. Identificar el comportamiento de oxidación, mediante el análisis de las cinéticas de oxidación para los dos tipos de manufactura de INCONEL625®, midiendo el cambio de masa con respecto al tiempo de exposición.
3. Identificar las fases y morfología de los óxidos formados en la superficie mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.
4. Describir la formación de las capas de óxido y evaluar el daño por oxidación mediante el análisis de la sección transversal de las muestras.
5. Contrastar las principales diferencias de la oxidación para ambos tipos de manufactura.

## Bibliografía

- [1] N. Eswara Prasad, R.J.H. Wanhill, *Aerospace Materials and Material Technologies*, Springer, Vol.1, India, 2017.
- [2] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, *Additive manufacturing of metals*, El Servier, Acta Materialia, Vol. 117, 2016.
- [3] F. Xu, Y. Lv, Y. Liu, B. Xu, P. He, *Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Inconel 625 Alloy Fabricated by Pulsed Plasma Arc Deposition*, El Servier, Physics Procedia, Vol. 50, 2013.
- [4] R. C. Reed, *THE SUPERALLOYS Fundamentals and Applications*, EE. UU., 2006.
- [5] N. Eswara Prasad, R.J.H. Wanhill, *Aerospace Materials and Material Technologies*, Springer, Vol.1, India, 2017.
- [6] W. J. Nomak, Effect of surface roughness on early stage oxidation behaviour of Ni-base superalloy IN625, applied system innovation, 2018.
- [7] P. Huczkowski, W. Lehnert, H. -H Angerman, A. Chyrkin, R. Pillai, D. Gruner, E. Hejrani, W. J. Quadackers, Effect of gas flow rate of oxidation behaviour of alloy 625 in wet air in the temperature range 900- 1000 °C, *Materials and corrosion*, 68, N°2, 2017.
- [8] D. Verdi, M. A. Garrido, C. J. Munez, P. Poza, Microscale evaluation of laser clad Inconel 625 exposed at high temperature in air, El Servier, *Materials and Design*, Vol 114, 2017.
- [9] C. P. Paula, P. Ganesha, S. K. Mishraa, P. Bhargavaa, J. Negib, A.K. Nath, *Investigating laser rapid manufacturing for Inconel-625 components*, El Servier, *Optics & Laser Technology*, Vol. 39, pp. 803, 2007.

# CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

---

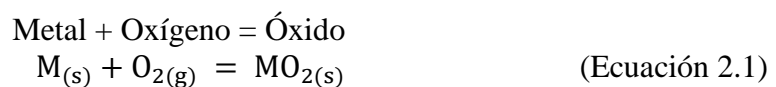
En este capítulo se presentan los principales fundamentos teóricos vinculados a la investigación realizada; primero se hace referencia al proceso de oxidación a alta temperatura; segundo, se describe en qué consisten los procesos de manufactura y por último se describe la aleación INCONEL 625®. Estos temas son considerados de gran utilidad para la comprensión lectora del presente estudio.

### 2.1 OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

El término alta temperatura denota el límite de trabajo en caliente para cada material y en este caso para las aleaciones; las temperaturas para cada una de ellas dependen del estudio de sus respectivos diagramas de fase. En condiciones de operación la estabilidad química de aleaciones metálicas procesadas, a alta temperatura se ven afectadas por factores como: el medio ambiente, la temperatura y el tiempo de exposición; estos factores controlan la forma en la que se desarrolla la oxidación de aleaciones expuestas a alta temperatura y el cual es el motivo principal de este trabajo de investigación

#### 2.1.1 Termodinámica de la oxidación

La oxidación en metales parte de la reacción química entre un metal y el oxígeno como se describe en la ecuación 2.1.



Cuando un metal se oxida se produce un cambio en la energía libre  $\Delta G$  mostrada en la ecuación 2.2 y conocida como energía libre de Gibbs, el cambio en la energía libre estándar para la formación de casi todos los óxidos es negativa, por lo tanto, los óxidos son termodinámicamente estables en atmósferas ricas en oxígeno, a diferencia de un metal puro.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

De acuerdo con la ley de acción de las masas, la constante de equilibrio de la Ecuación 2.3 para la reacción presentada  $k$  es:

$$k = \frac{a_{MO}}{a_M P_{O_2}} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

donde:  $a_{MO}$  es la actividad del óxido,  $a_M$  es la actividad del metal puro y  $P_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno en condiciones de equilibrio; si las actividades de los sólidos se consideran constantes, y el oxígeno está presente en la atmósfera, entonces la ecuación resulta en la Ecuación 2.4:

$$k_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Si se representa la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) en términos de  $k$ , entonces se obtiene la Ecuación 2.5:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (P_{O_2}) \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Despejando para  $P_{O_2}$  se obtiene la Ecuación 2.6 que permite determinar la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido desde la energía libre estándar, o en la cual el metal puro deja de ser estable.

$$P_{O_2} = e^{\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

### 2.1.1.1 Diagrama de Ellingham-Richardson

Este tipo de diagramas son un método para presentar la información termodinámica de la formación de óxidos en base a temperatura y presiones parciales de gases de trabajo y, una de sus aplicaciones es la de determinar tanto para metales puros como de aleaciones el orden de formación de sus respectivos óxidos, un ejemplo se muestra en la Figura 2.1; y aunque son de mucha utilidad, la limitación reside en que no determinan la rapidez con que estos se formarán.



## 2.1.2 Ciencia de materiales para la formación de óxidos

Los óxidos son considerados como compuestos cerámicos, para comprender sus propiedades es necesario comprender la difusión de defectos puntuales. Los defectos puntuales son especiales cuando involucran carga, y, por lo tanto, su estructura electrónica es cada vez más importante.

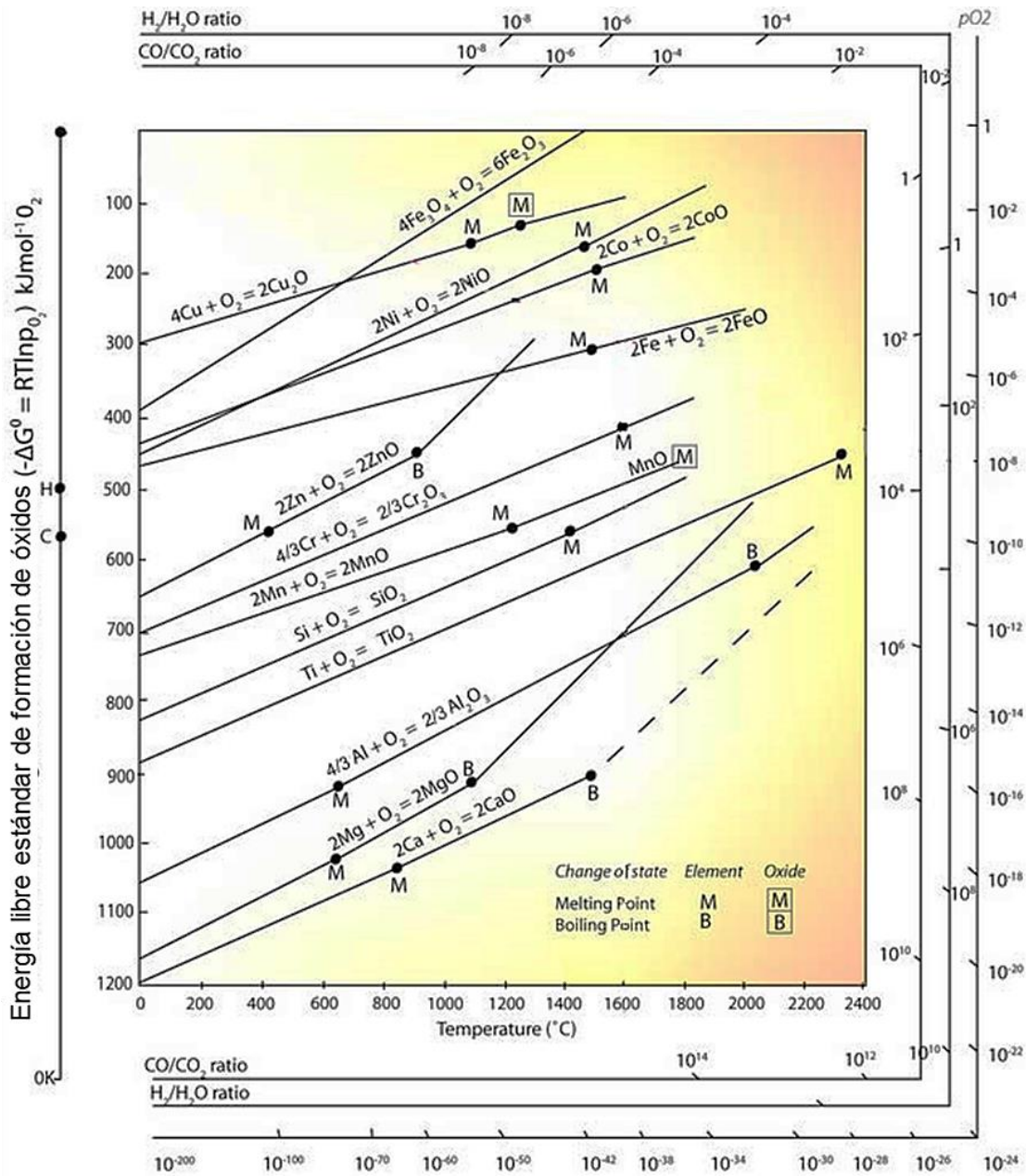


Figura 2.1 Diagrama de Ellingham-Richardson [35].

### 2.1.2.1 Defectos en óxidos

Los defectos de interés en los óxidos son las vacancias, y los intersticiales (Figura 2.2), aunque también es interesante comprender el rol de los sustitucionales. Normalmente, para la oxidación de metales, la literatura relacionada con este fenómeno define a los elementos más importantes de la oxidación como:

- 1)  $V_O$ -vacancia de anión
- 2)  $V_M$ -vacancia de catión
- 3)  $O_i$ -intersticial de anión
- 4)  $M_i$ -intersticial de catión

Vacancias: si un átomo no está presente en el sitio que debería ocupar en un cristal perfecto, entonces se encuentra una vacante en ese sitio. En un óxido el defecto de Schottky es ( $V_O$  y  $V_M$ ). como se muestra en la Figura 2.2-a.

Elementos Intersticiales: si un átomo está presente en cualquier sitio que estaría desocupado en un cristal perfecto, entonces ese átomo es un intersticial. En el óxido defecto de Frenkel es un par ( $V_O + O_i$ ) o ( $V_M + M_i$ ) formado al eliminar un átomo de su sitio en la estructura cristalina y colocarlo en un intersticio como se ilustra en la Figura 2.2-b.

Sustitucionales: En una aleación de A, se puede agregar cierto porcentaje de B antes de cambiar la estructura. Todos los átomos de B se encuentran en los sitios de A, por lo que sustituyen a A y se dice que el cristal es una solución sólida de B en A. El efecto es agregar electrones a la banda d de la aleación y es este cambio en la estructura electrónica lo que determina el límite de solubilidad.

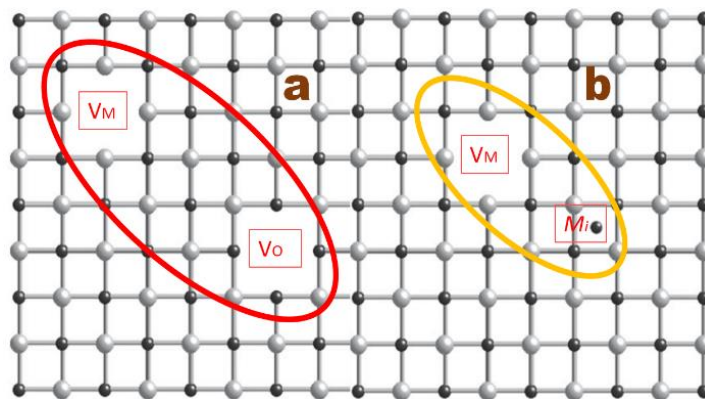


Figura 2.2 Esquemas de defectos para estructura MO: a) defecto de Schottky, b) defecto de Frenkel [3].

Algunos óxidos son importantes porque son conductores iónicos. El único mecanismo para la conducción de la carga es el movimiento de iones. En algunos casos, la velocidad de movimiento de los iones es muy rápida y son posibles grandes conductividades. La conductividad iónica está determinada por:

$$\sigma = \sum_i q_i N \mu_i \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

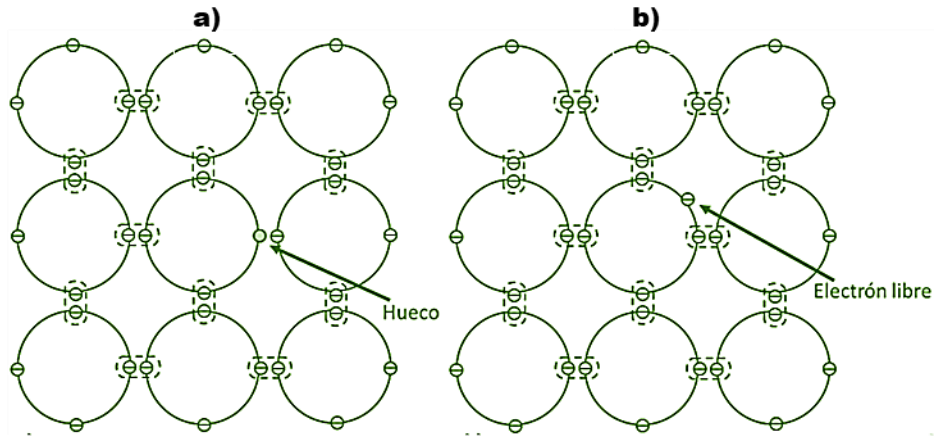
donde:  $q_i$  es la carga iónica efectiva,  $\mu_i$  es la movilidad y  $N$  es la cantidad de defectos móviles. Como el crecimiento de una capa de óxido se atribuye al movimiento de los iones, electrones del metal y del oxígeno de la atmósfera a través de la capa inicial, una vez que es estable estos compuestos se consideran como semiconductores.

### 2.1.2.2 Tipos de óxidos

Los óxidos exhiben un comportamiento de desviación estequiométrica, es decir su composición basada en defectos presenta falta de elementos de catión o anión. Debido a esta característica, los óxidos presentan electrones que por supuesto son móviles. La característica de movilidad iónica y electrónica que ofrecen los óxidos los hace que pueden ser clasificados principalmente en los siguientes dos grupos.

Óxidos tipo “p”: llamados también como semiconductores positivos con deficiencia de metal (Figura 2.3-a); en estos compuestos, la adición de iones con valencias mayores a las del componente metálico del óxido original incrementa la concentración de defectos y por lo tanto la conductividad iónica y electrónica; por lo que se verá reflejado en un aumento de la velocidad de oxidación. Por el contrario, adiciones de elementos de menor valencia, causan una reducción en la velocidad de oxidación.

Óxidos tipo “n”: conocidos también como semiconductores negativos con exceso de metal (Figura 2.3-b); en estos compuestos la adición de iones con valencias mayores a las del componente metálico del óxido original disminuye la concentración de defectos, lo que disminuye la conductividad iónica y electrónica; esto se verá reflejado en una disminución de la velocidad de oxidación. En contraste, la adición de elementos con menor valencia aumenta la velocidad de oxidación.

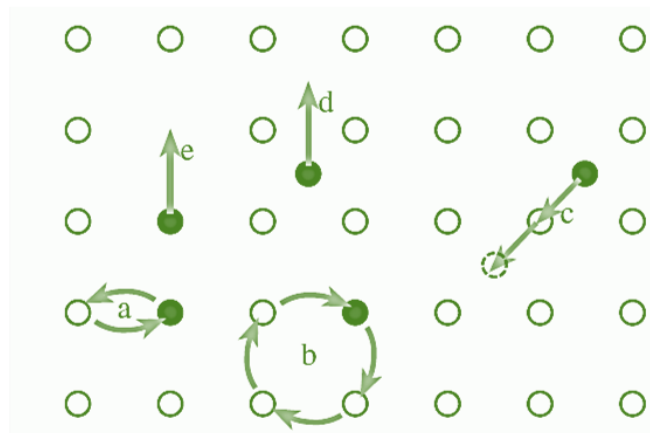


**Figura 2.3** a) Óxido tipo “p” y b) óxido tipo “n” [7]

### 2.1.2.3 Difusión

La difusión toma lugar debido a los defectos en los sólidos; las vacancias y los intersticiales causan la difusión en la red; esta es preferencial en defectos lineales o de superficie como los límites de grano, dislocaciones, entre otros.

Existen cuatro mecanismos básicos de difusión que, en principio, pueden ocurrir; estos se ilustran en la Figura 2.4.



**Figura 2.4** Mecanismos de difusión: a) intercambio directo, b) mecanismo de anillo, c) mecanismo de vacante y d) movimiento de intersticiales [3].

El primero es difícil y energéticamente no probable, el segundo un movimiento cooperativo, este mecanismo se lleva mediante el aumento en las vibraciones de los átomos involucrados como resultado de la presencia de energía térmica; y la difusión de vacantes, es posible en cristales con defectos de Schottky, mientras el movimiento intersticial de átomos ocurre en cristales con defectos de Frenkel.

### 2.1.2.3.1 Ley de Fick

La difusión es considerada como el flujo instantáneo por unidad de área de las especies difundiendo a través del plano por unidad de tiempo ( $\frac{mol}{m^2s}$ ), y que en términos del coeficiente de difusión se expresa como:

$$J = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_t \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

donde  $J$  es el flujo o masa,  $c$  es la concentración de especies difundiendo en el plano,  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$  es la concentración gradiente normal al plano. Entonces  $D$  es la velocidad de flujo por unidad de área en el gradiente de concentración unitaria del plano que generalmente se encuentra en tablas.

El gradiente de concentración  $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$  determina si ocurre o no difusión; si es igual a 0, representa que no hay difusión, pero si da un valor positivo indica que existe flujo de átomos a través del plano.

Para medir el coeficiente de difusión, la Ecuación 2.8 requiere un gradiente de concentración fija. En condiciones experimentales para un sólido se dificulta establecerlo, por lo tanto, es más conveniente medir el cambio en la concentración con el tiempo; como lo establece la segunda ley de Fick en la Ecuación 2.9:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

si  $D$  se toma como independiente de la concentración, se tiene la Ecuación 2.10:

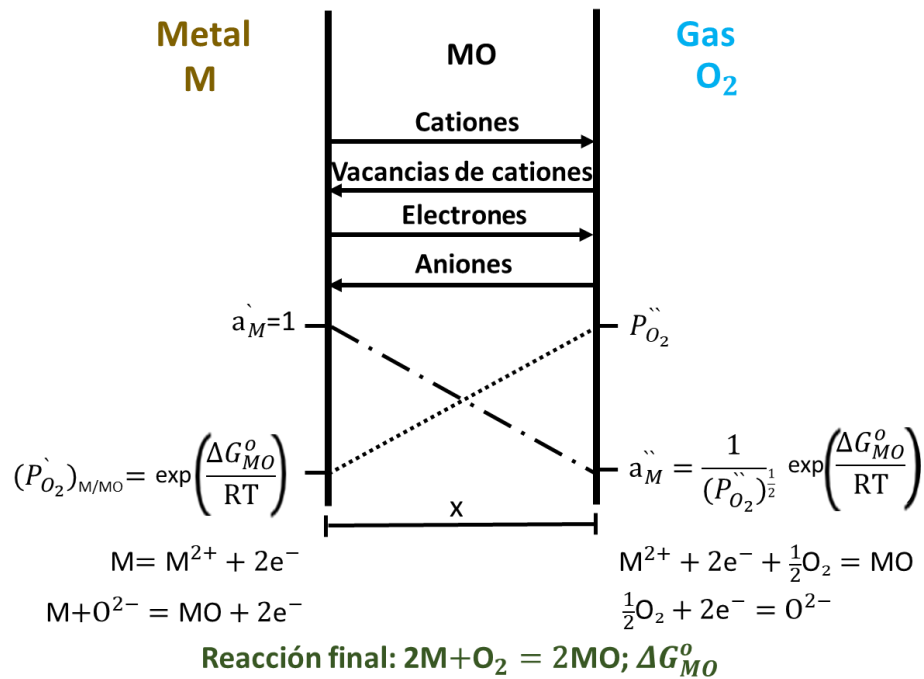
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Es precisamente esta segunda ley la que se relaciona con la difusión en el crecimiento de los óxidos.

### 2.1.3 Modelo cinético de Wagner

El modelo cinético de Wagner se aplica a escalas compactas de reacción de productos, el diagrama se muestra en la Figura 2.5. Y parte de los siguiente:

- a) Esto asume que la escala de óxido es libre de defectos físicos (poros, grietas, etc.) y es perfectamente adherente al sustrato de metal.
- b) La difusión iónica y electrónica de las especies a través de la capa de óxido es el mecanismo que controla el crecimiento del óxido.
- c) El equilibrio está establecido en la interfaz metal/óxido y en la de metal/gas, por lo cual, la reacción que ocurre en estas interfaces son las mismas.
- d) La solubilidad del oxígeno puede despreciarse.



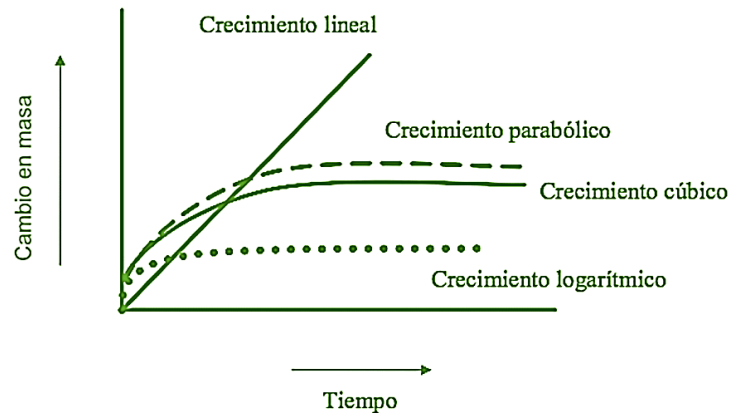
**Figura 2.5** Diagrama del modelo cinético de Wagner para la formación de óxido [1].

### 2.1.4 Leyes que gobiernan el crecimiento de los óxidos

Tanto la termodinámica como los fenómenos físicos en los óxidos, estudiados en los apartados anteriores ayudan a una mejor comprensión del comportamiento de oxidación en los metales; ahora bien, es necesario identificar la rapidez con la que los óxidos crecen; para ello se hace uso de las leyes que gobiernan el crecimiento de los óxidos.

Cada metal o aleación presenta diferentes comportamientos ante determinadas condiciones de oxidación; la presión, temperatura, ambiente y tiempo, entre otros, son algunos de los factores que la facilitan, ellos producen cambios en las muestras metálicas durante la experimentación, que generalmente se miden como cambio de espesor o cambio de masa. Estos datos facilitan la obtención de gráficas que identifican su crecimiento.

Las reacciones de oxidación más simples obedecen a modelos logarítmicos, parabólicos o lineales que se representan en la Figura 2.6, que representan casos limitantes e ideales.



**Figura 2.6** Gráficas que representan las leyes cinéticas de oxidación [1].

#### 2.1.4.1 Ley logarítmica

Desarrollan la formación de capas delgadas de óxidos, normalmente es asociada con sistemas donde la temperatura es menos a 400 °C; se considera que los metales presentan este tipo de comportamiento a temperatura ambiente, por las interacciones del metal con el oxígeno. Existen dos formas de crecimiento logarítmico expresadas matemáticamente mediante las Ecuaciones 2.11 y 2.12.

$$\text{Ley logarítmico directo:} \quad x = K \log t + A \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

$$\text{Ley logarítmico inverso:} \quad \frac{1}{x} = B + K' \log t \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

donde:  $x$  representa el espesor de la capa o el cambio en masa,  $t$  es el tiempo,  $K$  y  $K'$  son los coeficientes de velocidad para el proceso logarítmico directo o inverso logarítmico,  $A$  y  $B$  son las constantes de integración.

#### 2.1.4.2 Ley lineal

Este tipo de comportamiento demuestra que la velocidad de reacción es directamente proporcional al tiempo. Por lo cual, a mayor incremento del tiempo, también será mayor el incremento en el cambio en masa o espesor de la capa; como se muestra en la Ecuación 2.13. y es independiente de la cantidad de gas o metal previamente consumido en la reacción.

$$x = K_1 t + C \quad (\text{Ecuación 2.13})$$



donde:  $x$  representa el espesor de la capa o el cambio en masa,  $t$  es el tiempo y  $K$  es el coeficiente de velocidad de la reacción. Las capas que se forman presentando este comportamiento se asocian a capas no protectoras y que son propensas a generar grietas, desprendimientos y/o presentar volatilización.

#### **2.1.4.3 Ley parabólica**

Las capas de óxido formadas que presentan un comportamiento parabólico se caracterizan por ser protectoras, y es característico en materiales expuestos a altas temperaturas y tiempos prolongados [5,6]. El término protector utilizado para este tipo de capas se debe a que el crecimiento del óxido va en forma decreciente respecto al aumento del tiempo; su expresión matemática va de acuerdo con muchas de las variables termodinámicas.

$$x^2 = 2K_p t + C \quad (\text{Ecuación 2.14})$$

donde:  $x$  es el espesor de la capa o cambio de masa,  $K_p$  es el coeficiente de crecimiento parabólico con unidades dependientes de  $x$ , y  $t$  es el tiempo. El crecimiento de la capa se lleva a cabo por la difusión de iones a través de la capa de óxido.

#### **2.1.4 Mecanismo de oxidación**

Aunque cada caso de oxidación en las aleaciones es único, la Figura 2.7 representa de forma esquemática los pasos que en general sigue la oxidación, desde la formación hasta el crecimiento de las capas de óxido en alta temperatura.

- El proceso comienza con la adsorción del gas sobre el metal expuesto a alta temperatura, esta produce una disminución de la energía libre de la superficie; al adsorberse en la superficie, el gas molecular o los átomos normalmente pierden cierto grado de libertad y, por lo tanto, la adsorción también normalmente produce una disminución de la entropía. Una disminución simultánea tanto en la energía libre como en la entropía también implica una entalpía de disminución, y por lo tanto la adsorción es normalmente un proceso exotérmico.
- Los óxidos nuclean en los sitios favorables, como los límites de grano, maclas o dislocaciones; y generalmente lo hacen de forma paralela hasta cubrir toda la superficie.

- Mediante el proceso de difusión de electrones desde la interfaz metal/óxido, hasta la interfaz óxido/gas, se crean aniones de oxígeno, que a su vez difunden a través de la capa para encontrarse con los cationes metálicos, por lo cual se forman nuevas moléculas de óxidos, estas hacen que la capa crezca o que se formen nuevas.
- El proceso anterior, también describe la oxidación interna, porque el oxígeno al difundir reaccionará con el elemento menos noble para formar un óxido dentro de la aleación; para esto se requiere que la ruta de difusión del oxígeno sea apreciablemente más rápida que la del elemento de aleación.
- La capa de óxido formada genera una barrera protectora para el sustrato de metal, pero su crecimiento se generan esfuerzos, estos pueden crear grietas o cavidades que a su vez son rutas que facilitan la difusión del oxígeno y por lo tanto el mecanismo puede ser alterado.

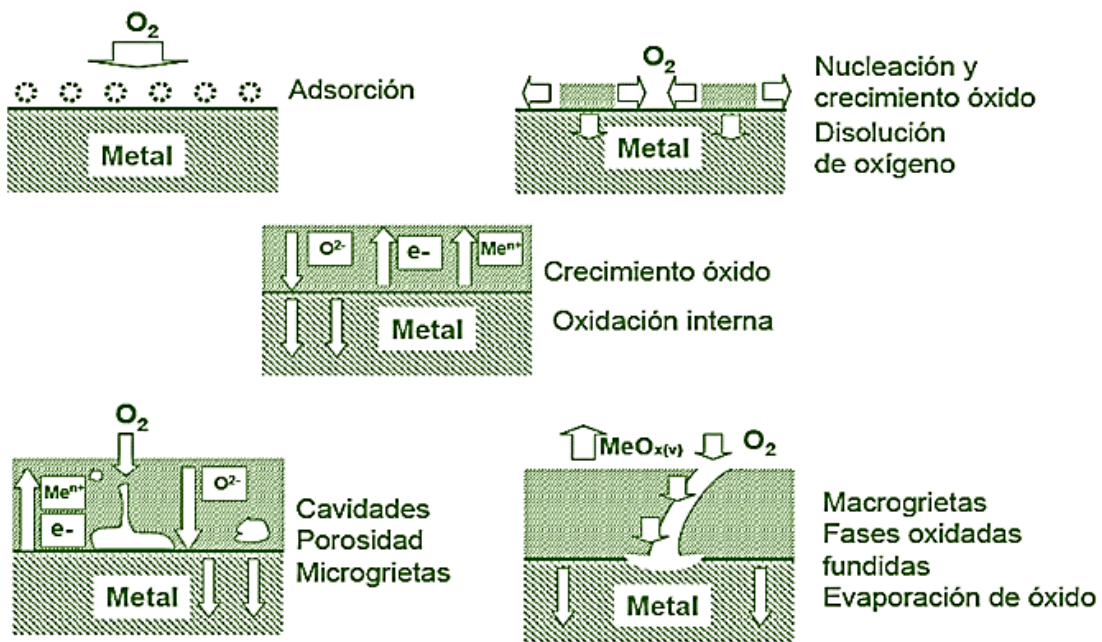


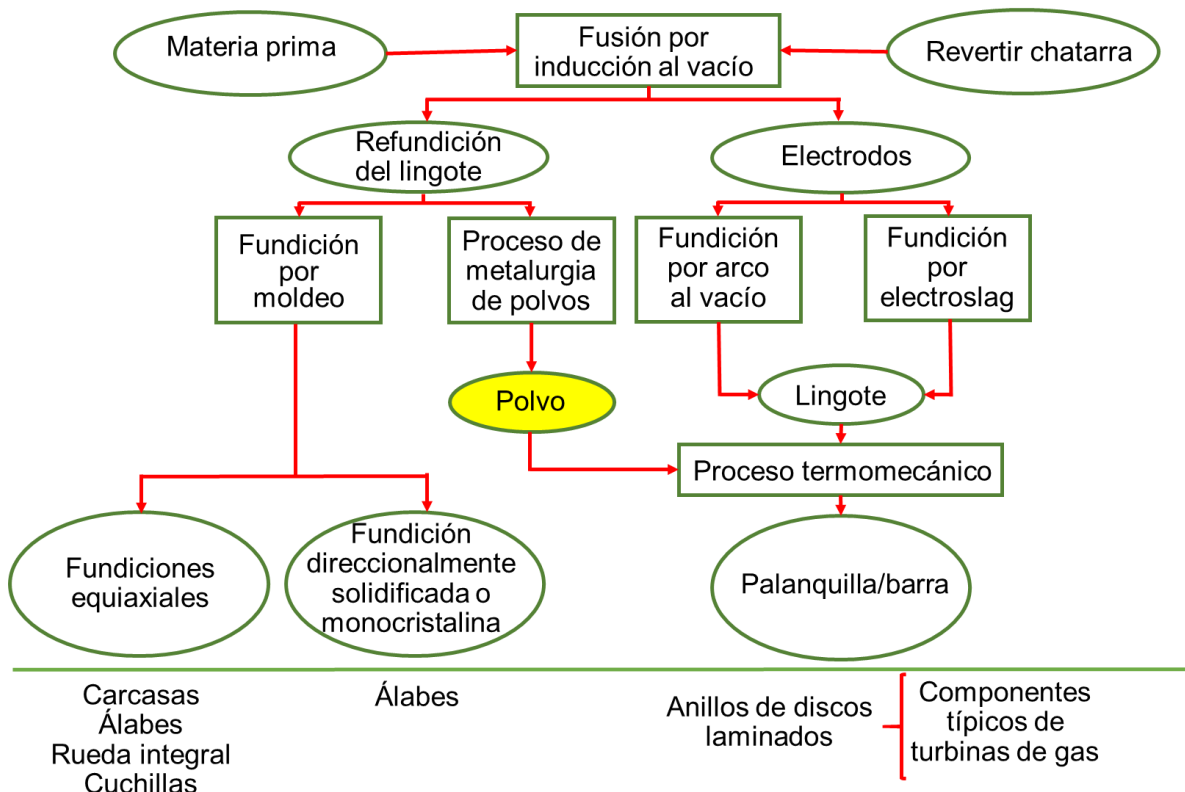
Figura 2.7 Mecanismo para la formación y crecimiento de los óxidos [4].

## 2.2 PROCESOS DE MANUFACTURA

Los procesos de manufactura para las superaleaciones parten de lingotes que posteriormente se utilizan para una de las tres rutas principales de procesamiento. Estos son:

- fundición y posterior refundición.
- fundición seguida de procesamiento forjado.
- fundición para formar polvo de superaleación que posteriormente se consolida y se somete a operaciones de procesamiento forjado.

Fundición y forja son los métodos que generalmente son utilizados para la fabricación de componentes en la industria aeroespacial, la Figura 2.8 muestra el diagrama de flujo del proceso [23]; sin embargo, con el avance tecnológico y el desarrollo de nuevas técnicas surge la manufactura aditiva como un método prometedor en la fabricación y reparación de partes.



**Figura 2.8** Diagrama de flujo del proceso que ilustra las rutas de fabricación de productos y componentes de superaleación [23].

### **2.2.1 Aleaciones trabajadas**

Se fabrican típicamente mediante la fundición de lingotes para formar lingotes secundarios para el posterior procesamiento de deformación. Es necesario un proceso de fusión secundario para las aleaciones trabajadas porque las propiedades estructurales a alta temperatura de las superaleaciones a base de níquel son muy sensibles a las variaciones microestructurales, las heterogeneidades químicas y las inclusiones [23].

### **2.2.2 Aleaciones fundidas**

Las composiciones de las aleaciones trabajadas están restringidas por los requisitos de trabajabilidad en caliente, y esto ha llevado al desarrollo de aleaciones fundidas. La principal ventaja de las aleaciones coladas es que sus composiciones se pueden adaptar para una buena resistencia a altas temperaturas, ya que no existe un requisito de forjabilidad. Además, los componentes de fundición son intrínsecamente más fuertes que las forjas a altas temperaturas, debido a su tamaño de grano grueso.

Después de la solidificación inicial, los moldes se someten a una serie de ciclos de tratamiento térmico que sirven para reducir la segregación, establecer una o más poblaciones de tamaño de precipitados  $\gamma'$ , modificar la estructura de las fases límite del grano (particularmente los carburos) y/o ayudar en la aplicación de recubrimientos [23].

### **2.2.3 Manufactura Aditiva**

Las industrias utilizaban el término “tecnología de Prototipado Rápido “*RP*”, el cual consistía en crear algo rápidamente y que el resultado fuese un prototipo o modelo base del que se derivarán otros modelos y, finalmente, el producto final. Se consideró que este término era inadecuado y no describía de manera efectiva las aplicaciones más recientes de la tecnología; por lo tanto, los estándares de consenso ASTM recientemente adoptados ahora usan el término Fabricación Aditiva. El proceso “*AM*” ofrece varias ventajas en comparación con las técnicas de fabricación convencionales, como la reducción del tiempo de producción, alta flexibilidad, alta eficiencia del consumo de material y la posibilidad más importante de fabricar componentes complejos altamente complejos con precisión dimensional [8].

### 2.2.3.1 Concepto

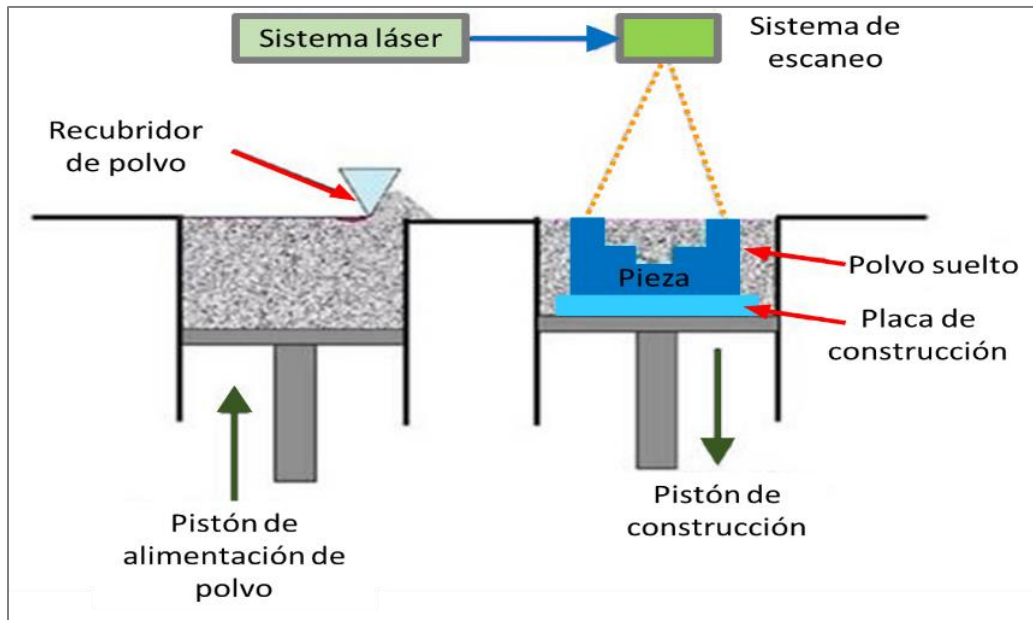
Manufactura aditiva “AM” es un proceso de unión de materiales para hacer objetos a partir de datos de modelos 3D, generalmente capa tras capa, según lo expuesto en las metodologías de fabricación sustractiva [9].

Otros procesos de fabricación requieren un análisis cuidadoso y detallado de la geometría de la pieza para determinar cosas como el orden en el que se pueden fabricar diferentes características, qué herramientas y procesos se deben usar y qué accesorios adicionales se pueden requerir para completar la pieza. Por el contrario, “AM” solo necesita algunos detalles dimensionales básicos, una pequeña comprensión de cómo funciona la máquina “AM” y los materiales que se utilizan. Manufactura Aditiva cuando se usa junto con otras tecnologías para formar cadenas de procesos, puede usarse para acortar significativamente los tiempos y costos de desarrollo de productos. [10].

### 2.2.3.2 Técnicas

Algunas de las técnicas empleadas son: Fusión selectiva por láser “SLM”, Deposición directa de metal “DMD”, Fusión por haz de electrones “EBM”, Deposición de metal con láser “LMD”, Conformación de red diseñada por láser *LENS* y *Sinterización Directa de Metal con Láser “DMLS”* [11], cada una con sus siglas en inglés respectivamente; en este apartado se describe únicamente la técnica DMLS.

**Sinterización Directa de metal con Láser “DMLS”** (Figura 2.9): es un proceso de fusión de cama de polvo utilizado para fabricar piezas metálicas directamente a partir de polvos metálicos sin partes intermedias; el término denota sistemas de sinterización láser basados en metal de EOS GmbH-“*Electro Optical Systems*” [9]. A detalle este proceso consiste en una cama de polvo metálico de capa fina (micrómetros) de partículas metálicas que se extienden sobre una mesa de procesamiento. Un láser o un haz de electrones derrite el polvo metálico en ciertas áreas de la cama de polvo. Estas áreas luego se solidifican para convertirse en una sección de la construcción final. Luego se agrega una capa de polvo adicional y se repite el proceso. Al final del proceso de construcción, el polvo sin fundir se retira para revelar la pieza de trabajo creada [12].

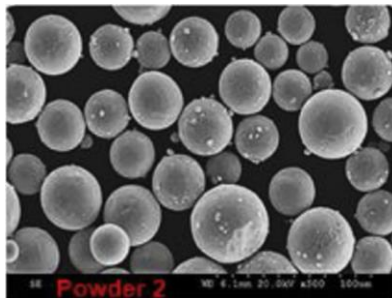


**Figura 2.9** Esquema del proceso para construcción de componentes “DMLS”.

### 2.2.3.3 Polvos metálicos

Se recomienda una morfología esférica ya que manifiestan una mejor capacidad de flujo, mientras que la presencia de una mayor cantidad de partículas finas afecta negativamente este comportamiento; además las muestras impresas con polvos esféricos han resultado en muestras más densas.

Las partículas presentes con diámetros menores de  $10\ \mu\text{m}$  puede tener un efecto negativo en la usabilidad del polvo en un proceso de “SLM” con un polvo que se vuelve completamente inutilizable debido a las fuerzas cohesivas abrumadoras; una vez que se logra un nivel adecuado de fluidez del polvo, el enfoque debe estar en optimizar los parámetros de procesamiento para evitar defectos de construcción y porosidad [13,14]. La Figura 2.10 muestra la morfología de polvos de la aleación Ti-6Al-4V con un estándar de tamaño de partícula 20–53  $\mu\text{m}$  [13].



**Figura 2.10** Morfología esférica de polvos metálicos de Ti-6Al-4V [13].

### 2.2.3.4 Parámetros

Los parámetros que influyen en el proceso de construcción son variados, a continuación, se describen los más influyentes: espesor de la capa (mm), velocidad de escaneo (mm/min), potencia del láser (W), distancia entre líneas de escaneo del patrón (mm), y diámetro del punto del láser (mm) [15, 16, 17], como se muestra en la Figura 2.11.

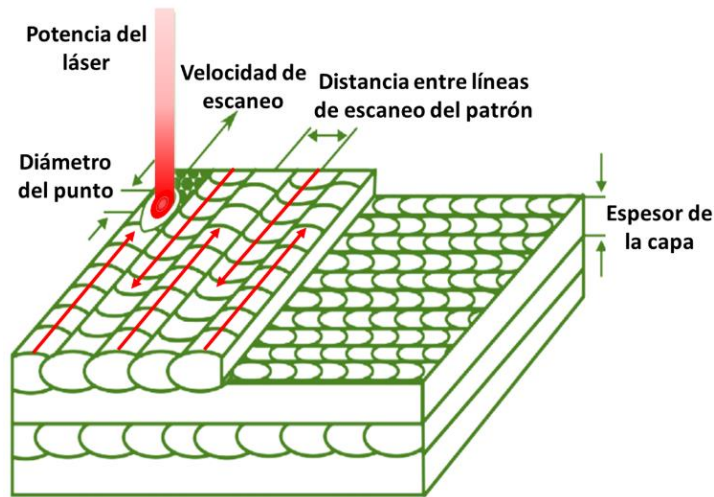


Figura 2.11 Parámetros del proceso de construcción SLM.

#### 2.2.3.4.1 Espesor de la capa (mm)

El grosor de la capa “*Thickness Layer TL*” determina significativamente la aproximación de la geometría a la pieza real y tiene un impacto en el tiempo de fabricación, así como, en las cualidades de superficie realizables. En comparación con los espesores de capa altos, los espesores bajos facilitan una resolución de geometría más alta, pero conducen a un aumento del tiempo de fabricación al aumentar las capas generales que se construirán. Los espesores de capa típicos varían entre 20 y 60  $\mu\text{m}$  y dependen de la distribución del tamaño de grano del polvo específico del material.

#### 2.2.3.4.2 Velocidad de escaneo (mm/min)

La fusión del polvo se correlaciona con la cantidad de energía específica del material depositada en la zona de fusión, que se describe por la energía por longitud  $E_L$  o densidad de

energía.

$$E_L = \frac{P_L}{v_s} \quad (\text{Ecuación 2.15})$$



Los parámetros ajustables son la potencia del láser  $P_L$  y la velocidad de exploración  $v_s$ . Dado que  $E_L$  depende de la temperatura de fusión, la capacidad de absorción y la conductividad térmica de los materiales, la potencia del láser y la velocidad de escaneo pueden ajustarse para una mejor fusión posible del material.

#### 2.2.3.4.3 Potencia del láser (W)

Se requiere aplicar una alta potencia de rayo láser para obtener una densidad de parte alta y, por lo tanto, propiedades de parte óptimas. Sin embargo, la potencia máxima aplicable específica del material a un tamaño de punto constante y velocidad de exploración está limitada por la evaporación del material. Esto conduce a salpicaduras de partículas de polvo, densidad reducida y aumento de la rugosidad de la superficie debido a partículas de polvo adheridas a las superficies de la pieza.

#### 2.2.3.4.4 Distancia entre líneas de escaneo del patrón (mm)

En la Figura 2.12 se muestran los patrones de escaneo; la estrategia estándar llena el área interna completa de un corte por línea escaneando el foco del láser en dirección X o Y, comenzando en una esquina. La estrategia de franjas divide el área a exponer en franjas, comenzando también en una esquina. La estrategia de ajedrez divide las áreas a exponer en cuadrados individuales.

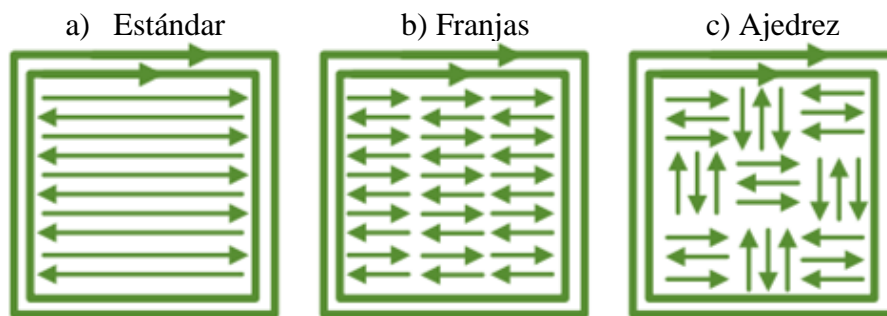


Figura 2.12 Patrones de escaneo.

La distancia entre las líneas de escaneo adyacentes del patrón es crucial para una conexión óptima de cada línea individual y una capa de pieza totalmente expuesta. Es esencial un ajuste correcto de esta distancia: tanto, una distancia demasiado grande como demasiado pequeña con respecto al tamaño del punto del láser conducen a una degradación de la parte final. Una distancia igual o mayor que el tamaño del punto del láser da como resultado una superposición insuficiente de líneas adyacentes.

Una distancia demasiado estrecha extrae el polvo de las áreas adyacentes no fundidas al depósito de fusión; en consecuencia, la siguiente pista de exploración sufre de muy poco polvo sin fundir, lo que a su vez reducirá la densidad de la parte.

Los factores anteriores definen las propiedades y características de la pieza final, dentro de ellas están, la densidad, resistencia, dureza, microestructura, esfuerzos residuales, grado de precisión y características superficiales. Las propiedades del material logradas por “AM”, especialmente su resistencia, son comparables o cercanos a los procesos de fabricación convencionales [18]. Aunque también estudios previos demuestran que el comportamiento mecánico de las piezas construidas por “AM” presenta alta anisotropía [14, 19].

#### **2.2.3.5 Aplicaciones significativas de “AM” en la industria aeronáutica**

Su aplicación en la industria aeroespacial es la fabricación de prototipos, fabricación de componentes, reducción del peso de la aeronave y de los componentes del motor, y la fabricación de componentes satelitales, entre otros. Algunos de los principales beneficios son la producción de piezas de trabajo más complejas y a bajo costo, aumento en el ciclo de vida de un componente, mejor calidad y ajuste de los componentes [34].

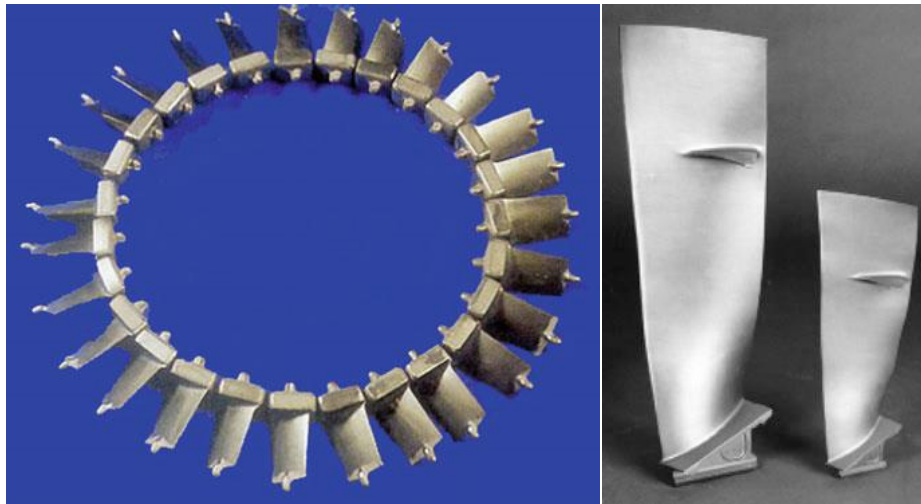
Las aplicaciones reales identificadas en la literatura son tan variadas como los componentes del motor, tales como *reparación de álabes de turbina* (Figura 2.13) con canales de refrigeración internos, inyectores de combustible, compresores y sistemas de tuberías integrados [20].

Algunas ventajas del procedimiento de consolidación láser para la reparación de cuchillas desgastadas, en comparación con el proceso de soldadura convencional [21], son las siguientes:

- Elección del material de reparación; la soldadura convencional está limitada a ciertos materiales soldables.
- No se requiere mecanizado posterior de la forma; el proceso de soldadura convencional requiere un mecanizado costoso y un acabado manual.
- Microestructura metalúrgica sana; los procedimientos de soldadura pueden dejar porosidad y agrietarse si no se controlan adecuadamente.

- Zona mínima afectada por el calor, en comparación con la soldadura, que generalmente causa una gran zona afectada por el calor que deteriora las propiedades del material de la cuchilla adyacente a la soldadura.
- La automatización completa es posible, dando un proceso económico con una calidad mejorada.

Estas ventajas del procedimiento de la patente de Islam [21] son muy comparables al de las técnicas que en la actualidad se desarrollan en manufactura aditiva, que además es un método prometedor para sustituir la manufactura convencional [17], en la reparación de álabes de turbina.



**Figura 2.13** Alabes de compresor a alta presión [22].

## 2.3 INCONEL 625

### 2.3.1 Historia.

El siglo XX fue un período explosivo para el crecimiento del níquel. Fue durante el período posterior a la Primera Guerra Mundial que N.B. Pilling, E. Merica y P.D. Merica fueron pioneros en explorar el efecto de endurecimiento del aluminio y el titanio en las aleaciones de níquel. Esta investigación condujo al desarrollo final del metal aluminio-Monel, que luego se conoció como K Monel y, finalmente, como la aleación Monel K-500. La optimización de la reacción al envejecimiento fue perseguida simultáneamente por W.A. Mudge en las nuevas obras de Inco (International Nickel Company) en Huntington, Virginia Occidental, que se abrieron en 1922.

Con la llegada del motor de turbina de gas durante los años de la Segunda Guerra Mundial surgió la necesidad de aleaciones más fuertes y duraderas capaces de servicio a altas temperaturas.

Durante años se desarrollaron aleaciones base níquel, con ello se obtuvieron resultados de métodos mejorados de trabajo en caliente y cuidado en la selección de las adiciones óptimas de aluminio, titanio y otros componentes, principalmente cobalto y molibdeno. Fue Herbert Eiselstein, quien desarrolló una larga serie de aleaciones forjadas, que incluyen la aleación *Inconel 625* (1964), la aleación *Inconel 718* (1962), la aleación *Inconel 601* (1971), aleación *Inconel 706* (1972) y aleación *Inconel 617* (1975). Todos son pilares de la industria productora de aleaciones de níquel en la actualidad.

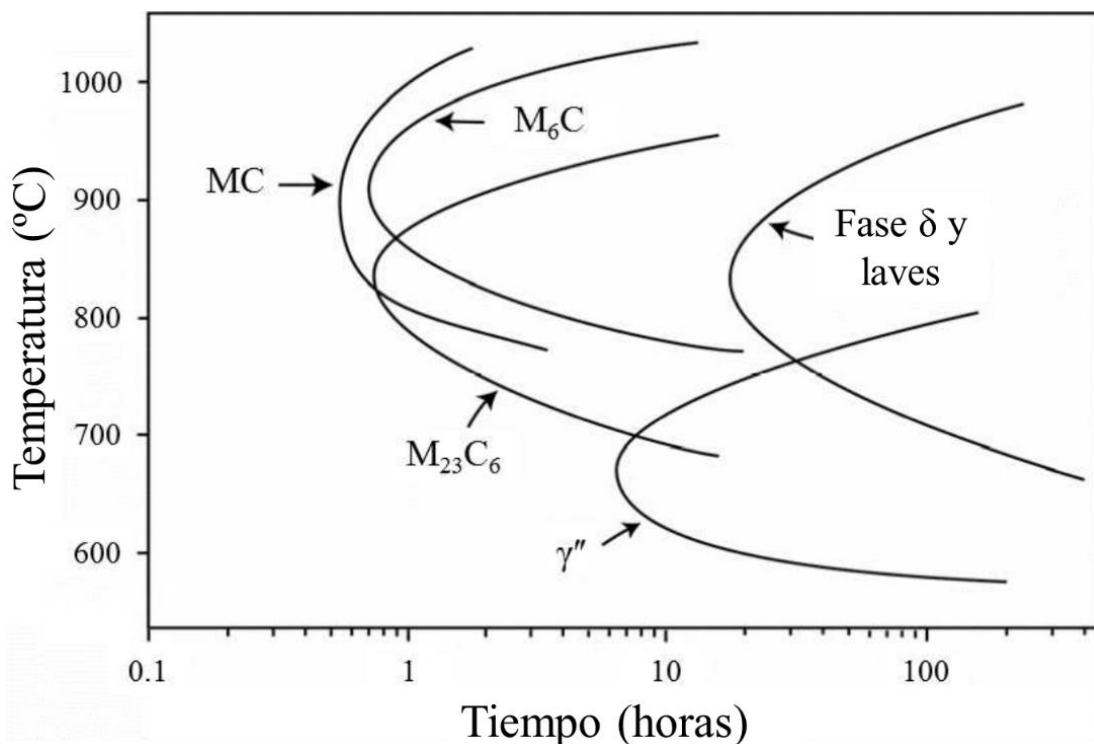
La relación Pilling-Bedworth, desarrollada en 1923, fue uno de los primeros descubrimientos de investigación que ayudó al avance de las aleaciones de níquel en aplicaciones resistentes a la oxidación a altas temperaturas. Fue esta investigación la que indicó que, si la proporción del volumen molar del metal con respecto al volumen molar de óxido que se formó en él era cercana a 1, el óxido no se astillaba mientras que grandes desviaciones de 1 conducían a la espalación. H. Eiselstein se acredita con mostrar una cinética lenta por efectos de endurecimiento de la precipitación de gamma doble prima en la década de 1960. La lenta formación de envejecimiento de  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb condujo a una serie de nuevas aleaciones, dentro de ellas *Inconel 718* [24], y la que se considera su modificación *Inconel 625*. Por objeto del presente estudio se describirá únicamente *INCONEL 625®*.

### **2.3.2 Descripción**

*Inconel 625®* (IN625) es una superaleación a base de níquel, reforzada principalmente por las adiciones de carbono, cromo, molibdeno y niobio. Se usa ampliamente para fabricar piezas críticas en las industrias aeroespacial, marina, química y petroquímica. Una propiedad específica necesaria en muchas de estas aplicaciones industriales es la estabilidad mecánica a alta temperatura, incluida la resistencia y la ductilidad, que se encuentra en las superaleaciones. IN625 ha ganado un amplio uso industrial en estos campos; se ha descubierto que esta aleación proporciona alta resistencia y buena ductilidad a temperaturas superiores a 1000 °C, además del beneficio adicional de la resistencia a la oxidación en entornos agresivos [25, 26].

### 2.3.3 Fases

Esta aleación está compuesta por una matriz rica en Ni-Cr-Mo, y como se mencionó anteriormente, sus excelentes propiedades se atribuyen principalmente a la adición de Mo y Nb en solución sólida. Los cambios de fase que ocurren en la aleación dependen del tiempo y temperatura; si se parte de un material en condición de recocido, todas las fases, excepto los carburos primarios, se encuentran en solución sólida. La Figura 2.14 muestra el diagrama aproximado de tiempo-temperatura-transformación para fases que se forman a altas temperaturas en aleaciones base níquel.



**Figura 2.14** Diagrama tiempo-temperatura-transformación para INCONEL 625® [28].

#### 2.3.3.1 Matriz Gamma -γ

Una estructura cristalina cúbica centrada en las caras *FCC*, Figura 2.15, constituye la fase de matriz para las superaleaciones base Ni, es deseable cuantificar su estabilidad con respecto a otras posibles estructuras cristalinas. Esto es importante ya que cualquier transformación de fase, ya sea durante el ciclo térmico o durante períodos prolongados de operación, determinará las propiedades a altas temperaturas [23]. Posee en solución sólida concentraciones significativas principalmente de elementos como el Cr, Mo y Nb.

### 2.3.3.2 Gamma primera - $\gamma'$ ( $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ )

Confiere fuerza a las superaleaciones, muestra una estructura cristalina cúbica centrada en las caras *FCC*, Figura 2.15. Se forma como una fase precipitada, coherente con la matriz  $\gamma$ , el aluminio y el titanio son los principales elementos de aleación en  $\gamma'$ .

Los precipitados  $\gamma'$  pequeños poseen morfología de esferas, debido al predominio de minimizar la energía de la superficie. Para precipitados coherentes más grandes, se vuelve más importante minimizar la energía interfacial, y esto da como resultado la formación de cubos  $\gamma'$ , permitiendo así que los planos cristalográficos de la matriz cúbica y el precipitado permanezcan continuos. Así, a medida que aumenta la fracción de volumen  $\gamma'$ , la morfología cambia de esferas a cubos o placas. Sin embargo, la coherencia se puede perder por el exceso, y esto se evidencia por el engrosamiento direccional (cambio en la relación de aspecto) y el redondeo de los bordes del cubo [23, 27].

### 2.3.3.3 Gamma segunda- $\gamma''$ ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ )

En superaleaciones ricas en Nb, el precipitado de fortalecimiento primario no es  $\gamma'$  sino el compuesto  $\gamma''$  ordenado tetragonal centrado en el cuerpo "BCT", Figura 2.15. Muestra una morfología en forma de disco, con un grosor a menudo tan pequeño como 10 nm y un diámetro de aproximadamente 50 nm. Se suele encontrar que las partículas son coherentes con la matriz, con especies de coherencia equivalentes a varios por ciento. Las aleaciones que se fortalecen con  $\gamma''$  son susceptibles a la formación de una fase  $\delta$  [23, 27].

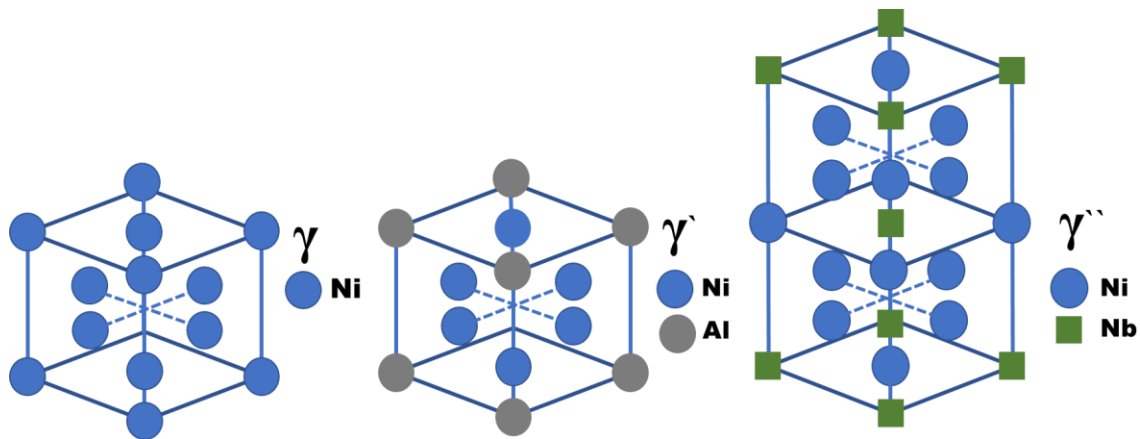


Figura 2.15 Estructuras cristalina de fases principales.

#### 2.3.3.4 Delta - $\delta$ (Ni<sub>3</sub>Nb)

Es invariablemente incoherente con  $\gamma$  ya que posee una estructura ortorrómbica, por lo tanto, no confiere resistencia incluso cuando está presente en cantidades significativas. Se forma en el rango de temperatura de 650 a 980 °C, pero las características de su formación dependen en gran medida de la temperatura. Por debajo de 700 °C, la nucleación de  $\delta$  se observa en los límites de grano  $\gamma$  y el crecimiento se produce a expensas de  $\gamma''$ . En el rango de 700 a 885 °C, la formación de  $\delta$  se acompaña de un engrosamiento rápido de  $\gamma''$ ; más allá de la temperatura de solvus de 885 °C  $\gamma''$  ya no es estable. A temperaturas entre 840 y 950 °C, las placas de  $\delta$  se forman rápidamente en menos de 24 h. La temperatura  $\delta$  solvus es  $\sim 1000$  °C. La distribución de fase  $\delta$  resultante se puede utilizar para controlar y refinar el tamaño de grano y ayuda a optimizar las propiedades mecánicas de las aleaciones base níquel. Sin embargo, la formación de grandes cantidades de  $\delta$  durante el servicio conduce a una degradación severa de las propiedades y debe evitarse [23, 27].

#### 2.3.3.5 Carburos

El carbono, a menudo presente en concentraciones de hasta 0.2% en peso, se combina con elementos reactivos como el Ti, Cr, Nb, entre otros, para formar carburos MC. Durante el procesamiento o servicio, estos pueden descomponerse en otras especies, como  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$ , que prefieren residir en los límites de los granos  $\gamma$ , y que son ricos en cromo y molibdeno [23, 27].

#### 2.3.3.6 Fases TCP ( $\sigma$ , $\mu$ , Laves, etc.)

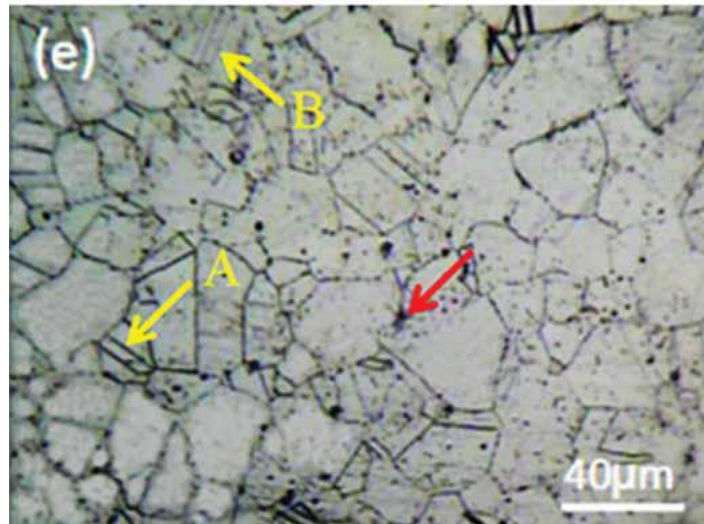
Son fases frágiles indeseables que pueden formarse durante el tratamiento térmico o el servicio. Los TCPs generalmente se forman como placas (que aparecen como agujas en micrografías 2-D). La estructura en forma de placa afecta negativamente la ductilidad y la resistencia a la ruptura por fluencia. Sigma parece ser el más perjudicial, mientras que se ha observado retención de resistencia en algunas aleaciones que contienen fases  $\mu$  y Lave. Los TCP son potencialmente dañinos por dos razones principales: secuestran elementos de refuerzo  $\gamma$  y  $\gamma'$  en una forma no útil, reduciendo así la resistencia a la fluencia general, y pueden actuar como iniciadores de grietas debido a su naturaleza frágil [23, 27].

### 2.3.4 Microestructuras por tipo de manufactura.

Tanto la microestructura como las propiedades mecánicas de las aleaciones dependen del tipo de manufactura, ya sea por rutas convencionales o por manufactura aditiva; ambos procesos son los utilizados en la fabricación y reparación de componentes.

#### 2.3.4.1 Microestructura manufactura convencional

La microestructura para INCONEL 625® obtenida por métodos convencionales es una microestructura típica de las aleaciones base Níquel, la cual está compuesta por granos equiaxiales y maclas como la mostrada en la Figura 2.16, las flechas amarillas muestran las maclas y la roja muestra uno de los carburos primarios MC típicos en condición de material recibido por ruta convencional. Es recomendable realizar tratamientos térmicos de homogenización o de envejecimiento para reducir los esfuerzos residuales.

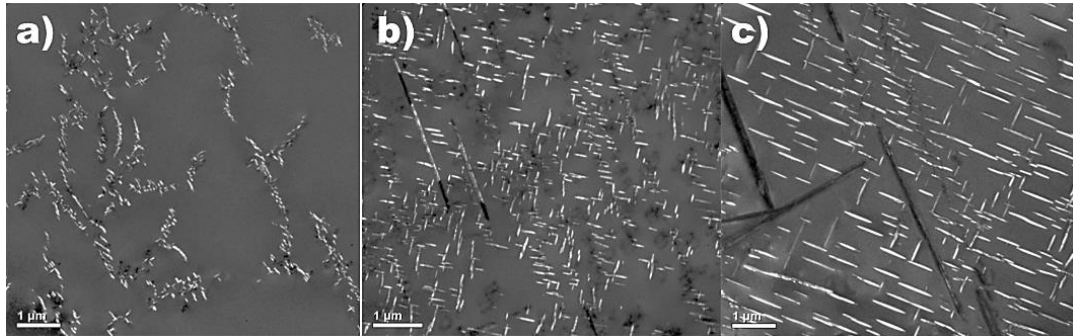


**Figura 2.16** INCONEL 625® microestructura típica para manufactura convencional [30].

Se ha reportado que a temperaturas aproximadas entre 600 a 700 °C y tiempos de 100 h precipita la fase  $\gamma''$  con crecimiento heterogéneo en dislocaciones y maclas; a 760 °C y tiempo de envejecimiento 240 h se encuentran  $\gamma'$  como  $\gamma''$ . Con el aumento de la temperatura arriba de 750 °C las fases consisten en  $\gamma''$  acompañada de  $\delta$ , esta última es la que se mantiene hasta temperaturas cercanas a las de solubilización con crecimiento preferencial en los límites de grano; para casi todas las temperaturas acompañadas de carburos de tipo MC y  $M_{23}C_6$ ; además se indica que con el incremento de la temperatura tienden a aumentar su tamaño o cambiar de morfología, dependiendo su estabilidad [29, 30, 31].

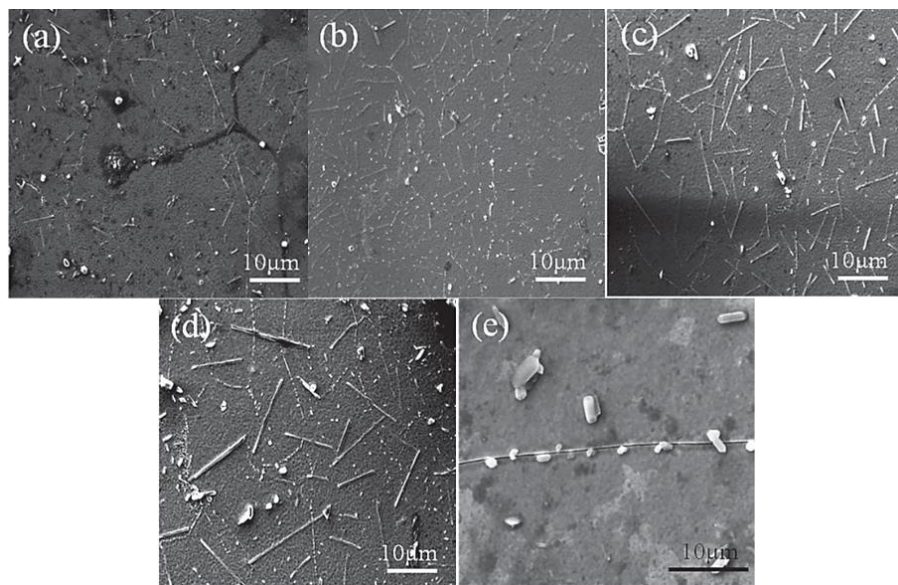


Las limitaciones en estos estudios ha sido que en la técnica de caracterización por DRX estas precipitaciones de  $\gamma'$  y  $\gamma''$  no pueden ser detectadas, lo que indica que debido a su tamaño o correspondiente valor de fracción no es alcanzable para ser detectado por el haz, por lo que se recurre a técnicas como SEM o en su debido caso TEM, como por ejemplo, la que se muestra en la Figura 2.17.



**Figura 2.17** TEM imágenes de IN625® Precipitados de  $\gamma''$  a 700 °C por a) 100 h, b) 1000 h and c) 3000 h [29].

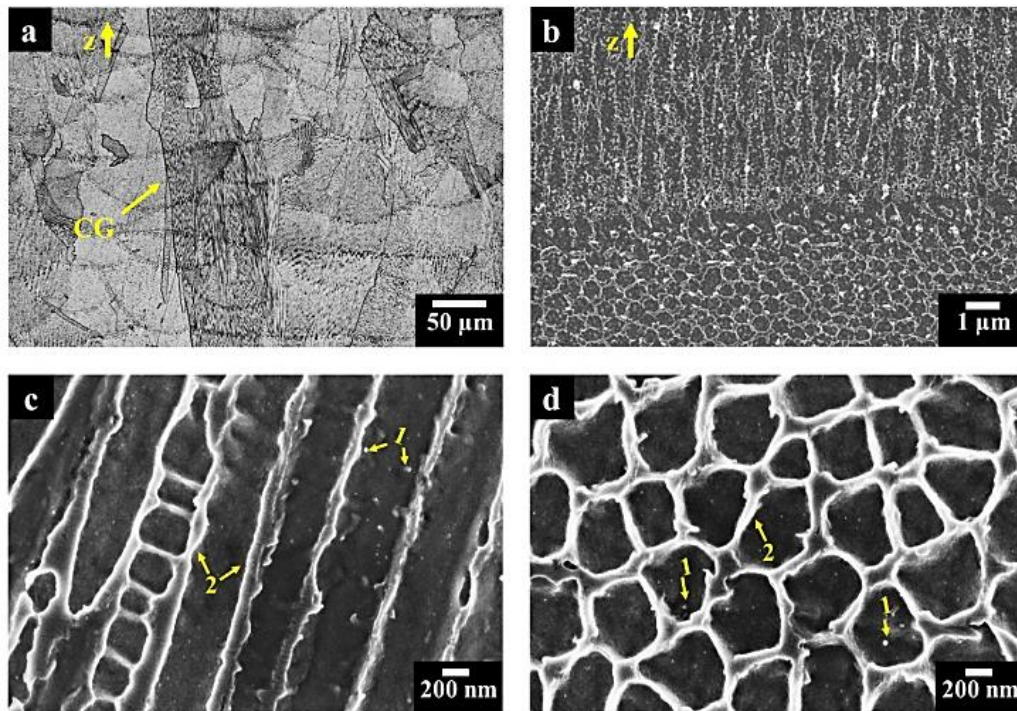
Lo anterior es evidencia que para manufactura convencional la precipitación de las fases fortalecedoras es preferencial a temperaturas menores a 750 °C y requiere de largos tiempos en los tratamientos térmicos, mientras que, para la precipitación de la fase  $\delta$  es la más evidente arriba de 750 °C. Las tensiones residuales mejoran la cinética de precipitación de la fase  $\delta$  en IN625 forjado [32]. La Figura 2.18 muestra el crecimiento y morfologías de la fase  $\delta$  para IN625.



**Figura 2.18** Imágenes SEM de la fase  $\delta$  que precipita durante los ensayos de tracción a alta temperatura a 750 °C después de tratamientos de solución sólida previa a diferentes temperaturas (a) 1050 °C, (b) 1090 °C, (c) 1130 °C, (d) 1170 °C, (e) sin tratamiento [30].

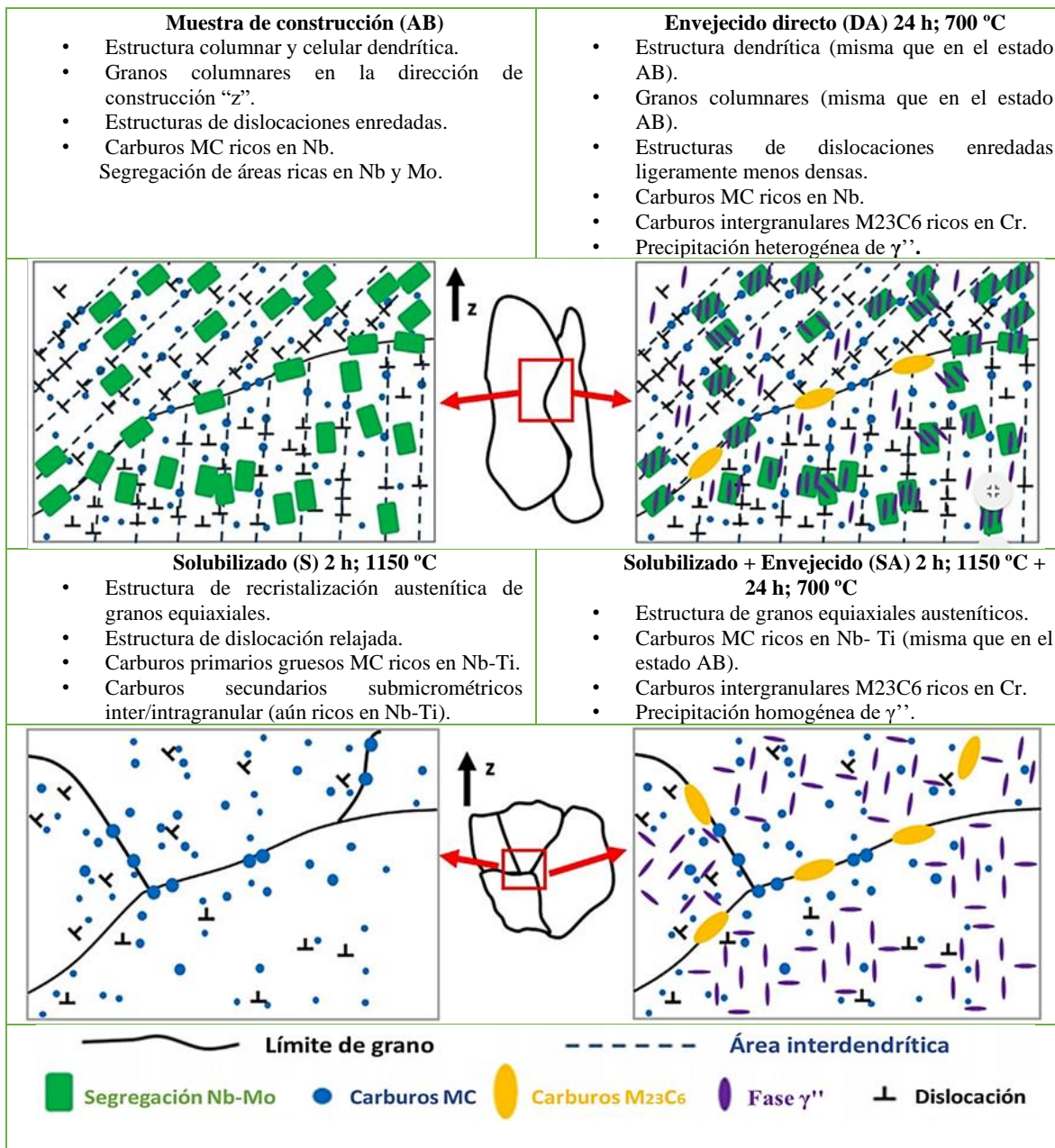
### 2.3.4.2 Microestructura manufactura aditiva

La microestructura que presenta IN625 en manufactura aditiva exhibe una solidificación con comportamiento columnar y celular dendrítico de granos columnares, en donde las regiones interdendríticas son enriquecidas con elementos de solución como el Nb y Mo [15, 32, 33], como la que muestra la Figura 2.19.



**Figura 2.19** a) Micrografía óptica que muestra granos columnares (CG) y piscinas de fusión para la muestra construida; b) imagen FESEM que exhibe dendritas primarias de columna y celulares para muestras construidas; c-d) imágenes FESEM: que muestran estructuras dendríticas[30].

El esquema de modificaciones por TT en el comportamiento microestructural fijado en los límites interdendríticos, para una de las técnicas AM se muestra en la Figura 2.20. Al igual que en manufactura convencional la precipitación de  $\gamma''$  es por bajo de 750 °C aprox. pero a tiempos más cortos, al ser metaestable, arriba de 850 °C transforma a la fase estable  $\delta$ ; al mismo tiempo se observa que la formación de carburos primarios MC están presentes desde la construcción inicial de las partes fabricadas, pero se requiere de técnicas como TEM para su análisis, debido a que sus tamaños se reportan nanométricos en el núcleo de las dendritas. Además, el envejecido directo es considerado para disminuir los esfuerzos residuales. Sin embargo, esta propuesta no muestra la precipitación de la fase característica  $\delta$ .

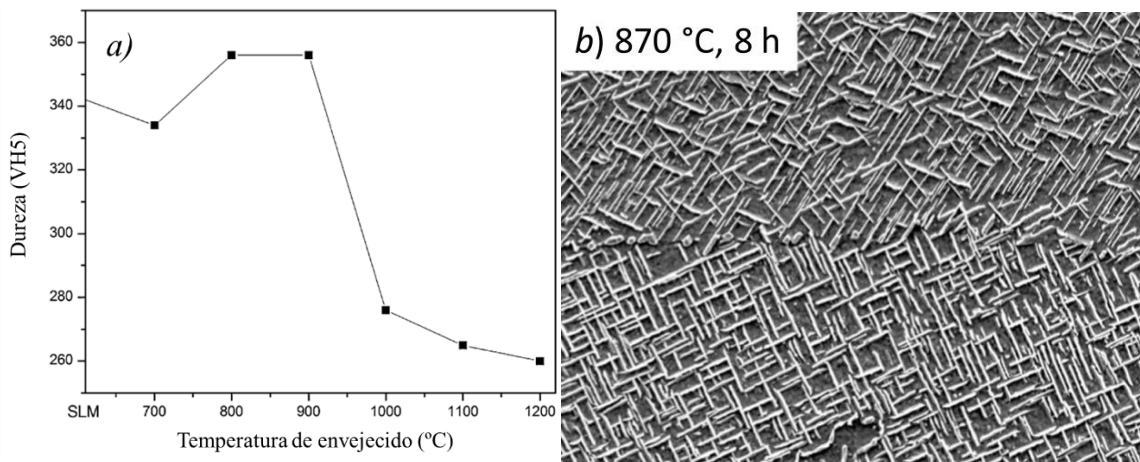


**Figura 2.20** Esquema de las principales modificaciones de microestructura que ocurren en muestras IN625 fabricadas por LPBF en diferentes etapas de tratamiento térmico [33].

La gráfica de la Figura 2.21 describe la dureza en función de la temperatura para muestras tratadas a 1h. La caída entre la muestra del estado *SLM* y la de 700 ° C, se atribuye a la liberación de esfuerzos residuales después del recocido. Las muestras a 800 y 900 ° C que muestran un notable aumento se asociaron a la precipitación de  $\delta$  (Ni<sub>3</sub>Nb) [15].



Se ha demostrado que la técnica *L-PBF AM* muestra mayor precipitación de  $\gamma''$  a temperaturas considerablemente más altas de lo esperado (870 °C donde  $\gamma''$  ya no es considerada estable) y se debe a las condiciones termodinámicas favorables en las regiones interdendríticas ricas en solutos de la microestructura de solidificación, lo que hace que la cinética de precipitación de  $\gamma''$  sea competitivo con los de  $\delta$ . Estas a su vez precipitan a lo largo de las regiones interdendríticas de la microestructura de solidificación con segregaciones ricas en Nb y Mo.



**Figura 2.21** a) Dureza de muestras envejecidas durante 1 hora a diferentes temperaturas [15], y b) morfología  $\delta$  [11].

Desde luego es conocido que las propiedades mecánicas dependen de la microestructura y de los cambios que se generen, por lo tanto, serán propias para cada tipo de manufactura, composición e historia térmica del material.

Sin embargo, una de las limitaciones de los procesos convencionales es controlar el rendimiento al fundir o forjar los materiales y por lo general se obtienen materiales que carecen de ductilidad y son difíciles de trabajarlos en mecanizados o posteriores procesos para su aplicación. Manufactura aditiva por la fundición de polvos prealeados capa por capa, de acuerdo con el modelo de diseño asistido por computadora “CAD”, crea directamente piezas metálicas casi completamente densas con geometrías complejas que muestra ventajas únicas en ahorro de material, control de procesos y rendimiento de piezas sin comprometer su ductilidad o propiedades mecánicas.

## Bibliografía

- [1] P. Kofstad, High temperature oxidation of metals, EE.UU., Jonh Wiley & Sons, Inc., 1966.
- [2] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*, EE. UU., Plenum Press, 1965.
- [3] C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic Materials Science and Engineering*, USA, Springer, 2007.
- [4] F. Pérez, *Oxidación a alta temperatura y bajo diferentes ambientes de una superaleación base níquel*, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2014.
- [5] G. M. Martínez-Cázares, R. D. Mercado-Solís, R. Colás, N. F. Garza-Montes-de-Oca, *High temperature oxidation of silicon and copper–silicon containing steels*, Ironmaking & Steelmaking, 2013.
- [6] N. F. Garza-Montes-de-Oca, J. H. Ramírez-Ramírez, I. Alvarez-Elcoro, W. M. Rainforth, R. Colás, *Oxide Structures Formed During the High Temperature Oxidation of Hot Mill Work Rolls*, Oxidation of Metals, Vol. 80, 2013.
- [7] I. A. Peralta-Mendoza, Caracterización eléctrica de microvarillas semiconductoras de ZnO para sensores de gas, CICESE, México, 2017.
- [8] Karia M. C., Popat M. A., Sangani K. B., *Selective laser Melting of Inconel super alloy- a review*, AIP Conference Proceedings, 2017.
- [9] ASTM F2792-12a, *Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*, USA, 2013.
- [10] I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, Springer, USA, 2010.
- [11] A. Zadi-Maad, A. Basuki, *The development of additive manufacturing technique for nickel-base alloys: A review*, AIP Conf. Proc, 2018.
- [12] M. Megahed, H-W. Mindt, N. N'Dri, H. Duan, O. Desmaison, *Metal additive-manufacturing process and residual stress modelling*, Springer, Integrating Materials and Manufacturing Innovation, pp. 2, 2016.
- [13] S. E. Brika, M. Letenneur, C. A. Dion, V. Brailovski, *Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti-6Al-4V alloy*, El Servier, Additive Manufacturing, Vol. 30, 2019.

- [14] C.r Pleass, S. Jothi, *Influence of powder characteristics and additive manufacturing process parameters on the microstructure and mechanical behaviour of Inconel 625 fabricated by Selective Laser Melting*, El Servier, Additive Manufacturing, Vol. 24, 2018.
- [15] S. Li, Q. Wei, Y. Shi, Z. Zhu, D. Zhang, *Microstructure characteristics of Inconel 625 superalloy manufactured by Selective laser melting*, El Servier, Journal of Materials Science and Technology, Vol 31, 2015.
- [16] C. Li, R. White, X.Y. Fang, M. Weaver, Y.B. Guo, *Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment*, El Servier, Materials Science & Engineering, A 705, 2017.
- [17] Y.L. Hu, X. Lin, S.Y. Zhang, Y.M. Jiang, X.F. Lu, H.O. Yang, W.D. Huang, *Effect of solution heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy fabricated by laser solid forming*, El Servier, Journal of Alloys and Compounds Vol. 767, 2018.
- [18] C. Emmelmann, J. Kranz, D. Herzog, E. Wycisk, *Laser Technology in Biomimetics, Chapter 6. Laser Additive Manufacturing of Metals*, Springer, 2013.
- [19] I. Taberero, A. Lamikiz, S. Martínez, E. Ukar, J. Figueras, *Evaluation of the mechanical properties of Inconel 718 components built by laser cladding*, El Servier, International Journal of Machine Tools & Manufacture, Vol. 51, 2011.
- [20] S. Singamneni, Y. LV, A. Hewitt, R. Chalk, W. Thomas, D. Jordison, *Additive Manufacturing for the Aircraft Industry: A Review*, Journal of Aeronautics & Aerospace Engineering, 2019.
- [21] M. U. Islam, L. Xue; G. McGregor, US 6,269,540 B1, *Process for Manufacturing or Repairing Turbine Engine or Compressor Components*, USA, 2001.
- [22] N. Eswara Prasad, R.J.H. Wanhill, *Aerospace Materials and Material Technologies*, Springer, Vol.1, India, 2017.
- [23] N. Eswara Prasad, R.J.H. Wanhill, *Aerospace Materials and Material Technologies*, Springer, Vol.1, India, 2017.
- [24] S. J. Patel, A Century of Discoveries, *Inventors, and New Nickel Alloys*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2006.
- [25] S. Guo, D. Li, Q. Guo, Z. Wu, H. Peng, J. Hu, Investigation on hot workability characteristics of Inconel 625 superalloy using processing maps, Journal Materials and Science, Vol. 47, 2012.

- [26] O.G. Rivera, P.G. Allison, J.B. Jordon, O.L. Rodriguez, L.N. Brewer, Z. McClelland, W.R. Whittington, D. Francis, J. Su, R.L. Martens, N. Hardwick, *Microstructures and mechanical behaviour of Inconel 625 fabricated by solid-state additive manufacturing*, El Servier, Materials Science & Engineering, Vol. A 694, 2017.
- [27] R. C. Reed, *THE SUPERALLOYS Fundamentals and Applications*, EE. UU., 2006.
- [28] S. Floreen, G. E. Fuchs, W. J. Yang, *The Metallurgy of Alloy 625*, The Minerals. Metals & Materials Society, EE.UU., 1994.
- [29] I. J. Moore, M. G. Burke, N. T. Nuhfer, E. J. Palmiere, *Evaluation of classical precipitation descriptions for  $\gamma''$  ( $Ni_3Nb_{D022}$ ) in Ni-base superalloys*, Springer, Journal Materials Science, Vol. 52, 2017.
- [30] D. Liu, X. Zhang, X. Qin, Y. Ding, *High-temperature mechanical properties of Inconel-625: role of carbides and delta phase*, Taylor & Francis, Materials Science and Technology, 2017.
- [31] M.A. Shaikh, M. Ahmad, K.A. Shoaib, J.I. Akhter, M. Iqbal, *Precipitation hardening in Inconel 625*, Materials Science and Technology, 2000.
- [32] E. A. Lass, M. R. Stoudt, M. E. Williams, M. L b. Katz, L. E. Levine, T. Q. Phan, T. H. Gnaeupel-Herold, And D. S. Ng, *Formation of the  $Ni_3Nb$  d-Phase in Stress-Relieved Inconel 625 Produced via Laser Powder-Bed Fusion Additive Manufacturing*, Metallurgical and Materials Transactions a, Vol. 48A, pp 5550, 2017.
- [33] G. Marchese, M. Lorusso, S. Parizia, E. Bassini, Ji-Won Lee, F. Calignano, D. Manfredi, M. Turner, Hyun-Uk Hong, D. Ugues, M. Lombardi, S. Biamino, *Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion*, El Servier, Materials Science & Engineering, Vol. A 729, 2018.
- [34] M. Attaran, *The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing*, El Servier, Business Horizons, Vol. 60, 2017.
- [35] University of Cambridge, [https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham\\_diagrams/ellingham.php](https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php).

# CAPÍTULO 3

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental para el desarrollo del proyecto. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de trabajo con sus etapas, las cuales consisten en:

- Fabricación del material
- Preparación material recibido.
- Experimentos de oxidación a alta temperatura.
- Técnicas de caracterización y análisis de los resultados obtenidos.

En el estudio se utilizaron técnicas de caracterización como: microscopía óptica (MO), difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de electrones de energía dispersa (EDX por sus siglas en inglés).

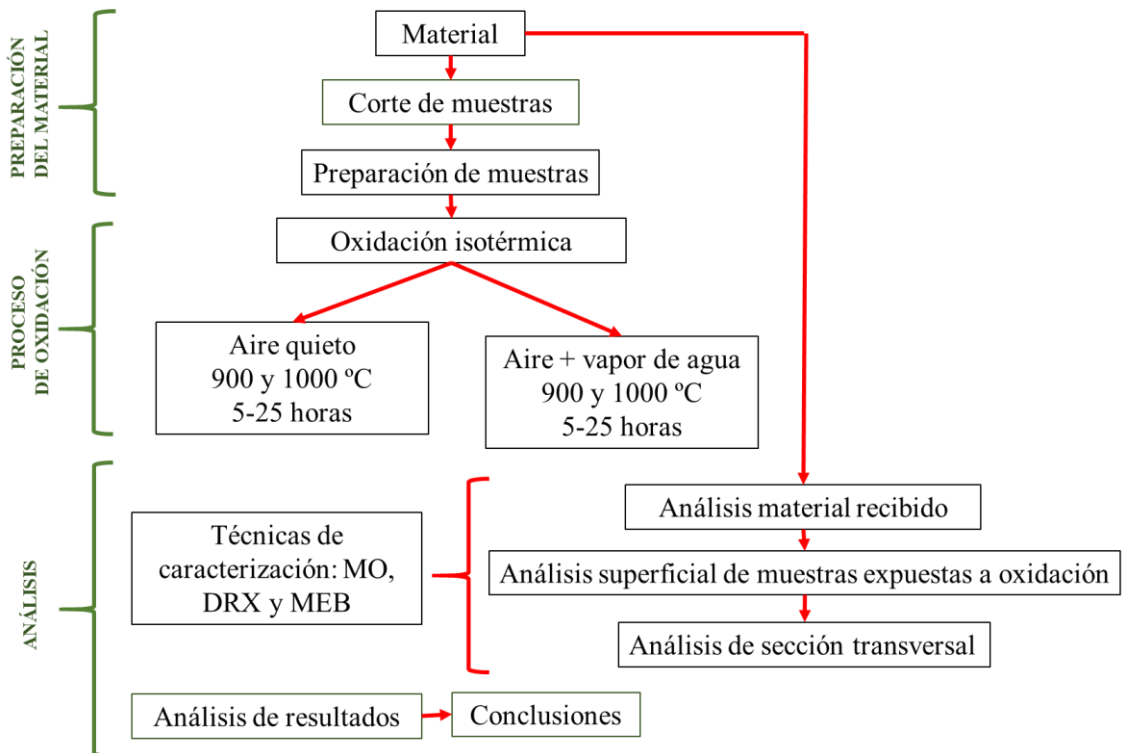


Figura 3.1 Diagrama de trabajo.



### 3.1 Material

El material de estudio fue la aleación base níquel INCONEL625®. La composición química nominal se muestra en la Tabla 3.1, las temperaturas de servicio para las cuales esta aleación ha sido diseñada van desde criogénicas hasta 1000 °C. Esta aleación fue desarrollada para ser utilizada principalmente en la industria aeroespacial y una de las propiedades que la hace interesante en este campo es su excelente resistencia a la oxidación (como se menciona en el capítulo 2 en el apartado 2.3.2 de la descripción del material). Para este estudio la aleación se fabricó por dos métodos diferentes que fueron:

- a- Manufactura convencional “*Wrought-W*” mediante fusión, colado y forja.
- b- Manufactura aditiva “*Additive manufacture-AM*”: mediante la técnica de sinterización directa de metal por láser “*Direct metal laser sintering-DMLS*”, más conocida como Fusión Selectiva por Laser “*Selective laser melting-SLM*”.

El primer método de manufactura es el método que más ha sido utilizado para la fabricación de componentes en la industria aeroespacial, mientras que el segundo, es de uso más reciente y se ha utilizado específicamente para la reparación de los álabes de turbinas de aviones y vehículos aeroespaciales.

Con el interés de conocer las diferencias en el comportamiento de oxidación a alta temperatura de esta aleación fabricada por el método de manufactura aditiva, en comparación con el método convencional, las aleaciones fueron sometidas exactamente a la misma ruta experimental.

La aleación procesada por el método de manufactura aditiva fue fabricada en el Centro de Investigación y Desarrollo Industrial (CIDESI), Querétaro y debido a que este material actualmente está siendo utilizado en otros estudios, no es posible brindar información de los parámetros utilizados para su fabricación por *DMLS*. De cualquier modo, si es posible dar información de las características microestructurales las cuales serán mostradas más adelante.

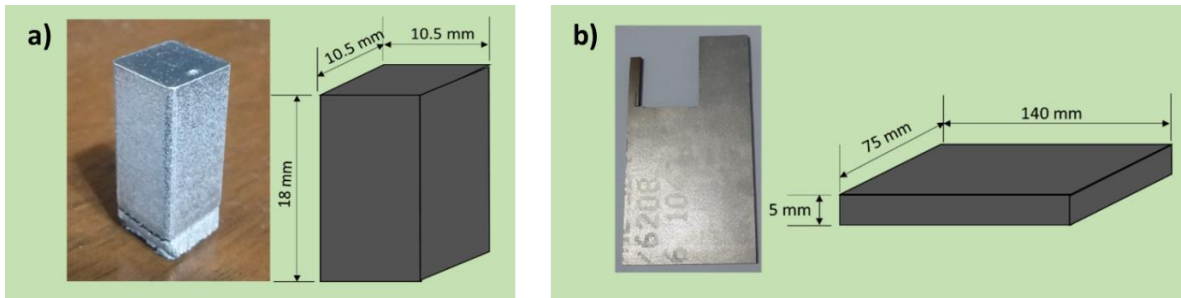
**Tabla 3.1** Composición química nominal de la aleación INCONEL625® [Special Metals Corporation, 2013].

| Ni   | Cr            | Mo           | Nb            | Fe          | C            | Mn           | Si           | P             | S             | Al           | Ti           | Co          |
|------|---------------|--------------|---------------|-------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|-------------|
| 58.0 | 20.0-<br>23.0 | 8.0-<br>10.0 | 3.15-<br>4.15 | 5.0<br>máx. | 0.10<br>máx. | 0.50<br>máx. | 0.50<br>máx. | 0.015<br>máx. | 0.015<br>máx. | 0.40<br>máx. | 0.40<br>máx. | 1.0<br>máx. |

## 3.2 Preparación del material para las pruebas de oxidación

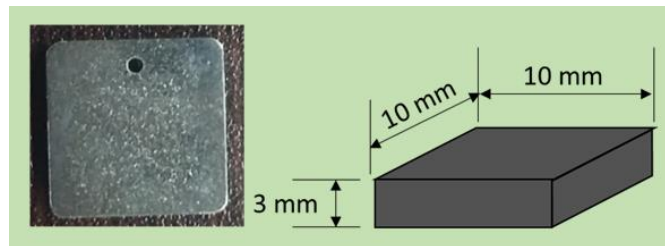
### 3.2.1 Seccionamiento y corte de muestras.

El corte de las muestras fue seleccionado tomando en cuenta la geometría de los materiales recibidos; las cuales se muestran en la Figura 3.2-a para las muestras que fueron fabricadas por manufactura aditiva, y en la Figura 3.2-b para las muestras fabricadas por manufactura convencional.



**Figura 3.2** Geometrías para cada proceso de manufactura del material recibido.

Con base a estas geometrías, se determinaron la forma y tamaño de las muestras a utilizar en los experimentos de oxidación las cuales resultaron con dimensiones de 10mm x 10mm x 3mm, tal y como se muestran en la Figura 3.3. Para estos fines, las muestras fueron seccionadas en una cortadora automática marca Struers Secotom-15 utilizando un disco de diamante a 3000 rpm y con una velocidad de corte de 0.020 mm/s.



**Figura 3.3** Forma y tamaño de las muestras para ambos procesos de manufactura.

### 3.2.2 Preparación metalográfica

Una vez obtenidas las probetas, se procedió a realizar la preparación metalográfica para la caracterización del material recibido, así como, para la preparación de la superficie de cada probeta previo a la oxidación. Este procedimiento consistió en el desbaste y pulido fino de cada una de las caras de las muestras. Se realizó utilizando lijas de carburo de silicio (SiC) de diferentes grados, que van desde el tamaño 120 hasta el tamaño 2400.

Después del desbaste, las caras de las muestras se pulieron hasta obtener un acabado espejo, utilizando paños suaves y soluciones de suspensión de diamante de 6  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$  respectivamente. Por último, las muestras fueron lavadas en alcohol etílico utilizando en baño de ultrasonido por un tiempo de 20 minutos, esto con el fin de minimizar cualquier tipo de contaminación.

### 3.2.3 Ataque químico para análisis microestructural y para experimento de oxidación.

El ataque químico para revelar la microestructura de los materiales se realizó siguiendo la norma ASTM 407-07 numeral 87, el cual sugiere el uso del reactivo *Gliceregia*. Este reactivo consiste en la preparación de una solución formada por 30 ml glicerina ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), 50 ml de ácido clorhídrico (HCl) y 10 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

Es importante mencionar que, para mejorar el efecto del reactivo, se recomienda mezclar primero la glicerina  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  con el ácido clorhídrico HCl agitando lentamente por 3 minutos para luego añadir el ácido nítrico  $\text{HNO}_3$ . Una vez preparada la solución, se procedió al ataque del material frotándolas suavemente con un algodón empapado de la solución y dejando actuar el reactivo por diferentes tiempos que van desde 45 segundos hasta 5 minutos.

## 3.3 Experimentos de oxidación a alta temperatura.

### 3.3.1 Ensayos de oxidación

Los ensayos de oxidación se llevaron a cabo en condiciones isotérmicas bajo atmósferas de aire quieto y aire + vapor de agua a temperaturas de 900  $^{\circ}\text{C}$  y 1000  $^{\circ}\text{C}$  por tiempos cortos de hasta 25 horas; en la Tabla 3.2, se muestra la matriz de experimentos realizados.

**Tabla 3.2** Matriz de experimentación

| Atmósfera            | Temperatura $^{\circ}\text{C}$ | Manufactura Aditiva (AM) | Manufactura convencional (W) |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Aire quieto          | 900                            | X                        | X                            |
|                      | 1000                           | X                        | X                            |
| Aire + Vapor de agua | 900                            | X                        | En investigación             |
|                      | 1000                           | X                        | En investigación             |

### 3.3.1.1 Experimento de oxidación en atmósfera de aire quieto.

Estos experimentos fueron desarrollados en un horno tipo mufla marca Thermolyne de Thermo Scientific. Una vez que la cámara del horno alcanzó la temperatura de prueba (900 o 1000°C), la cual fue medida durante toda la prueba utilizando un termopar tipo-K conectado a un termómetro digital marca Fluke 51 II, las muestras de manufactura aditiva y manufactura convencional fueron introducidas al horno al mismo tiempo colocándolas sobre un bote de alúmina de alta pureza  $Al_2O_3$ . Los experimentos de oxidación tuvieron una duración desde 5 hasta 25 horas. El aire contenido en la atmósfera del laboratorio donde se encontraba el horno mufla se utilizó como atmósfera oxidante el cual siempre se mantuvo a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 50% esto ajustando los parámetros del sistema de acondicionamiento de aire del laboratorio.

Después de que se cumplió el tiempo de oxidación, las muestras fueron retiradas del horno y se enfriaron por convección natural con aire de laboratorio. En la Figura 3.4 se observa el procedimiento general de la oxidación isotérmica en atmósfera de aire quieto.

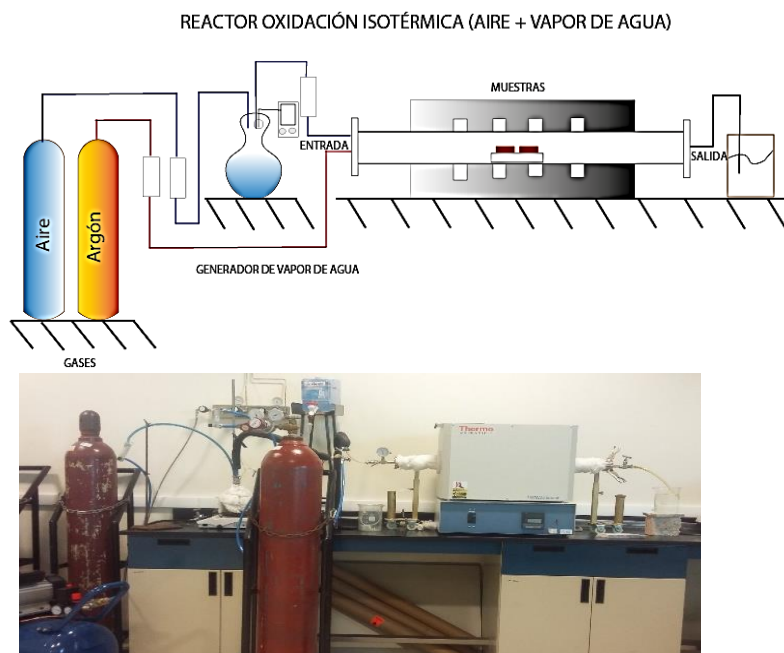


Figura 3.4 Diagrama del proceso de oxidación isotérmica en aire quieto.

### 3.3.1.2 Experimentos de oxidación en atmósfera de aire + vapor de agua.

Para este ensayo, previo a la oxidación se habilitó el reactor de oxidación que se muestra en la Figura 3.5. Esta instalación consiste en un horno tubular marca Thermo Scientific (Lindberg blueM) y un generador de atmósfera. En dicho generador, agua destilada se calentó hasta una temperatura de 30 °C para ser mezclada con aire de laboratorio y después introducirla al reactor a una velocidad de 30 cc/min manteniendo este flujo por los mismos tiempos utilizados en los experimentos de oxidación en aire quieto.

Es importante mencionar que, antes del comienzo de las pruebas de oxidación, las muestras fueron introducidas al horno tubular (el cual se encontraba ya a la temperatura de prueba) bajo condiciones de atmosfera inerte, las cuales fueron obtenidas al hacer pasar un flujo de 200 cc/min de gas argón por el interior del tubo y manteniendo este flujo por 5 minutos, el cual es el tiempo que tardaban las muestras en calentarse hasta la temperatura de 900 y 1000 °C respectivamente.



**Figura 3.5** Reactor de oxidación isotérmica.

### 3.3.2 Obtención de las cinéticas de oxidación

Las cinéticas de oxidación tienen como finalidad describir la rapidez con la que sucede el fenómeno de oxidación que presenta el material. Este comportamiento está influenciado por diversos factores, como son: la temperatura, el tiempo de exposición, el tipo de atmósfera, el tamaño de grano de la aleación y el acabado superficial de la misma entre otros factores.

Para la obtención de las cinéticas se realizaron los siguientes pasos:

Antes de la oxidación, utilizando un calibrador vernier se tomaron las medidas de las dimensiones de cada muestra, con la finalidad de determinar el área total.

Después, las muestras fueron pesadas antes y después de ser expuestas a las temperaturas correspondientes, con el fin de registrar su masa inicial ( $m_i$ ) y su masa final ( $m_f$ ), utilizando una balanza digital A&D HR-250AZ, la cual cuenta con una precisión de  $1 \times 10^{-3}$  g.

Con los datos anteriores, se calculó el cambio en masa por unidad de área tal y como se muestra en la ecuación 3.1.

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{m_f - m_i}{A} \quad \frac{mg}{cm^2} \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

donde  $\frac{\Delta m}{A}$  en  $mg/cm^2$  es el cambio de masa por unidad de área,  $m_f$  masa final en mg,  $m_i$  masa inicial en mg y  $A$  representa el área total de la muestra en  $cm^2$ .

Una vez obtenidos estos datos, y utilizando un programa de análisis de datos, se obtuvieron las curvas de la cinética de oxidación, las cuales fueron obtenidas al graficar el cambio en masa por unidad de área con respecto al tiempo de oxidación, para cada condición descrita en el procedimiento experimental.

### **3.4 Técnicas de caracterización utilizadas.**

El análisis de las muestras base, así como, de las muestras que fueron expuestas a las pruebas de oxidación se realizó mediante las técnicas de microscopía óptica (MO), difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis de espectroscopía de rayos-X de energía dispersa (EDX).

#### **3.4.1 Microscopía óptica (MO)**

Esta técnica se utilizó para observar las aleaciones después de su correspondiente preparación metalográfica y ataque químico. Mediante este análisis se obtuvieron las microestructuras del material recibido de manufactura aditiva “AM” y de manufactura convencional “W”; adicionalmente, para las muestras oxidadas, con esta técnica se realizó una inspección general del cambio de coloración en la superficie, la morfología de los óxidos y el espesor de la capa formada vista en la sección transversal. Las imágenes fueron tomadas con luz en campo claro normal sin ningún otro efecto.

La Figura 3.6 muestra el equipo utilizado para estas tareas de caracterización, microscopio marca OLYMPUS BX51M, el cual cuenta con una serie de lentes con magnificaciones de 5x, 10x, 20x, 50x y 100x; la observación de las muestras se puede realizar en campo claro, oscuro o polarizado. Es importante mencionar que el equipo cuenta con *software* que permite obtener imágenes y realizar una serie de funciones que ayudan al estudio de las microestructuras o imágenes que se obtienen de manera cuantitativa y cualitativa.



**Figura 3.6** Microscopio óptico (OLYMPUS BX51M).

### **3.4.2 Difracción de rayos-X (DRX)**

Mediciones de difracción de rayos-X se utilizaron para determinar los componentes microestructurales y las fases de óxido presentes, tanto en el material recibido como en las muestras oxidadas, examinando los espectros de difracción respectivos, mostrados como reflexiones de difracción que son únicos para diferentes compuestos. La identificación de fases se realizó empleando el *software* Match 3 Crystal Impact y su respectiva base de datos, al mismo tiempo se utilizaron referencias bibliográficas. Este análisis se realizó para las muestras de 5, 15 y 25 horas para ambas temperaturas (900 y 1000 °C). Para las mediciones se utilizó un difractómetro, marca Bruker D8 Advanced (Figura 3.7) que cuenta con una fuente de radiación de cobalto Co K $\alpha$  ( $\lambda=1.79026 \text{ \AA}$ ), la cual fue producida a 45kV y 40mA para ángulos  $2\theta$  comprendidos entre 20 y 95° a una velocidad de 0.02°/min. Es importante mencionar que, para todos los estudios, se utilizó una rotación de la muestra durante el análisis a una velocidad de 10 rpm.



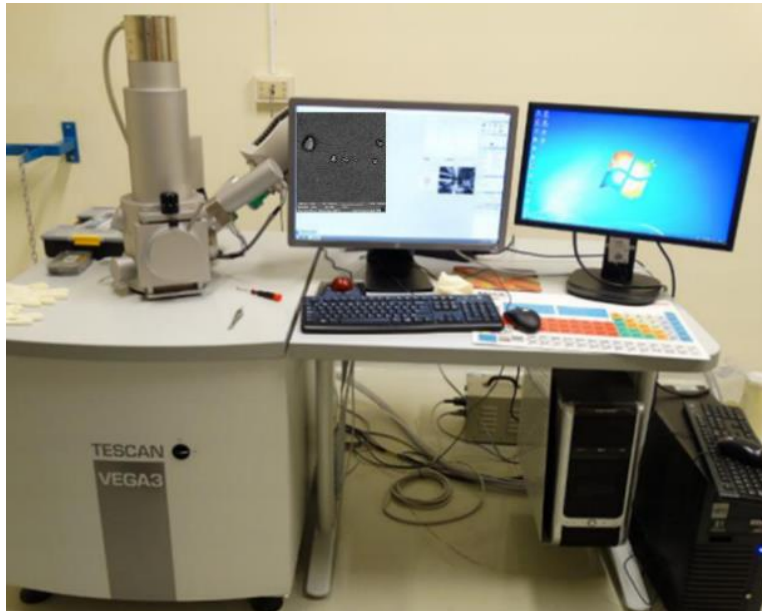
**Figura 3.7** Difractómetro Bruker D8 Advanced.

### **3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDX)**

Los análisis de las microestructuras de las aleaciones, la evolución morfológica y topografía de las muestras después de las pruebas de oxidación, así como, el estudio de los óxidos en secciones metalográficas transversales fue estudiado con este equipo. El equipo fue operado a diferentes voltajes de aceleración y distancias de trabajo para obtener la mejor calidad de imagen, las cuales se obtuvieron en modo de electrones secundarios “SE” y retrodispersados “BSE”. También se obtuvieron los mapeos de composición química elemental mediante energía dispersa de rayos-X (EDX) en zonas de interés, durante los análisis.

Previo a este análisis las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro, esto con la finalidad de mejorar la conducción de electrones y asegurar así imágenes de calidad. Preferentemente se realizaron análisis morfológicos superficiales y transversal de las muestras oxidadas durante de 5, 15 y 25 horas para ambas temperaturas (900 y 1000 °C) en las condiciones atmosféricas definidas. El equipo utilizado se muestra en la Figura 3.8.





**Figura 3.8** Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

#### **3.4.3.1 Preparación de muestras oxidadas para análisis de sección transversal.**

Una vez analizada la superficie de las muestras, estas se recubrieron con pintura de plata, y se dejaron secar durante 24 horas. Después de este tiempo, las muestras se montaron en baquelita y se cortaron a la mitad, esto con la finalidad de obtener la sección transversal del óxido. Una vez cortadas las muestras fueron preparadas por los métodos convencionales de corte, desbaste y pulido (que fueron mencionados en la sección 3.2.2.1 del presente capítulo), para ser examinadas utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y en menor frecuencia el microscopio óptico, esto con la finalidad de evaluar, el grado de degradación de las muestras por oxidación, la distribución de las fases de óxido en la capa y el papel de la microestructura sobre las características de oxidación de las aleaciones.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

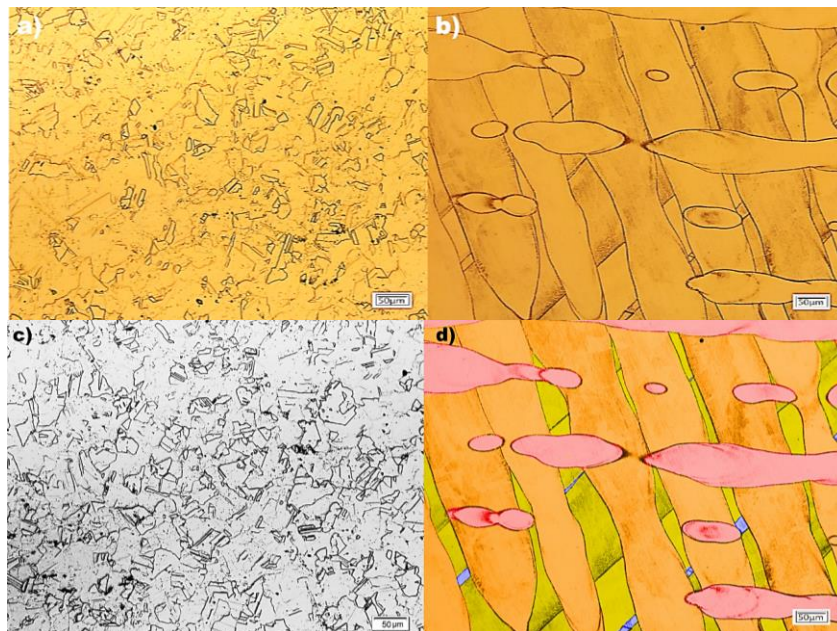
---

### Parte 1.- Oxidación en aire quieto de muestras fabricadas por manufactura convencional y aditiva.

En este capítulo se muestran, interpretan y discuten los resultados obtenidos en el procedimiento experimental, tanto para la caracterización del material recibido como de las muestras oxidadas en condiciones isotérmicas en aire quieto.

#### 4.1 Análisis de material recibido.

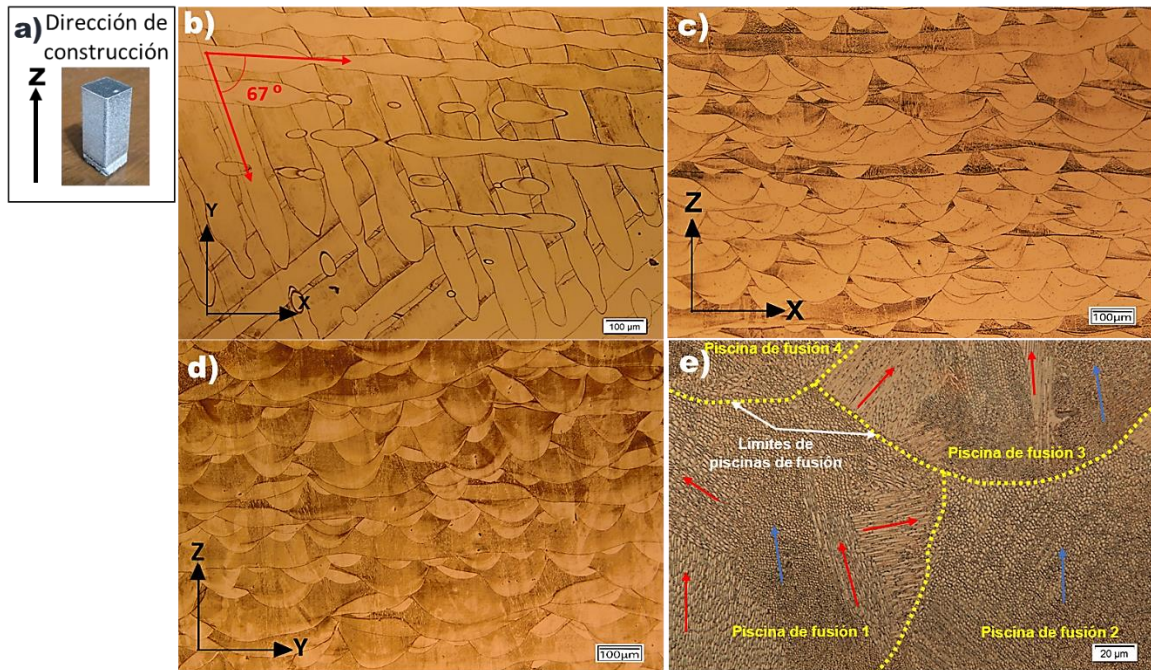
En la Figura 4.1 se muestran las imágenes de microscopía óptica de microestructuras de las aleaciones obtenidas para cada técnica de fabricación. En la Figura 4.1-a y c se puede apreciar una microestructura conformada mayormente por granos de la fase gamma  $\gamma$  y maclas de ellos, esto para la aleación fabricada por manufactura convencional “W”. En cambio, en 4.1-b y d se observa la deposición de las capas en el material fabricado por manufactura aditiva “AM”, (los efectos de imagen se realizaron para lograr una mejor visualización de las microestructuras).



**Figura 4.1** Microestructura de material recibido Inconel 625® en condiciones de: a) y c) manufactura convencional “W” b) y d) manufactura aditiva “AM”.

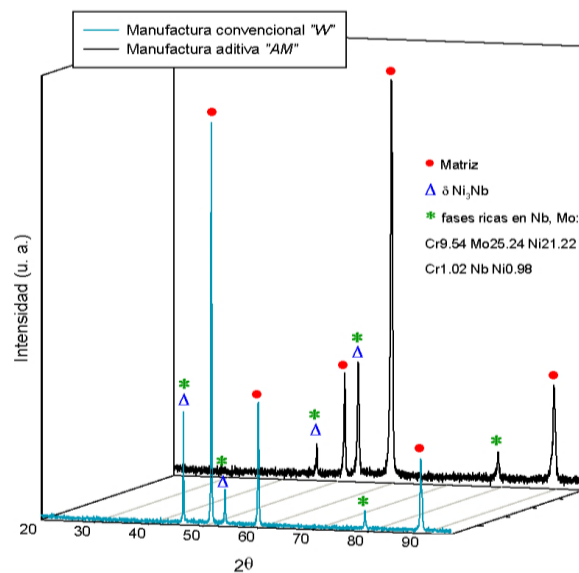
Adicionalmente, en la Figura 4. 2 se muestran a detalle la forma del material final fabricado por la técnica *DMLS-AM*, y sus respectivas microestructuras. Las muestras se obtuvieron a partir de las barras rectangulares construidas verticalmente en la dirección Z (Figura 4. 2-a). Particularmente la Figura 4. 2-b, corresponde a la microestructura proyectada en el plano XY, y en la cual se puede observar claramente que el ángulo de giro del láser fue de  $67^\circ$  de cada capa con respecto a la siguiente. En la Figura 4. 2-c se muestra la proyección de la microestructura de la aleación en el plano XZ y la Figura 4. 2-d para el plano YZ. En ambas figuras se muestran secciones transversales, y se puede apreciar que el plano de vista no es completamente horizontal, ya que varias de las capas se cruzan con el plano. Este fenómeno se debe al ángulo de giro del láser para cada capa.

Finalmente, en la Figura 4. 2-e se observa una sección transversal de la microestructura tomada a una mayor magnificación, en esta imagen se puede apreciar una microestructura celular dendrítica de granos columnares, típica de materiales con un historial de velocidades de solidificación realmente rápidas como suele ser el caso de las aleaciones fabricadas para técnicas de manufactura aditiva [1,2,3,4]. Es importante mencionar que las flechas rojas representan un crecimiento dendrítico preferencial a la dirección de construcción y las azules representan el crecimiento dendrítico perpendicular a la dirección de construcción; entendido como dendritas columnares desordenadas, caracterizadas por el crecimiento de cristales en diferentes orientaciones [4]. Las piscinas de fusión representan el grupo de capas solidificadas, y que se observa están encontradas a la dirección del plano YZ analizado.



**Figura 4. 2** Microestructura Inconel 625® manufactura aditiva (MA) de acuerdo con la dirección de fabricación, a) plano YX, b) plano ZX, c) plano ZY, y d) formación de dendritas en el plano YZ.

Siguiendo con la caracterización microestructural de las muestras, pero por difracción de rayos-X, en la Figura 4.3 se muestran los espectros de difracción tomados a las muestras para ambas manufacturas, *W* y *AM*. El análisis y la comparación de las reflexiones permite sugerir que, para ambas aleaciones, las reflexiones que corresponden a la matriz son más intensas que las reflexiones correspondientes a otras fases como  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb y otras principalmente ricas en Nb, Mo.[5].

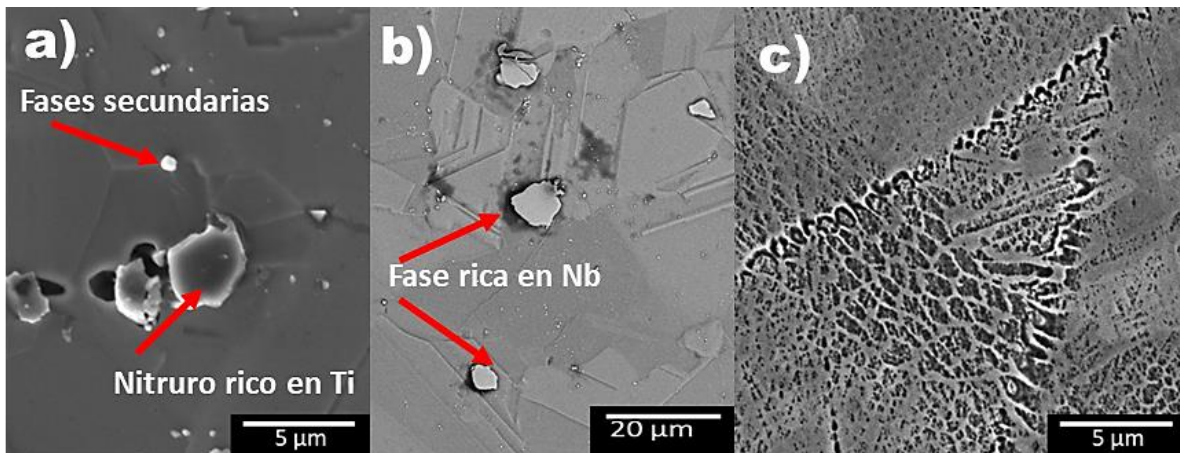


**Figura 4.3** Espectros de difracción de rayos-X para Inconel 625®.



Asimismo, las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, obtenidas durante el análisis de las microestructuras de las aleaciones para cada condición y que fue realizado por medio de microscopía electrónica de barrido se muestra en las Figura 4.4-a y b para manufactura convencional. En estas imágenes, además de la matriz y se observan fases secundarias ricas en Nb, Mo, Ti, C, algunas de ellas relativas a la presencia de la fase intermetálica  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, carburos y los nitruros de titanio TiN que son característicos de estas aleaciones y que tal vez no fueron detectados durante el análisis de rayos-X debido a su tamaño pequeño.

En cambio, en la Figura 4.4-c para manufactura aditiva, tal y como se menciona anteriormente, la imagen de electrones secundarios muestra que la aleación en esta condición se caracteriza por una microestructura celular dendrítica en la cual, las zonas más oscuras son ricas en Ni y Cr, mientras que las zonas claras son regiones interdendríticas con concentraciones altas en Nb y Mo. Esta microestructura es muy similar a la que obtuvo Lass y *col.* [6], es importante mencionar que estas zonas son favorecedoras para la nucleación de placas de la fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb a altas temperaturas, debido a su alto contenido en Nb [7].



**Figura 4.4** Análisis microestructural mediante MEB. a), b) manufactura convencional y c) manufactura aditiva

## 4.2 Resultados de los estudios de oxidación a alta temperatura.

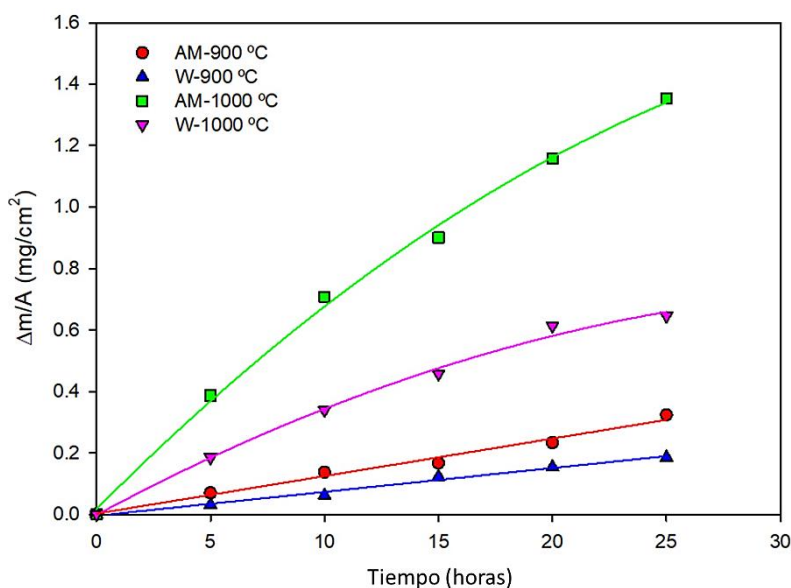
### 4.2.1 Cinéticas de oxidación.

Mediante la medición del área total de cada muestra y la medición de su masa antes y después de la oxidación, se calculó el cambio en masa por unidad de área  $\frac{\Delta m}{A}$  ( $\frac{mg}{cm^2}$ ).

Estos datos se graficaron como función del tiempo de oxidación ( $t$ ), tal y como se muestra en la Figura 4.5, donde se observa que, para las cuatro condiciones ( $W$  y  $AM$  para ambas temperaturas) se presentan curvas que siguen la Ley de crecimiento parabólico de oxidación propuesta por Wagner [8], y que matemáticamente se puede expresar como:

$$\Delta m = k_p t^{1/2} \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

donde  $\Delta m$  es el cambio masa de las muestras por unidad de área en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $k_p$  es el coeficiente de oxidación parabólica en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$  y  $t$  el tiempo de oxidación en horas. El comportamiento de oxidación parabólico sugiere que, la difusión en estado sólido de iones metálicos, no metálicos y electrones controlan el proceso de oxidación de las aleaciones que se estudiaron.



**Figura 4.5** Cinética de oxidación obtenida para INCONEL 625® en condiciones isotérmicas en atmósfera de aire quieto.

Como puede observarse en la Figura 4.5 y como era de esperarse, las muestras de ambas condiciones expuestas a  $1000^\circ\text{C}$  presentan una ganancia en masa considerablemente mayor, si esta variable es comparada con las muestras que se expusieron a  $900^\circ\text{C}$ , esto debido a que como la difusión de iones y electrones para la oxidación es un proceso térmicamente activado, es de esperarse que el movimiento de estos sea más rápido a mayor temperatura. En las Tablas 4.2 y 4.3 se presentan los coeficientes de oxidación parabólica  $k_p$ , obtenidos de las gráficas de cinética de oxidación con respecto a las temperaturas de  $900$  y  $1000^\circ\text{C}$ , para las aleaciones en ambas condiciones de manufactura.

Es importante mencionar que, para ambas temperaturas, los valores mayores de  $k_p$  que se obtuvieron fueron los de la aleación procesada por manufactura aditiva AM, lo que sugiere que esta aleación se oxida a una mayor rapidez que la que fue fabricada por manufactura convencional W.

**Tabla 4.2** Coeficientes de oxidación ( $k_p$ ) 900 °C.

| Condición | $k_p$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1/2</sup> ) |
|-----------|--|
| AM        | 0.086  |
| W         | 0.058  |

**Tabla 4.3** Coeficientes de oxidación ( $k_p$ ) 1000 °C.

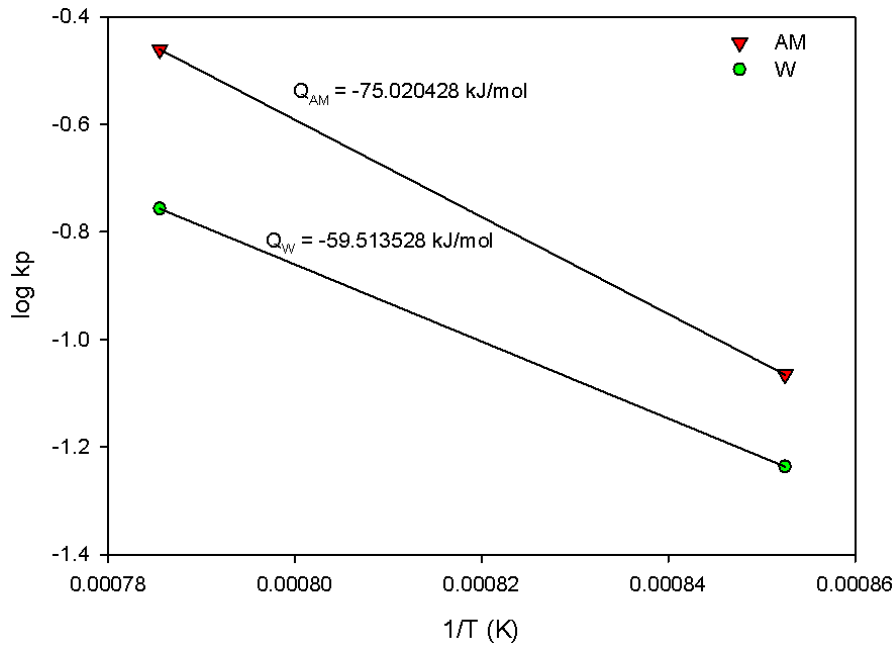
| Condición | $k_p$ (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1/2</sup> ) |
|-----------|--|
| AM        | 0.346  |
| W         | 0.175  |

Las energías de activación para la aleación Inconel 625® fabricada por manufactura convencional y manufactura aditiva en el rango de temperaturas de 900 a 1000 °C se muestran en la Figura 4.6. Los valores de las energías de activación para cada tipo de manufactura se obtuvieron graficando el log  $k_p$  en función al valor absoluto del inverso de la temperatura. Se determinaron las líneas de tendencia utilizando un programa de análisis de datos, donde el valor de la pendiente para cada gráfica fue el utilizado para determinar la energía de activación en cada caso como se muestra a continuación:

$$Q=m*R \quad \text{(Ecuación 4.2)}$$

donde Q es la energía de activación en kJ/mol, m es la pendiente de la línea de tendencia y R es la constante universal de los gases 8.31 J/mol\*K.

Los resultados muestran que la energía de activación requerida para activar el proceso de oxidación en el rango de temperaturas estudiado es menor para la aleación fabricada por manufactura aditiva, esto sugiere que la degradación por oxidación bajo las condiciones estudiadas será más rápida o mayor en manufactura aditiva respecto a manufactura convencional.



**Figura 4.6** Energías de activación para ambos tipos de manufactura de Inconel 625®.

## 4.2.2 Análisis superficial de las muestras oxidadas.

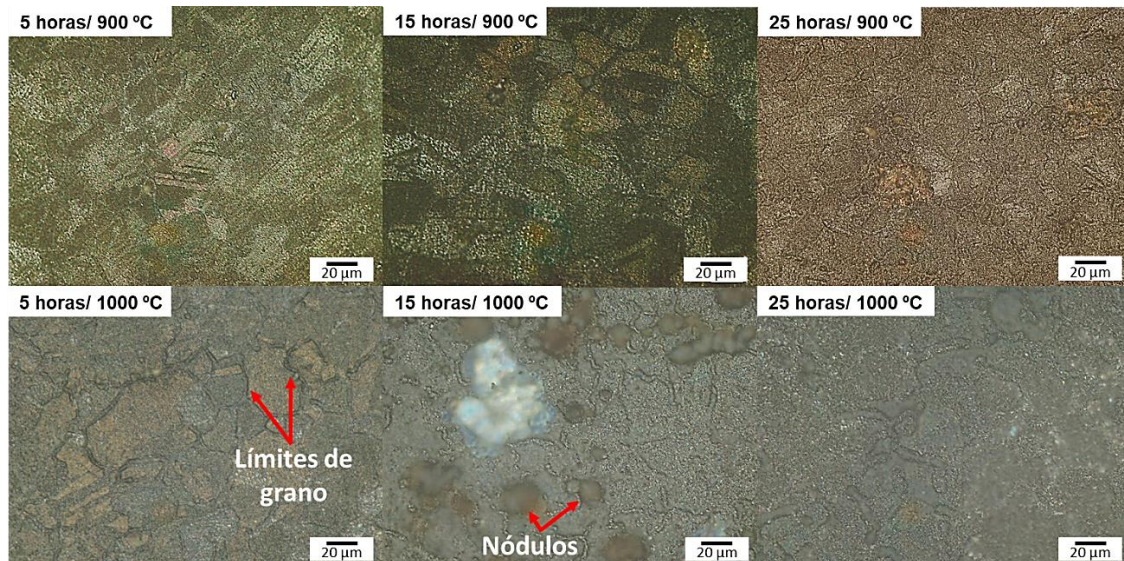
### 4.2.2.1 Microscopía óptica (MO)

Las superficies de las muestras oxidadas a 900 y 1000 °C en los tiempos de 5, 15 y 25 horas, para ambos procesos de fabricación del material, fueron observadas mediante microscopio óptico, esto con el fin de evaluar sus cambios superficiales, previo a los estudios de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Todas las muestras oxidadas exhibieron cambios superficiales notables en comparación con la superficie pulida antes del ensayo de oxidación (acabado espejo). En la Figura 4.7 se presentan imágenes de campo claro de las muestras fabricadas por manufactura convencional. En ellas se muestra que conforme aumenta el tiempo de exposición y temperatura, la microestructura de las muestras deja de ser visible, debido a que la cantidad de productos de oxidación en la superficie se van incrementado. Particularmente, para las muestras oxidadas a 5 y 15 h a 900 °C se pueden apreciar poca presencia de productos de oxidación sobre la superficie, lo cual sugiere una resistencia considerable de la aleación a estas condiciones de prueba. Sin embargo, a las 25 horas de oxidación a esta temperatura la microestructura de la aleación ya no es fácilmente resoluble lo que indica que, una cantidad considerable de óxidos estaba presentes en la superficie.

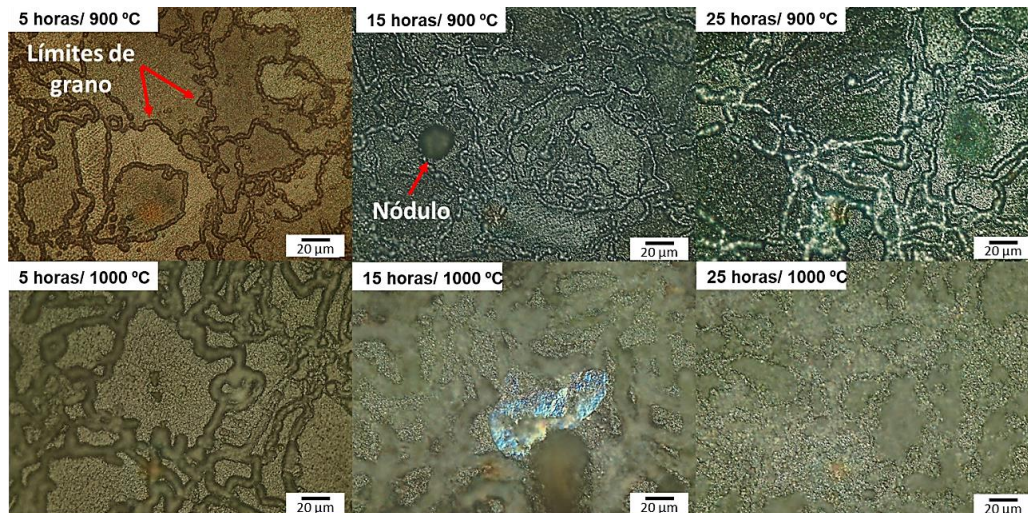


Asimismo, siguiendo con la Figura 4.7 para la temperatura de 1000 °C se observa que conforme aumenta el tiempo de exposición de 5 a 25 horas es más difícil apreciar los límites de grano, en comparación con las muestras oxidadas a 900 °C, esto indica que la cantidad de óxidos sobre la superficie expuesta a esta temperatura es mucho mayor al igual que el crecimiento de nódulos para esta condición.



**Figura 4.7** Imágenes de MO de las muestras de manufactura convencional, para temperaturas de 900 y 1000 °C a diferentes tiempos de oxidación.

Adicionalmente, en la Figura 4. 8 se muestra la evolución superficial de las muestras fabricadas por manufactura aditiva y que fueron oxidadas junto con las piezas fabricadas por manufactura convencional. Al igual que para estas últimas, se muestra que conforme aumenta el tiempo y temperatura de exposición, los productos de oxidación en la superficie también van creciendo. Es posible identificar que, para la aleación procesada en esta condición y durante las etapas relativamente tempranas de oxidación, las zonas preferenciales para la nucleación y crecimiento de los óxidos son los límites de grano, los cuales son visibles en todas las etapas analizadas a 900°C y hasta 15 horas a 1000°C porque para la condición de oxidación por 25 h a 1000 °C es difícil apreciar dichos límites de grano y la superficie del metal ha sido totalmente cubierta por el óxido.

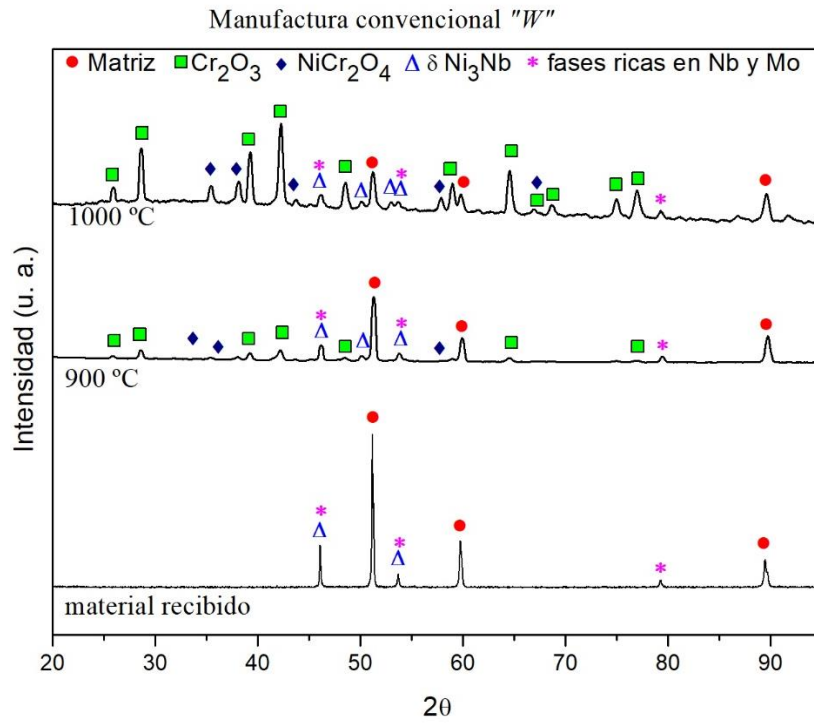


**Figura 4. 8** Superficies observadas mediante MO de muestras de manufactura aditiva, para temperaturas de 900 °C y 1000 °C a diferentes tiempos.

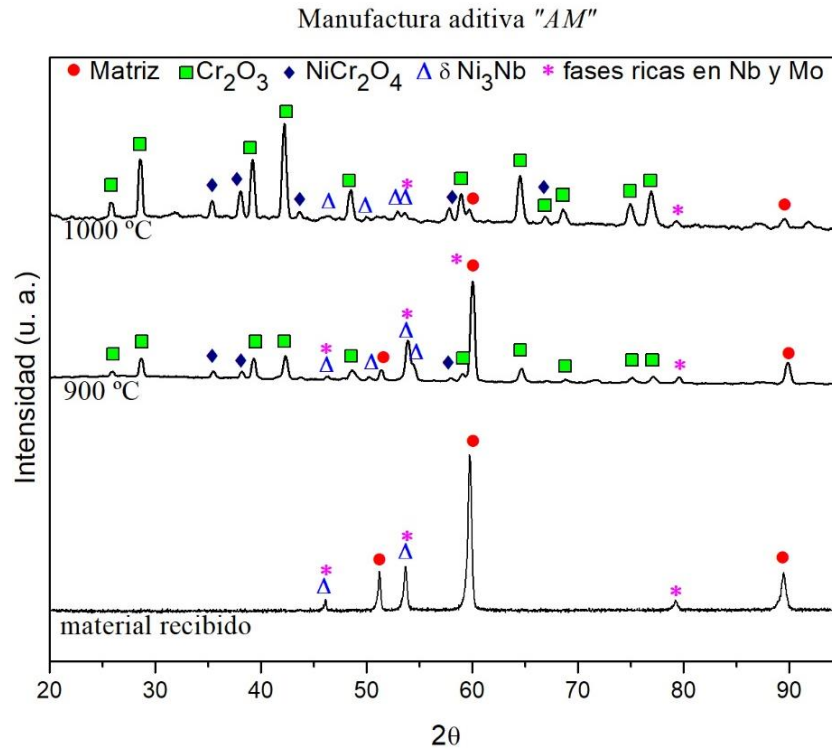
#### 4.2.2.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Los principales óxidos formados para INCONEL 625® de las muestras fabricadas por ambos métodos de manufactura y que fueron oxidadas por 25 horas a 900 y 1000 °C en condiciones isotérmicas de aire quieto fueron determinados por difracción de rayos-X.

Las Figura 4.9 y Figura 4.10 de ambas manufacturas, muestran la influencia de la temperatura en el comportamiento de oxidación; se observa que la intensidad de las reflexiones que representan la matriz al elevar la temperatura disminuye y las de los óxidos aumentan, lo que significa que la oxidación es considerable y una capa de óxidos estables se forma sobre la superficie. Para las muestras fabricadas por manufactura convencional (Figura 4.9), las reflexiones relativas a la matriz de la aleación son todavía intensos y fáciles de visualizar aún a 1000 °C, y si se comparan con las mismas reflexiones, pero para las muestras fabricadas por manufactura aditiva (Figura 4.10), puede notarse que para esta aleación estas reflexiones son ya de muy baja intensidad. Sin duda, esto puede asociarse a los resultados de las cinéticas de oxidación que sugieren que las muestras de *AM* se oxidan más rápido que las de *W*, lo cual favorece que una capa estable de óxido y de espesor relativamente considerable se forme sobre la superficie, consecuentemente disminuyendo la intensidad de las reflexiones de la matriz metálica.



**Figura 4.9** Espectros de difracción de rayos-X (DRX) de las muestras de manufactura convencional (W) oxidadas por 25h a 900 y 1000 °C.

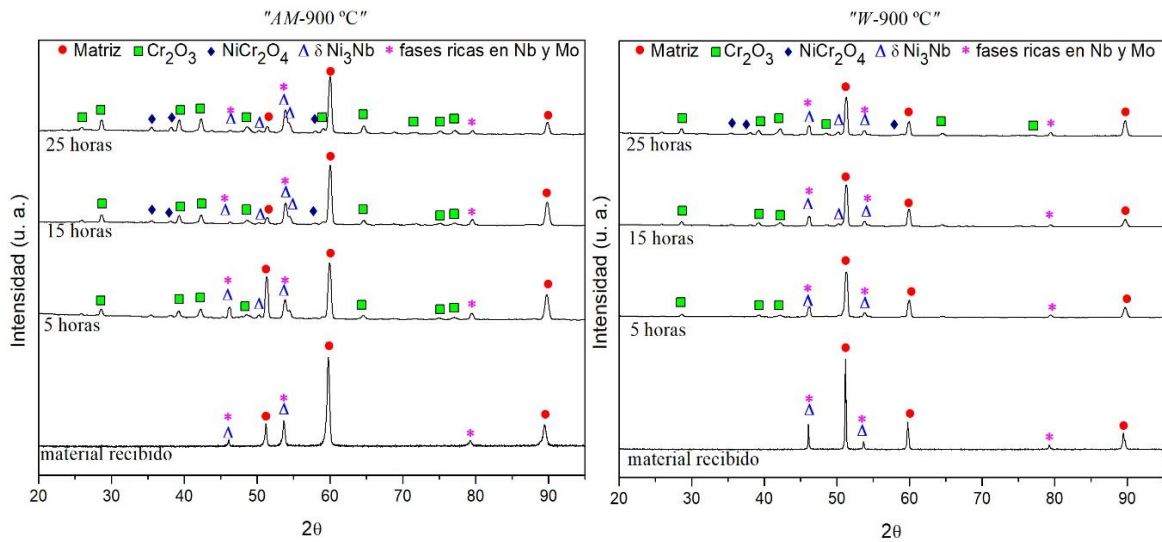


**Figura 4.10** Espectros de difracción de rayos-X (DRX) de las muestras de manufactura Aditiva, oxidadas por 25h a 900 °C y 1000 °C.

Adicionalmente, en la Figura 4.11 se muestran los espectros de difracción de rayos-X de las muestras de las aleaciones fabricadas por *W* y *AM* respectivamente, que fueron oxidadas a 900°C y como función de los diferentes tiempos de oxidación. El análisis de las figuras permite observar que, después de 5 horas de oxidación, las reflexiones relativas al óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aparecen con más intensidad en las muestras de *AM* que en las muestras de *W*. Después de 15 horas una mayor cantidad de reflexiones relativas a la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aparecen en las muestras de *AM* en conjunto con reflexiones que indican la presencia de la fase  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Si la intensidad de las reflexiones de los óxidos presentes de la aleación en la condición *AM* son comparadas con las intensidades de los compuestos, pero en las muestras fabricadas por *W* para este tiempo, puede observarse que, en las muestras de *W* el óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aparece con muy baja intensidad mientras que  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  no aparece. Finalmente, después de 25 horas de oxidación a 900 °C para las muestras fabricadas por *AM* y *W*, las fases de óxido son las mismas, pero puede destacarse que, para las muestras fabricadas por *AM*, las reflexiones características de las fases  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  son más intensas, fenómeno que, como había sido establecido anteriormente, sugiere una mayor oxidación de la muestra fabricada por *AM*.

De este análisis es importante mencionar que los componentes microestructurales matriz  $\gamma$ , fase delta ( $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ ) y fases ricas en Nb y Mo, aparecen siempre en los espectros de DRX independientemente del tiempo de oxidación para las muestras fabricadas por *AM*. Contrariamente, para las muestras de *W*, aún y cuando las reflexiones que indican la presencia de la matriz  $\gamma$  del material siempre están presentes, como en el caso de las muestras fabricadas por *AM*, este comportamiento no es el mismo en el caso del compuesto intermetálico  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  el cual sus reflexiones aumentan después de las 15 horas de oxidación, con muy baja intensidad manteniéndose así hasta las 25 horas, este comportamiento, como lo reporta *Villalón y col.* [30], para aleaciones trabajadas y tratadas a temperaturas cercanas a las del presente estudio puede ser satisfactorio al ser más controlado y lento, a diferencia del comportamiento presentado en la manufactura aditiva.

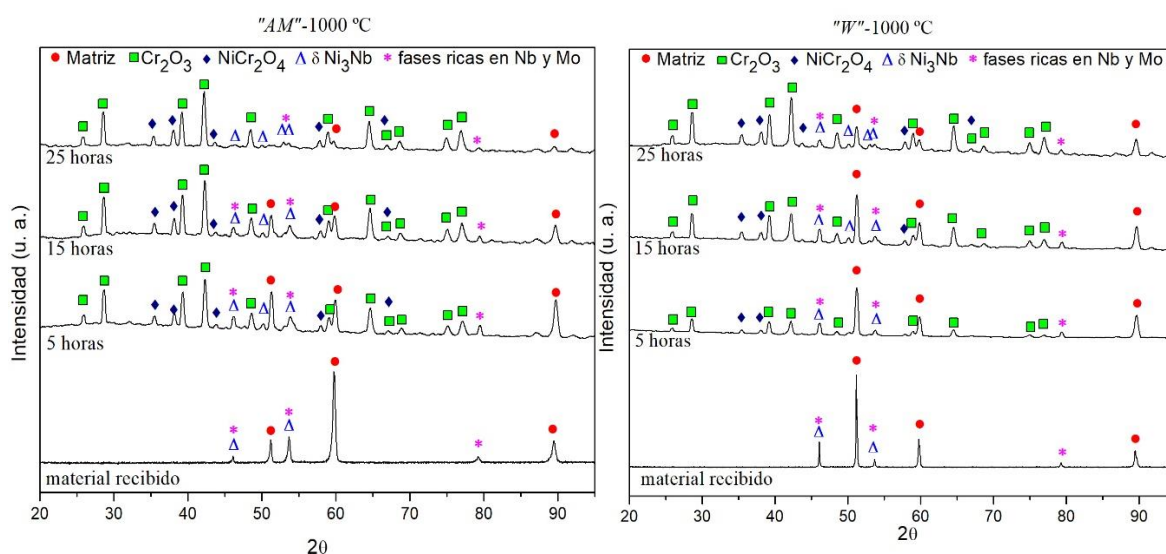




**Figura 4.11** Espectros de difracción de rayos-X de las muestras oxidadas a 900 °C, para ambas manufacturas.

Para las muestras que fueron oxidadas a 1000 °C, tanto de manufactura aditiva como de manufactura convencional, los espectros de difracción de rayos-X en función del tiempo se muestran en la Figura 4.12. Durante las primeras 5 horas las reflexiones de los productos de oxidación son relativas al espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  y a cromia,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para ambas manufacturas; en *AM* muestran mayor intensidad respecto a las de manufactura convencional, esto indica que los productos de oxidación se encuentran en mayor cantidad en las muestras de manufactura aditiva desde las primeras horas de exposición. Después de 15 horas, las reflexiones correspondientes a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se mantienen en ambas manufacturas, pero se muestran más definidas respecto a los de las primeras 5 horas. Para este tiempo, también comienzan a aparecer mayor cantidad de reflexiones referentes a  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  en *W* mientras las de *AM* se mantienen. Por último, para 25 horas de exposición, aumentan el número de reflexiones referentes a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en manufactura convencional, mientras que en manufactura aditiva se mantienen al igual que las de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Sin embargo, las intensidades de las reflexiones siguen siendo mayores en *AM* que en *W* para los dos principales productos de oxidación, que a su vez sugiere un crecimiento preferencial y mayor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como capa protectora respecto de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

También de este análisis se considera que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es un óxido estable ya que las reflexiones muestran mayor intensidad y definición respecto al aumento del tiempo de exposición a la oxidación. Además, para esta temperatura es importante observar que la cantidad de reflexiones correspondientes a la matriz son menores y menos intensas que las obtenidas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , esto indica que el comportamiento de oxidación para la aleación en ambas manufacturas es más rápido a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . También respecto a la fase  $\delta$ , las reflexiones muestran su formación preferente a 15 horas para luego disminuir ligeramente su intensidad, esto se debe a que  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  es una temperatura solvus para esta fase por lo tanto se vuelve inestable con la matriz, esto puede influir en los requisitos mecánicos de la aleación [30].



**Figura 4.12** Espectros de difracción de rayos- X de las muestras oxidadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , para ambas manufacturas.

#### 4.2.2.3 Estudio de la oxidación por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

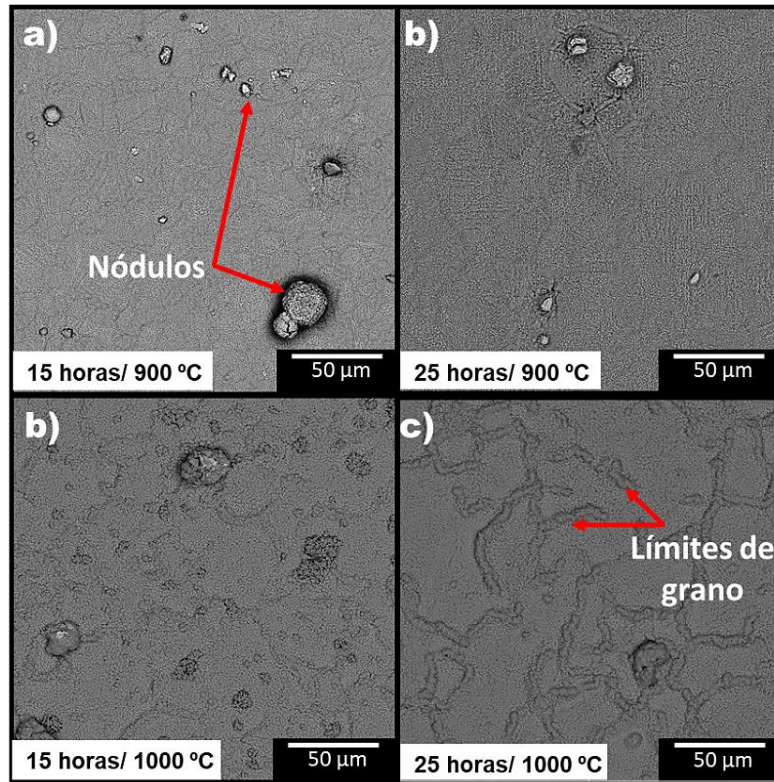
##### 4.2.2.3.1 Análisis morfológico superficial:

Las Figura 4.13 y Figura 4.14 muestran micrografías de electrones retrodispersados de las aleaciones procesadas por manufactura convencional y de manufactura aditiva, y que fueron oxidadas a ambas temperaturas por tiempos de 15 y 25 horas. En ellas se muestra de mejor manera la morfología de la superficie como resultado de la oxidación y como había sido previamente sugerido en los estudios de microscopía óptica.

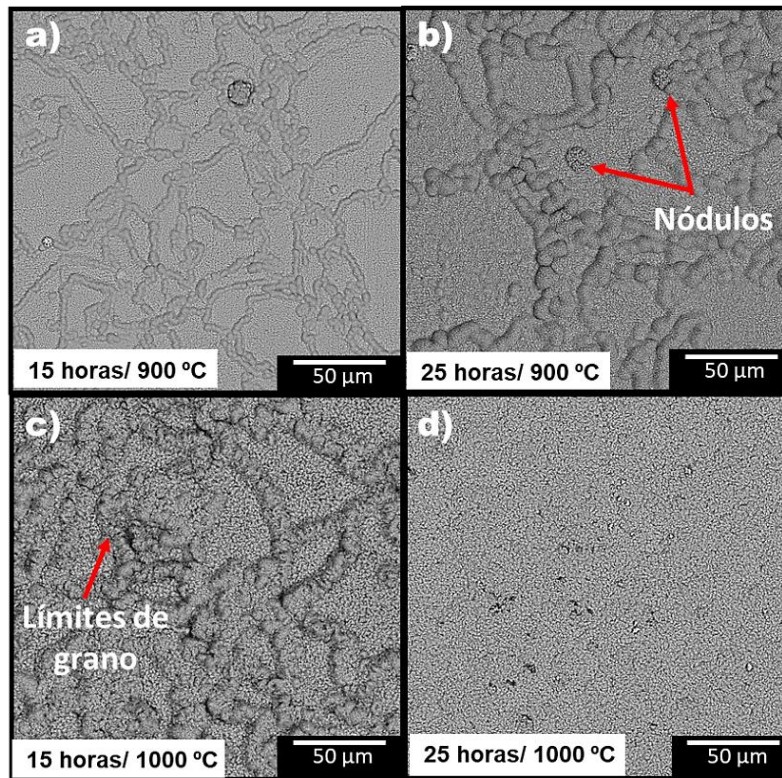
Es importante mencionar los siguientes aspectos: 1) el crecimiento de los óxidos se da inicial y preferentemente en los límites de grano, puesto que son las zonas con mayor concentración de defectos cristalinos, debido a esto, estas regiones contienen más energía que favorecen la nucleación y crecimiento de los óxidos en estos sitios [8]; 2) la presencia de nódulos en la superficie fue mayor en manufactura convencional con respecto a la manufactura aditiva en ambas temperaturas y tiempos.

En la Figura 4.13 se presentan imágenes de electrones retrodispersados de muestras fabricadas por manufactura convencional después de ser oxidadas a las temperaturas de prueba por 15 y 25 horas. En estas micrografías, es posible apreciar diferentes tonalidades, lo que sugiere diferencias en la composición química de los productos de oxidación, siendo las tonalidades más claras asociadas a elementos más pesados como el Nb (3.15-4.15 %wt) y Mo (8-10 %wt); y las tonalidades grises a más oscuras, a elementos menos pesados como, por ejemplo, el Cr (20-23 %wt). Como fue encontrado en los estudios de difracción de rayos-X, el cromo es el componente principal de la mayor parte de los productos de oxidación formados en la aleación. Esto es esperado ya que este elemento es el segundo con mayor presencia en la composición química del material y también por su gran afinidad por el elemento oxígeno. También pueden presentarse óxidos ricos en Al (0.4 %wt máx.) o Ti (0.4 %wt máx.), pero estos elementos se encuentran con bajo porcentaje en la composición química general de la aleación lo que reduce la posibilidad de formación de una capa estable como tal.

Tomando como referencia información que puede obtenerse por la comparación detallada de las Figura 4.13 y Figura 4.14 es posible mencionar que bajo estas condiciones y para estos tiempos y temperaturas, la oxidación para las muestras fabricadas por AM es considerablemente mayor con respecto a las muestras fabricadas por W. Esto se aprecia con mayor énfasis en los límites de grano, los cuales muestran una mayor cantidad de óxido en las Figura 4.14-c y d. También se comprueba que conforme aumenta el tiempo de exposición a alta temperatura, la superficie del material se cubre totalmente por los productos de oxidación, lo que dificulta resolver los límites de grano de la microestructura del material.



**Figura 4.13** Superficies observadas mediante MEB de muestras de Manufactura Convencional “W” para temperaturas de 900 °C y 1000 °C a diferentes tiempos.

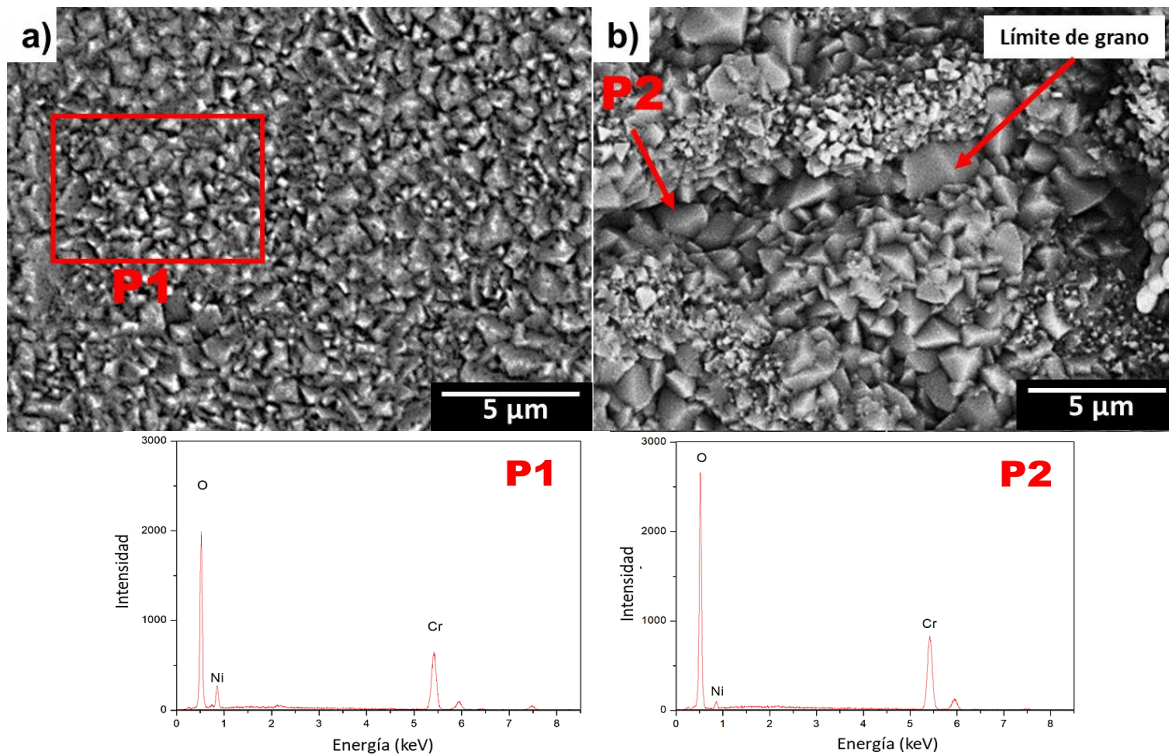


**Figura 4.14** Superficies observadas mediante MEB de muestras de Manufactura Aditiva “AM” para temperaturas de 900 °C y 1000 °C a diferentes tiempos.



En cambio, la oxidación por 15 horas a 900 y 1000 °C de las muestras de manufactura convencional y que se muestran en las Figura 4.15-a y b, revelan que los óxidos formados en estas condiciones tienen una morfología superficial caracterizada por la presencia de cristales ricos en Cr (como lo sugieren los espectros de EDX relativos a la zonas de análisis de la figura), aunado a los resultados de los estudios de difracción de rayos-X (Figura 4.9), los cuales pueden ser relacionados a la presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , encontrado en los análisis para ambas temperaturas. Es también importante mencionar que, la presencia de Ni en los espectros de EDX relativos a las Figura 4.15-a y b, es por dos razones, como resultado de la toma de información debido al volumen de la interacción de electrones con la muestra metálica o bien, por estar en pequeña concentración en el óxido, como resultado de la formación de pequeños cristales de la fase  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . El tamaño de los cristales para las muestras oxidadas a 900 °C es casi homogéneo en toda la superficie, mientras que para las muestras expuestas a 1000 °C el tamaño de los cristales de óxido varía a lo largo de la superficie de la muestra y por zonas, ya que, se presentó un tamaño mayor en los límites de los granos que dentro de ellos, que, también puede estar relacionado a la distribución de elementos químicos debido a la diferencia en la forma de fabricación [7].

De este análisis, puede proponerse que efectivamente, la formación de óxidos sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional se lleva a cabo de forma más lenta a 900 que a 1000 °C, esto debido a que la difusión de iones y electrones no es tan favorecida energéticamente a la menor temperatura.

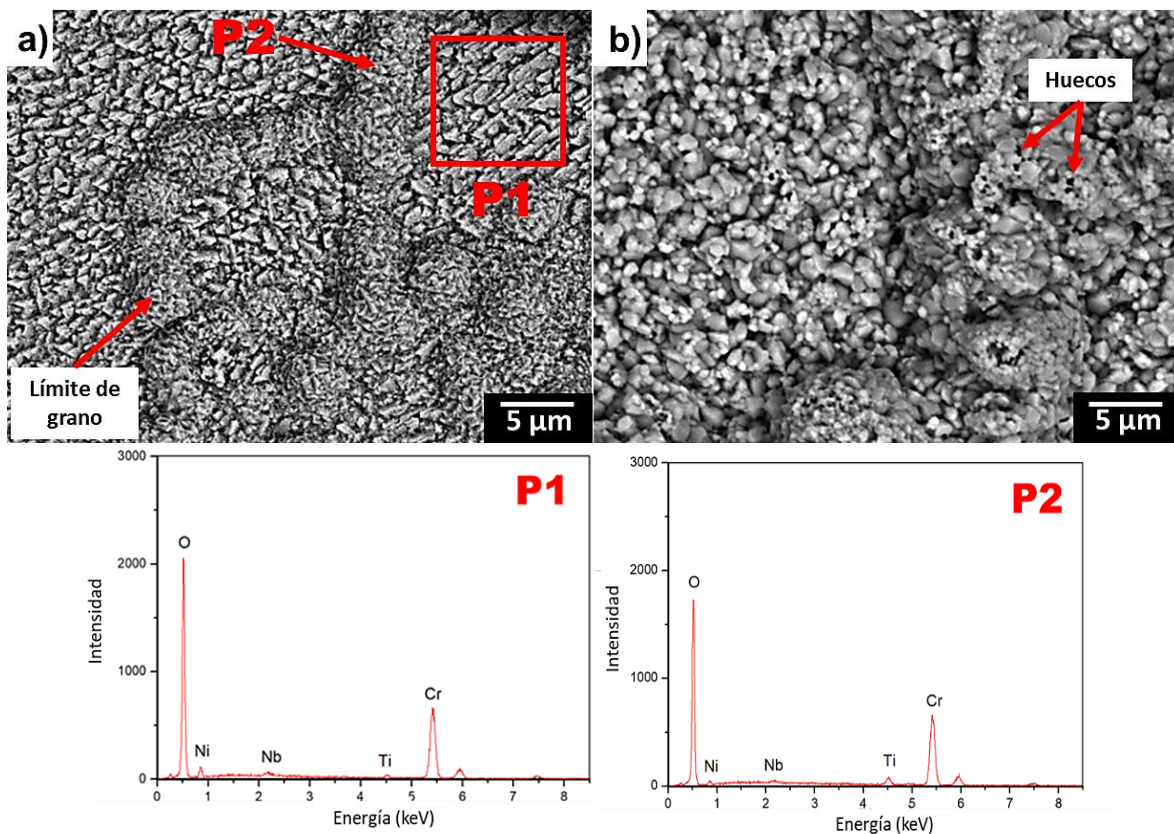


**Figura 4.15** Morfología superficial y EDX de muestras de Inconel 625® fabricado por manufactura convencional “W” oxidadas por 15 h a: a) 900°C y b) 1000 °C.

Imágenes de electrones secundarios de las muestras fabricadas por AM y que fueron oxidadas por 15 horas a 900 y 1000 °C se muestra en las Figura 4.16-a y b. El análisis de estas imágenes indica que la morfología de los óxidos formados sobre la superficie cambia con respecto a la temperatura. Particularmente, a 900 °C (Figura 4.16-a) se observa la formación de cristales columnares cuyo crecimiento se debe a la orientación celular dendrítica en distintas direcciones de los granos, esto se explica porque la nucleación y crecimiento de los óxidos para estas muestras es dependiente en gran medida de la posible orientación cristalográfica del sustrato [8].

En cambio, a 1000 °C, la morfología de los cristales encontrados en la superficie fue similar a la de pequeños aglomerados de forma quasi-nodular (Figura 4.16-b). Además, la superficie presenta una cantidad considerable de huecos, los cuales, sin duda, funcionan como una ruta más fácil y rápida para la difusión del oxígeno desde la interfaz óxido-gas hasta la interfaz óxido-metal y que favorecen la formación de nuevos óxidos para esta condición.

Es importante mencionar que, para ambas temperaturas de prueba en esta condición de manufactura, se comprobó que la composición química de los productos encontrados sobre la superficie es principalmente rica en cromo (Cr) y oxígeno (O), elementos que se asocian con la presencia de la fase cromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y que fue detectada por medio de DRX. La presencia de los elementos Nb, Ni y Ti de los análisis puntuales de EDX (Figura 4.16) muestran que estos se presentan con menor intensidad en los espectros, pudiendo ser asociado a la oxidación de fases ricas en ellos, como puede ser, la fase  $\delta$ - $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ,  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Ti}$  o  $\gamma''$  ( $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ).



**Figura 4.16** Morfología superficial y EDX de muestras de Inconel 625® fabricado por manufactura aditiva “AM” oxidadas por 15 h a: a) 900°C y b) 1000 °C.

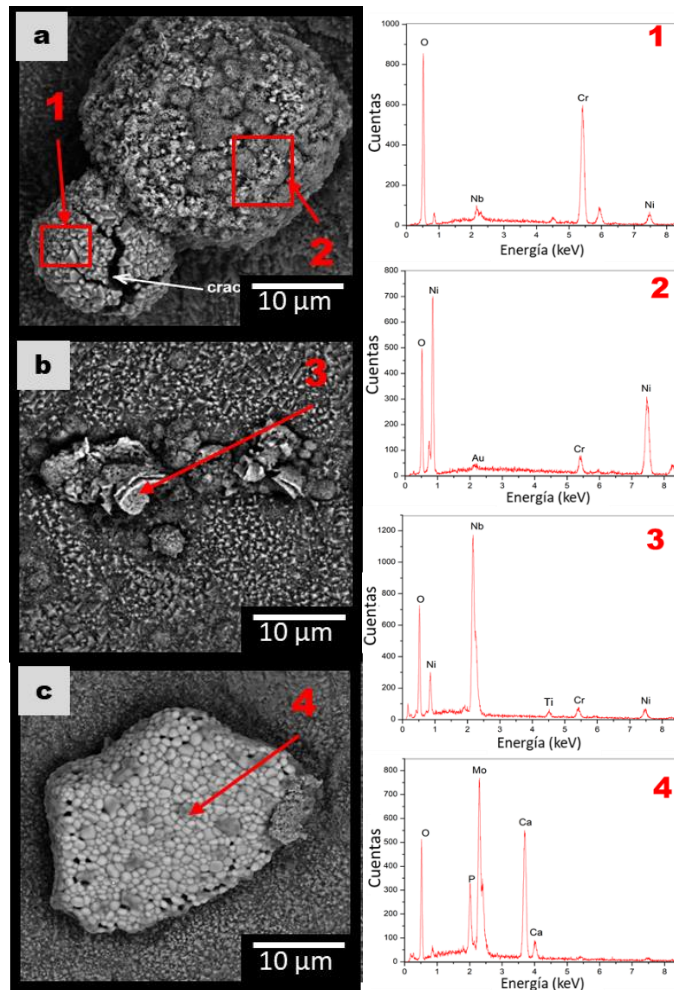
#### 4.2.2.3.1.1 Formación de nódulos de óxido sobre la superficie de las muestras

Es importante mencionar que, como resultado de las pruebas de oxidación, la formación de nódulos de óxidos sobre la superficie de las muestras fabricadas en ambas condiciones fue una característica principal durante este estudio. Realizando estudios a mayor magnificación en el MEB se analizaron algunas de estas formaciones las cuales mostraron diferentes morfologías y composición química.

Es importante mencionar que la presencia de estos óxidos fue mayor para las muestras fabricadas por manufactura convencional que para aquellas que fueron fabricadas por manufactura aditiva independientemente de la temperatura de prueba.

#### 4.2.2.3.1.1 Nódulos formados en las muestras fabricadas por manufactura convencional.

A 900 °C y para tiempos de 15 y 25 horas, la cantidad de nódulos superficiales fue muy notable y variada con respecto a la morfología de los cristales que los formaban, tal y como se muestra en las figuras 4.17 y 4.18. El crecimiento de estas estructuras fue preferencial en los límites de grano y la mayoría de estos contenían cantidades considerables de cromo (Cr) y níquel (Ni), lo cual los relaciona con la presencia de la fase del espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , (Figura 4.17-a y Figura 4.18-a) y que también se obtuvo mediante DRX.

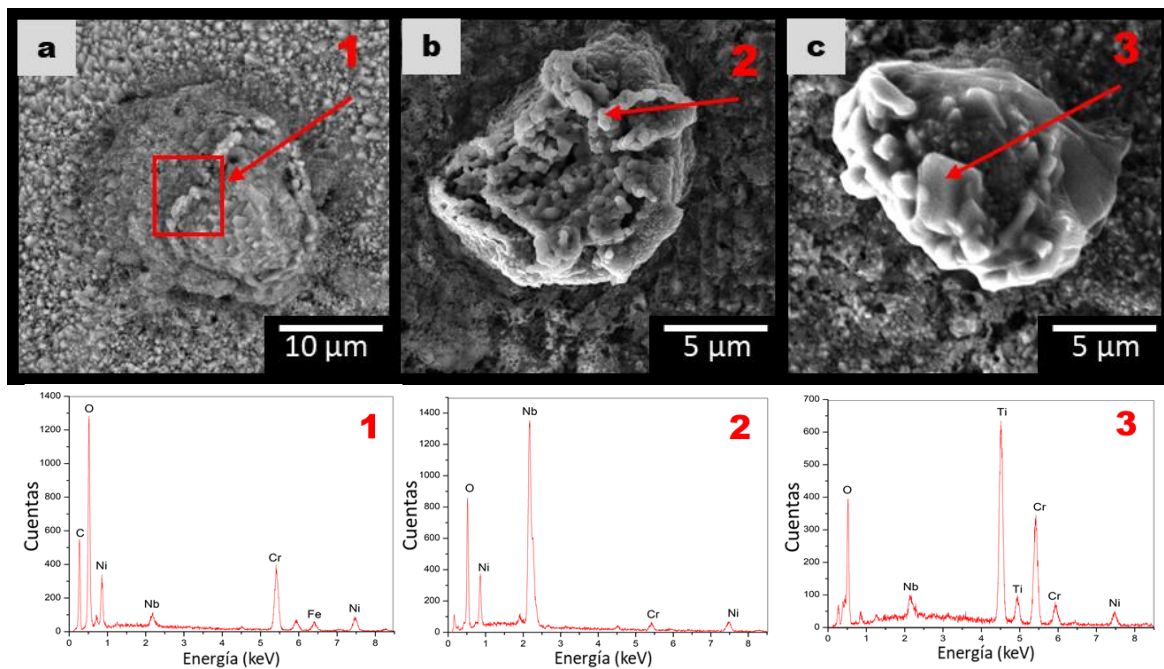


**Figura 4.17** MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional expuestas a 900 °C por 15 horas y principalmente ricos en: a) Ni-Cr Mo, b) Nb y c) Mo.



Estos arreglos estaban distribuidos de forma homogénea en toda la superficie, así como, pequeños grupos de óxidos ricos en niobio (Nb), (Figura 4.17-b y Figura 4.18-b) y también se encontraron algunos nódulos ricos en molibdeno (Mo), a tiempo de 15 h (Figura 4.17-c), es importante mencionar que estos óxidos mostraron una morfología de cristales esféricos y que se identificaron por su tonalidad más clara, con respecto a los que contenían cromo y níquel.

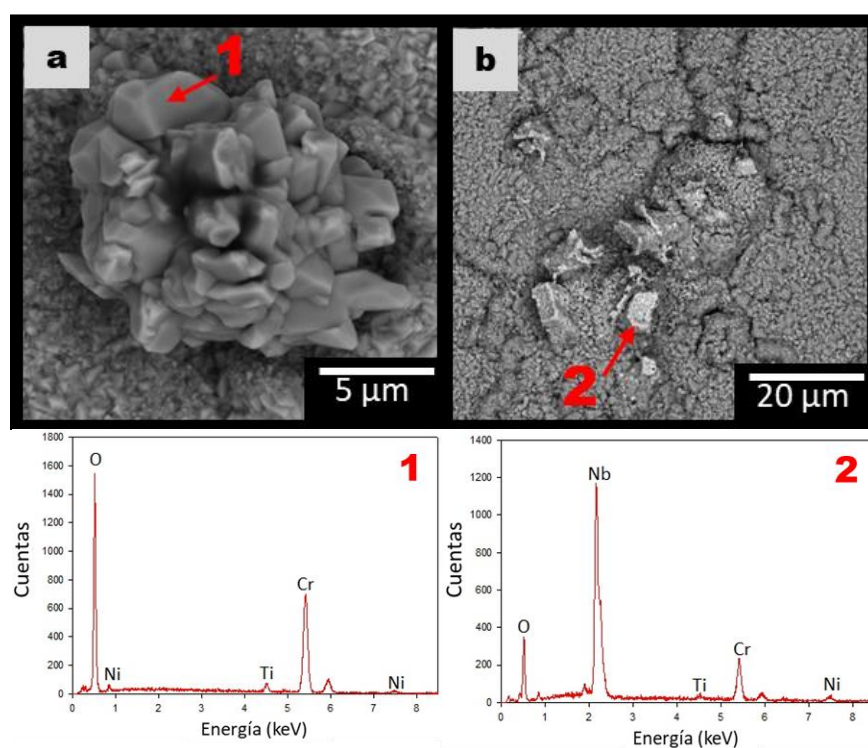
Finalmente, después de la oxidación por 25 h, además de los óxidos mencionados en el párrafo anterior, la formación de nódulos pequeños ricos en Ti, que a tiempo menor no se habían formado, fue también identificada en la superficie (Figura 4.18-c), esto probablemente porque para esta temperatura, Ti puede difundir y reaccionar con el oxígeno en sitios preferenciales de los límites de grano. A 900 °C el mapeo obtenido para estas condiciones de manufactura convencional se presenta en la discusión de resultados.



**Figura 4.18** MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional expuestas a 900 °C por 25 horas y principalmente ricos en: a) Ni-Cr, b) Nb y c) Ti.

El aumento de la temperatura de oxidación a 1000 °C para las muestras oxidadas de manufactura convencional favoreció en gran medida la formación casi exclusiva de nódulos con composición química principalmente rica en Cr con presencia de Ni y Ti, y que fueron encontrados después de la oxidación por 15 y 25 horas. Estos nódulos presentaron morfologías similares para ambos tiempos y un ejemplo se muestra en la Figura 4.19-a.

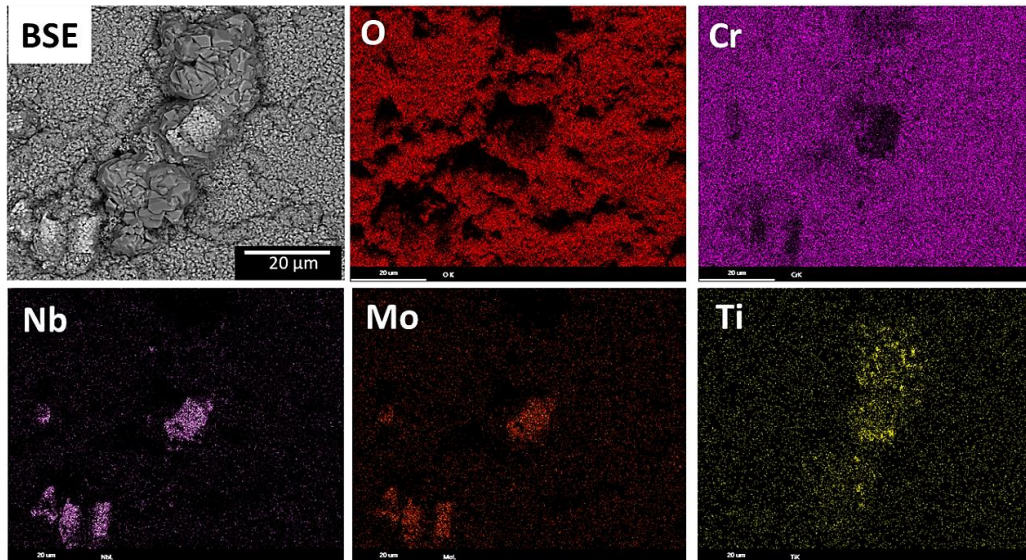
Las morfologías de los pequeños grupos de óxidos ricos en Mo y Nb que se formaron a 25 horas (Figura 4.19-b), fueron muy similares como los que se encontraron a 900 °C que se basan principalmente en cristales esféricos.



**Figura 4.19** MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional expuestas a 1000 °C: a) 15 h y b). 25 h.

Como una manera de realizar una caracterización más completa de la distribución de elementos en los nódulos encontrados, la Figura 4.20 muestra una imagen de electrones retrodispersados de un nódulo con el correspondiente mapeo de elementos, realizado por medio de espectroscopia de rayos-X y que fue realizado sobre los óxidos formados en la superficie de las muestras después de 25 h de oxidación a 1000 °C. Estas imágenes sugieren que la superficie de la aleación estaba cubierta principalmente por óxido de cromo, con formación de pequeños grupos de óxidos ricos en Mo, Nb y Ti.

Con la información obtenida de los espectros de DRX, las imágenes del MEB con su correspondiente análisis semicuantitativo de elementos en modo puntual y el mapeo de elementos, es posible proponer que el óxido de cromo cubre en mayoría la superficie de las muestras después de 25 horas de exposición a alta temperatura y como resultado de la oxidación de la matriz (fase gamma). Una vez formada la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , esta es estable y la formación de nódulos de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  es posible en sitios donde la matriz deja esta con una menor cantidad de óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y la formación de regiones ricas en  $\text{NiO}$  que, al reaccionar, forman nódulos de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  sobre la superficie. Aún y cuando níquel forma la mayor parte de aleación, la reducida movilidad de níquel en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puede ser la causa de que el espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  se encuentre solo en forma de nódulos y no como una capa estable, junto con los óxidos de titanio, molibdeno y niobio que fueron también observados bajo esta condición.

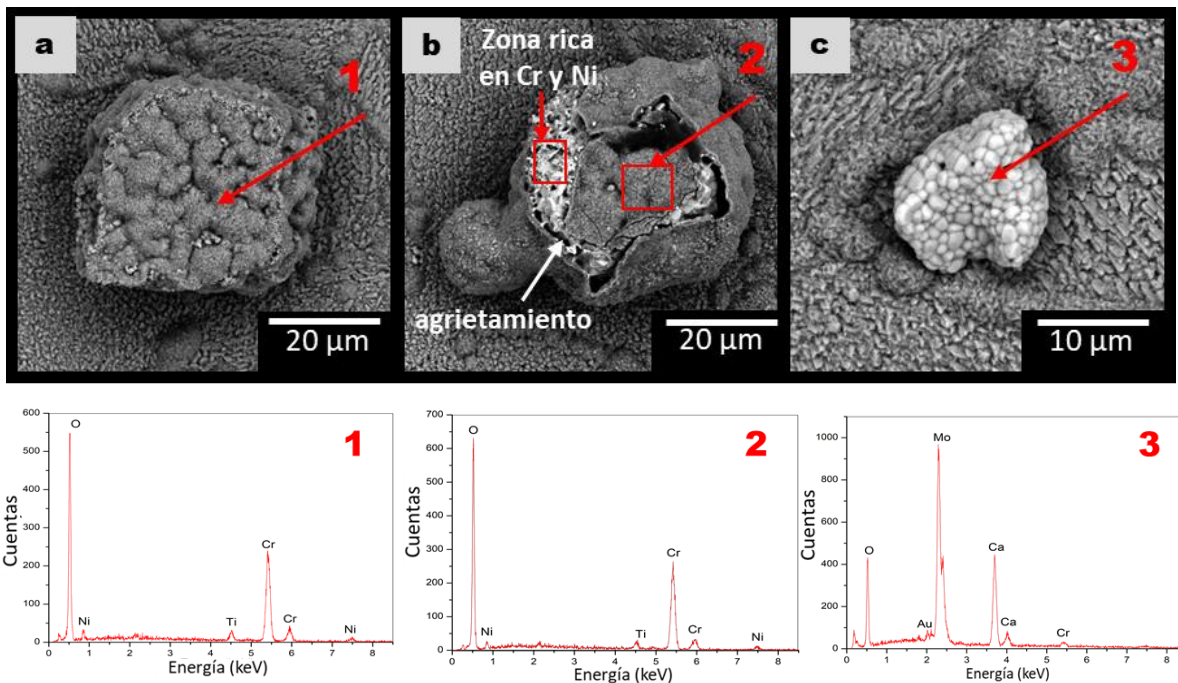


**Figura 4.20** Mapeo elemental de los óxidos formados en la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional y que fueron oxidadas a 1000 °C por 25 horas.

#### 4.2.2.3.1.1.2 Nódulos formados en las muestras fabricadas por manufactura aditiva.

Según los resultados para manufactura aditiva oxidadas a 900°C por 15 horas, aunque fueron varias las composiciones elementales y morfologías de algunos de los óxidos encontrados, los nódulos de óxido no fueron tan comunes en la superficie total de las muestras, a excepción de algunos que fueron ricos en Cr y Ni, y que pueden ser asociados con la formación de la fase del espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (Figura 4.21-a y b).

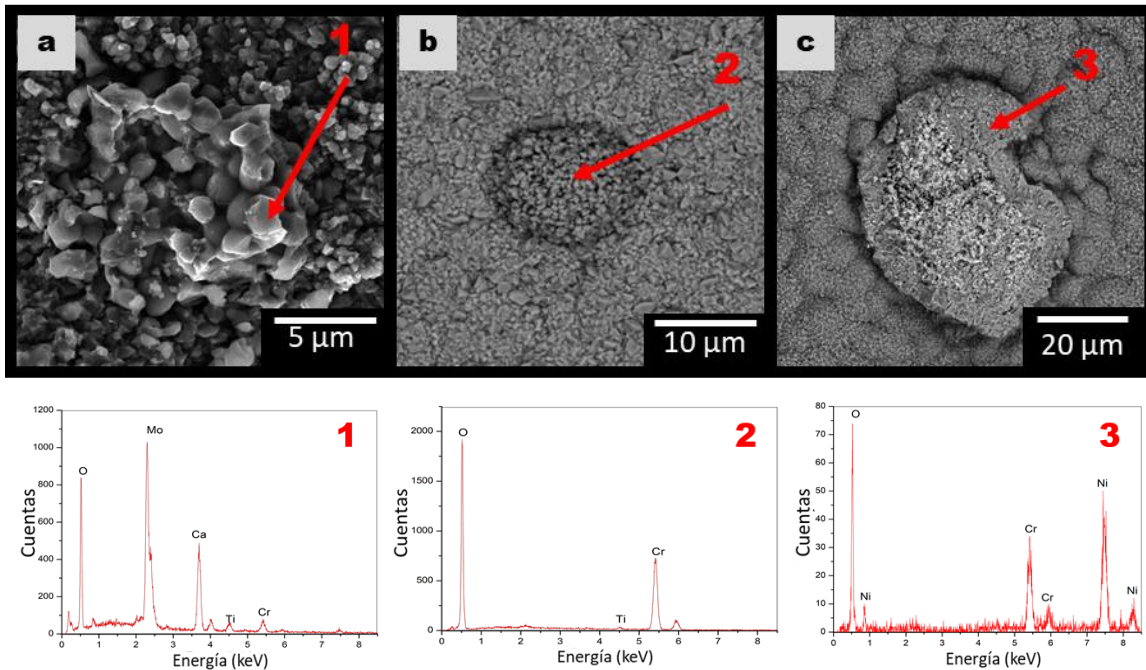
Curiosamente, en algunas zonas, puede apreciarse que estos óxidos presentaron agrietamiento, teniendo la fase donde se experimenta las fracturas las mismas características físicas que el óxido que se forma sobre la matriz metálica, lo que sugiere que,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crece a una mayor velocidad y literalmente envuelve al óxido  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (Figura 4.21-b) aunque también se encontraron algunos nódulos ricos en Mo-Ca (Figura 4.21-c).



**Figura 4.21** MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura aditiva expuestas a 900 °C por 15 horas y principalmente ricos en: a), b) Ni-Cr y Ti y c) Mo.

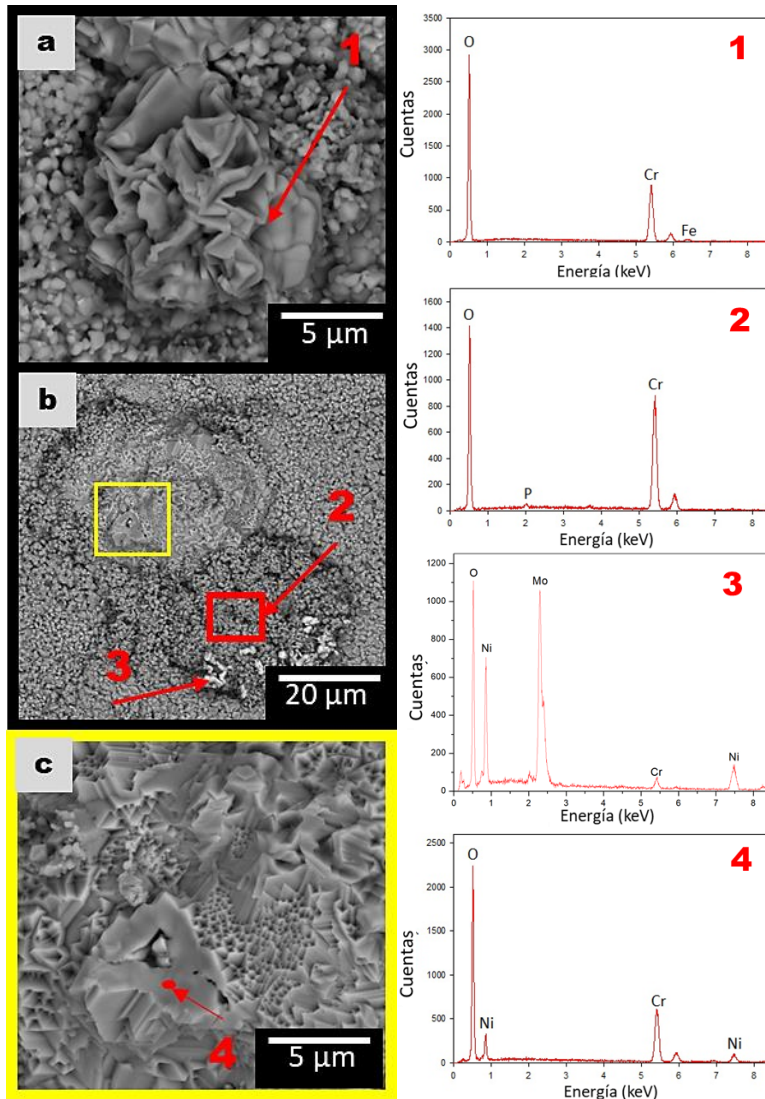
La Figura 4. 22 muestra los principales nódulos formados sobre la superficie de las muestras de manufactura aditiva oxidadas a 900 °C por 25 horas. Como se puede apreciar los nódulos son principalmente ricos en Mo-Ca (Figura 4. 22-a), Cr (Figura 4. 22-b) y los ricos en Ni-Cr (Figura 4. 22-c) asociados al espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . Comparando estas composiciones de los nódulos con respecto a las obtenidas en las primeras 15 horas, se nota que el incremento del tiempo no influye en la composición química elemental, pero sí en su morfología.





**Figura 4. 22** MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura aditiva expuestas a 900 °C por 25 horas y principalmente ricos en: a) Mo, b) Cr y c) Ni-Cr.

En cambio, la oxidación de las muestras a 1000 °C, el caso fue similar como para manufactura convencional, con el aumento de la temperatura, las muestras fabricadas por manufactura aditiva favorecieron la formación de nódulos exclusivamente ricos en cromo, Cr, como lo muestra la Figura 4.23-a después de 15 h. Después a medida que el tiempo de oxidación se incrementaba, se facilitó la formación de óxidos mixtos como los relacionados al espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  acompañados de pequeños cristales de óxidos ricos en Mo y Ni como se muestra en las figuras 4.23-b y c, y que representa la formación de óxidos después de 25 horas de oxidación.



**Figura 4.23** MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura aditiva expuestas a 1000 °C: a) 15 h, b) 25 horas y c) magnificación de la zona marcada en amarillo de la imagen b).

Por los resultados obtenidos en el análisis de superficies para los dos tipos de manufactura tanto convencional, así como, de manufactura aditiva, se puede mencionar de forma general lo siguiente:

- En ambos tipos de manufactura la oxidación fue preferente en los límites de grano, la composición química elemental de la matriz de óxido para ambos tipos de manufactura y temperaturas fue rica en O y Cr, elementos que se relacionan a la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero en manufactura aditiva hubo presencia de Ti y Nb. La formación de nódulos fue mayor en manufactura convencional, estos presentaron una distribución casi homogénea en toda la superficie.

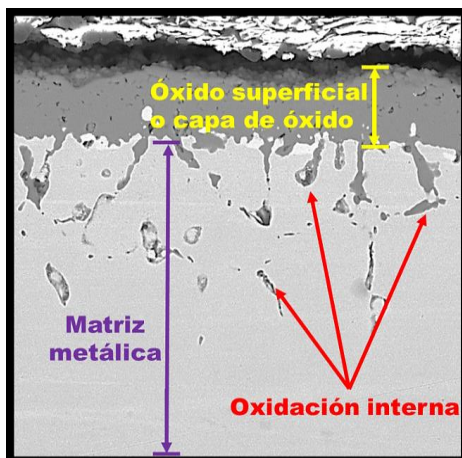
- Las composiciones químicas elementales de los nódulos fueron similares para los dos tipos de manufactura independientemente de los tiempos y temperaturas de oxidación, siendo estos principalmente ricos en Cr, Ni, Nb y Mo; con la diferencia que en manufactura convencional a 900 °C se formaron algunos ricos en Ti.

#### 4.2.2.3.2 Análisis metalográfico por MEB de sección transversal de los óxidos formados.

Para un análisis más detallado acerca del comportamiento de oxidación de la aleación INCONEL 625® se realizó el análisis metalográfico de las secciones transversales, con la finalidad de explicar el proceso de crecimiento de la capa de óxido formada.

Tal como se determinó en el análisis de las cinéticas de oxidación, Inconel 625® presentó curvas de oxidación que siguen la Ley de crecimiento parabólico, el cual está gobernado por difusión de iones y electrones en estado sólido.

Los óxidos pueden ser superficiales o internos; ambos se representan en la vista transversal de la Figura 4.24.

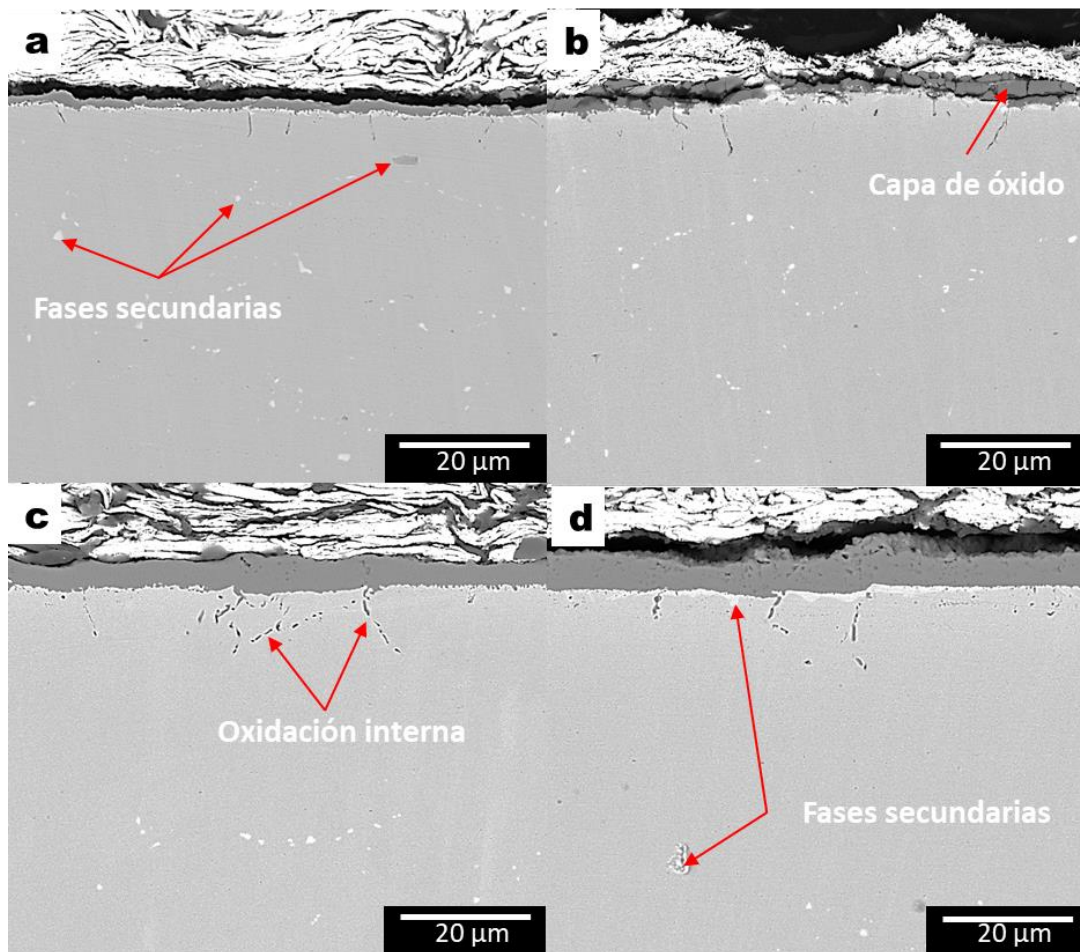


**Figura 4.24** Representación esquemática de la sección transversal de los óxidos formados en el metal.

Comenzando con el análisis de los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, la evaluación de la sección transversal para las muestras fabricadas con ambas técnicas de manufactura se muestran en las Figuras 4.25 y 4.26, se observó que, a 15 horas el material expuesto de Inconel 625® a 900 °C y 1000 °C presentó una capa homogénea que cubre totalmente la superficie (a excepción de la muestra de manufactura convencional oxidada por 25 horas 900°C donde la capa resultó con una gran cantidad de fracturas) lo cual sugiere una buena adhesión al sustrato metálico.

También es posible observar en las muestras la formación de óxidos productos del fenómeno de oxidación interna.

Particularmente, para las muestras fabricadas por manufactura convencional, en la Figura 4.25 se observa en todas las condiciones, una capa de aparente espesor promedio uniforme, adherente y un claro crecimiento conforme aumenta el tiempo y temperatura; aunque a 900 °C por 25 h (Figura 4.25 -b) la imagen muestra una capa en fragmentos, esto pudo haber ocurrido en el proceso de corte de la sección transversal o en el proceso de preparación de pulido de la muestra. También se puede observar sitios de oxidación interna y precipitación de algunas fases secundarias; el mayor crecimiento de la capa y de oxidación interna se dio a 1000 °C, sin embargo, las fases secundarias se formaron preferentemente a 900 °C distribuidas tanto en la matriz metálica como entre la interfaz óxido/metal.

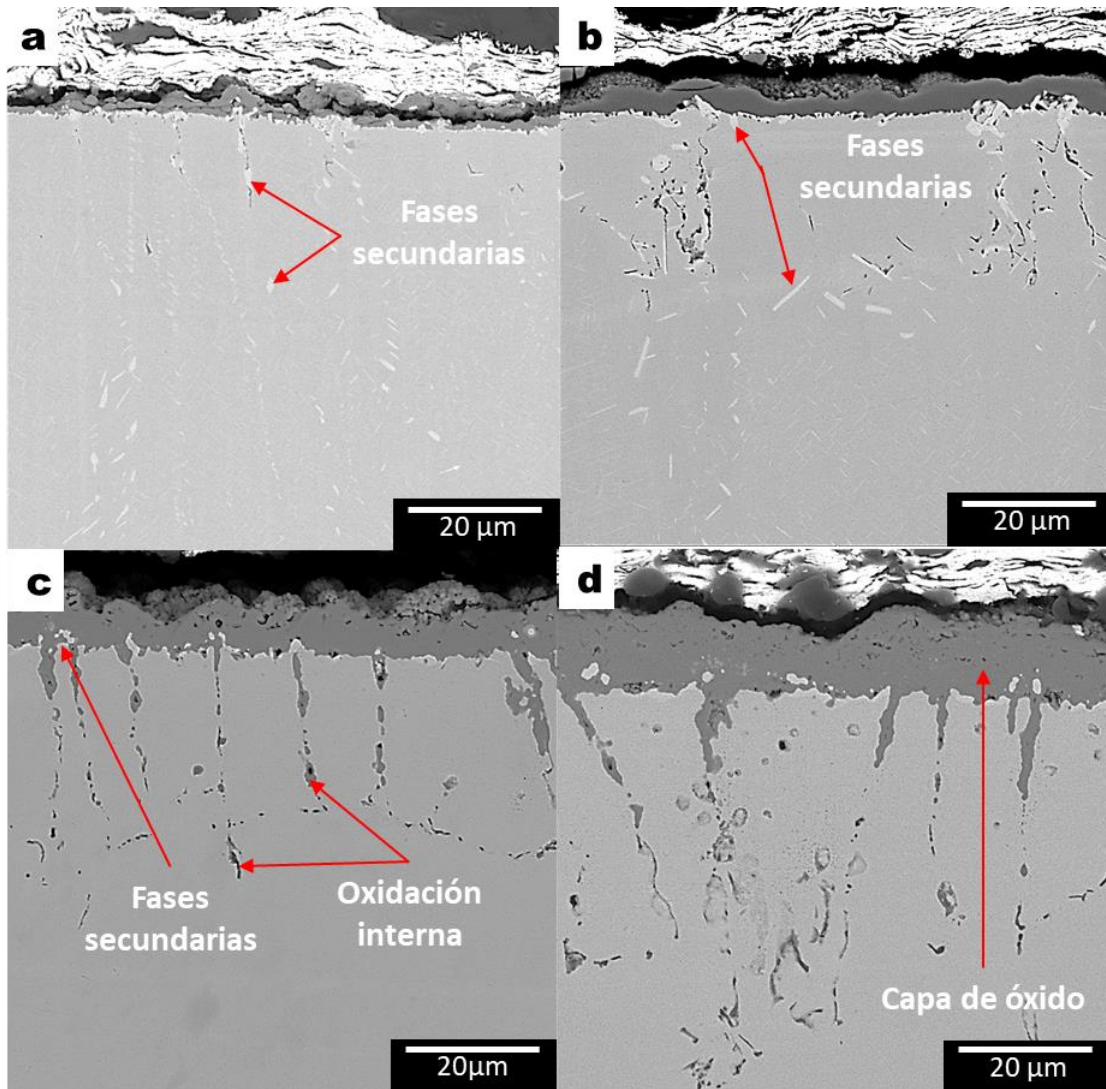


**Figura 4.25** Secciones transversales de muestras oxidadas de manufactura convencional: a) 15h-900 °C, b) 25h-900 °C, c) 15h-1000 °C y d) 25h-1000 °C.

Adicionalmente, en la Figura 4.26 se muestran imágenes de electrones retrodispersados para la sección transversal de las muestras fabricadas por manufactura aditiva oxidadas a 900 y 1000 °C por 15 y 25 horas. En estas imágenes se puede apreciar que la capa de óxido esta adherida de buena manera al sustrato, sin embargo, no es tan uniforme; además muestra un mayor crecimiento respecto al tiempo y temperatura, si se compara con las muestras fabricadas por manufactura convencional. También, es posible notar que la precipitación de fases secundarias es mayor que en las muestras de manufactura convencional y particularmente, a 900 °C, las fases secundarias presentan morfología de agujas y se encuentran dispersas en la matriz  $\gamma$  en arreglos columnares, formando bloques de precipitados, inter e intragranulares o, como una capa discontinua entre la interfaz óxido/metal. A 1000 °C, la presencia de fases secundarias es menor y estas se encuentran preferentemente en la interfaz óxido/metal. Esto puede ser atribuido a que, a esta temperatura se favorece la disolución de dichas fases o bien su oxidación para formar los precipitados de níquel niobio y molibdeno que fueron encontrados en los nódulos.

En las Figura 4.26, también se observa que la formación de óxidos internos es preferencial en los límites de grano, que muestran una forma columnar (morfología que se explicó en la descripción de la microestructura para manufactura aditiva); además es importante mencionar que, a 900 °C (Figura 4.26-a y b) la oxidación interna fue menor comparada con 1000 °C (Figura 4.26-c y d), esto se asocia a la precipitación de las fases secundarias a esta temperatura y principalmente las que se distribuyen en los límites de grano, ya que estas disminuyen la recristalización, lo que favorece la disminución de la oxidación interna.





**Figura 4.26** Secciones transversales de muestras oxidadas de manufactura aditiva: a) 15h-900 °C, b) 25h-900 °C, c) 15h-1000 °C y d) 25h-1000 °C.

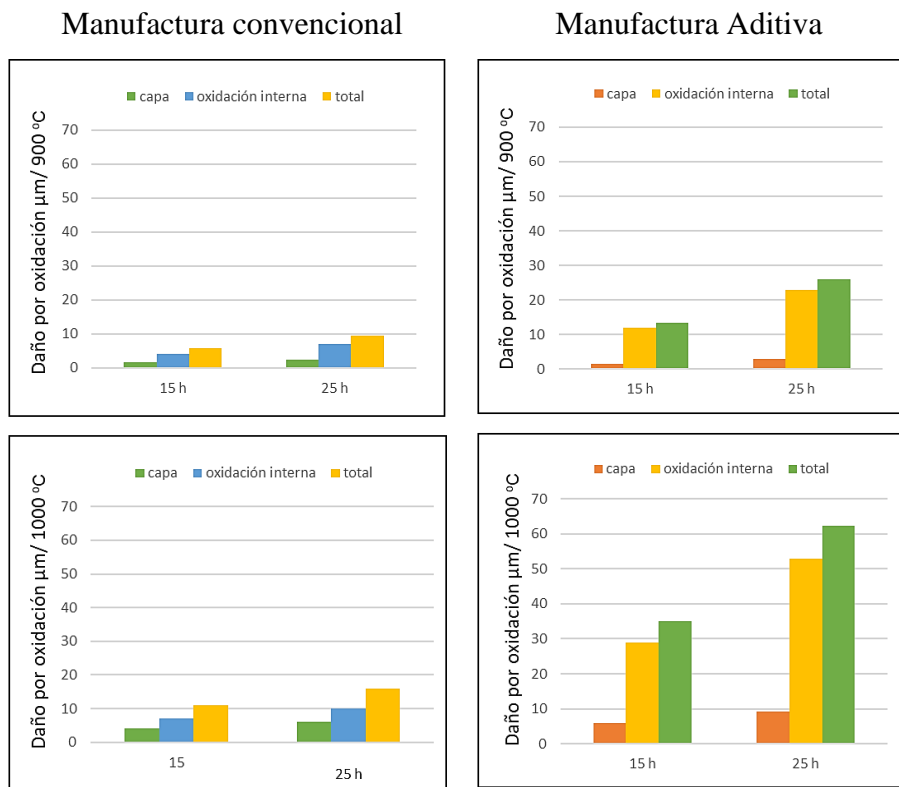
#### 4.2.2.3.2.1 Espesores de capa

De acuerdo con las figuras anteriores de sección transversal y asociado a las cinéticas de oxidación, se deduce que el espesor de la capa de óxido y la oxidación interna fueron creciendo respecto al tiempo y temperatura de exposición.

Los datos de crecimiento del espesor de la capa y de la oxidación interna fueron obtenidos del análisis de las muestras realizado mediante el *software* de captura del microscopio óptico marca OLYMPUS. Los valores promedio aproximados tanto del espesor de la capa como de oxidación interna para ambos tipos de manufactura fueron los siguientes:

- a) Muestras de manufactura convencional “W”, para tiempos de 15 y 25 horas: a 900 °C el espesor de la capa aumentó de 2  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$  y la oxidación interna de 4  $\mu\text{m}$  a 7  $\mu\text{m}$ ; a 1000 °C el espesor de la capa incrementó de 4  $\mu\text{m}$  a 6  $\mu\text{m}$  y la oxidación interna de 7  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ .
- b) Muestras de manufactura aditiva “AM”, para tiempos de 15 a 25 horas: a 900 °C el espesor de la capa aumentó de 1.5  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$  y la oxidación interna de 12  $\mu\text{m}$  a 23  $\mu\text{m}$ ; a 1000 °C el espesor de la capa incrementó de 6  $\mu\text{m}$  a 9  $\mu\text{m}$  y la oxidación interna de 29  $\mu\text{m}$  a 53  $\mu\text{m}$ .

Para una mejor apreciación, estos valores se graficaron y se presentan en la Figura 4.27 como un total de daño por oxidación en el material. Es posible observar que el daño por oxidación es mayor a 1000 °C en ambas manufacturas, lo cual es razonable si se considera que la aleación está diseñada principalmente para ser utilizada hasta una temperatura máxima aproximada de 1000 °C. La oxidación para manufactura aditiva tanto a 900 como a 1000 °C fue mayor respecto a manufactura convencional. Uno de los factores que puede favorecer este comportamiento de oxidación en manufactura aditiva es el tipo de microestructura (celular dendrítica), la literatura reporta que durante el proceso de construcción una gran cantidad de elementos no metálicos como el C, Si y O, pueden alojarse en los límites interdendríticos, que a su vez pueden formar inclusiones no metálicas [28], lo anterior sumado a el tipo de granos que crecen generalmente columnares y equiaxiales en los límites de una capa y otra durante la exposición del material a alta temperatura o en tratamientos térmicos [1], dan lugar a un crecimiento de granos heterogéneos con una probable cantidad mayor de límites de grano que no solo contribuyen a la formación de una capa menos uniforme (Fig. 4.26), si no que de manera general favorecen el proceso de oxidación en manufactura aditiva respecto a los granos equiaxiales en manufactura convencional.



**Figura 4.27** Gráficos de daño por oxidación para ambos tipos de manufactura.

#### 4.2.2.3.2.2 Análisis de composición química de las capas de óxido

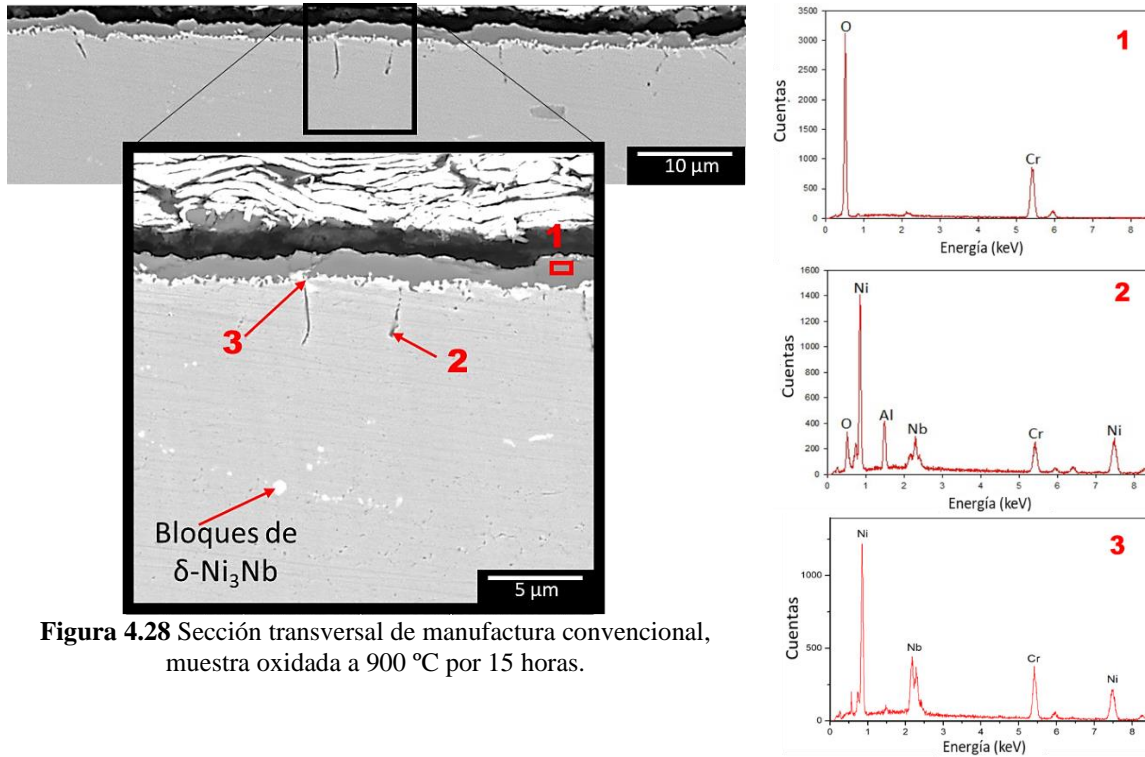
##### 4.2.2.3.2.2.1 Composición química elemental de las capas obtenidas en las muestras oxidadas a 900 °C en ambas manufacturas

A continuación, se presentan los análisis puntuales y mapeos elementales obtenidos mediante MEB/EDX para las muestras oxidadas a 900 °C de ambas manufacturas.

**Manufactura convencional (W):** En la Figura 4.28 se presenta el análisis de MEB/EDX de las muestras fabricadas por manufactura convencional y que fueron oxidadas a 900 °C por 15 horas. El espectro de composición química de rayos-X del punto 1 muestra la composición química elemental de la capa principal, la cual, contiene solamente cromo (Cr) como elemento principal y es relativa a la presencia de la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , lo que concuerda con la información obtenida por XRD para esta condición, temperatura y tiempo. De igual manera siguiendo el mismo análisis, se determinó que, el punto 2 de las muestras sugieren un óxido el cual es rico en aluminio y que puede ser relacionado con la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual es común encontrar en procesos de oxidación de aleaciones base níquel con estructuras que contienen la fase gamma prima [9].



Finalmente, la interfaz óxido/metal del punto 3, es rica en Ni-Nb de morfología globular, resultados que, sin duda, sugieren la presencia de la fase  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  y que también fue obtenida mediante XRD para estas mismas condiciones.

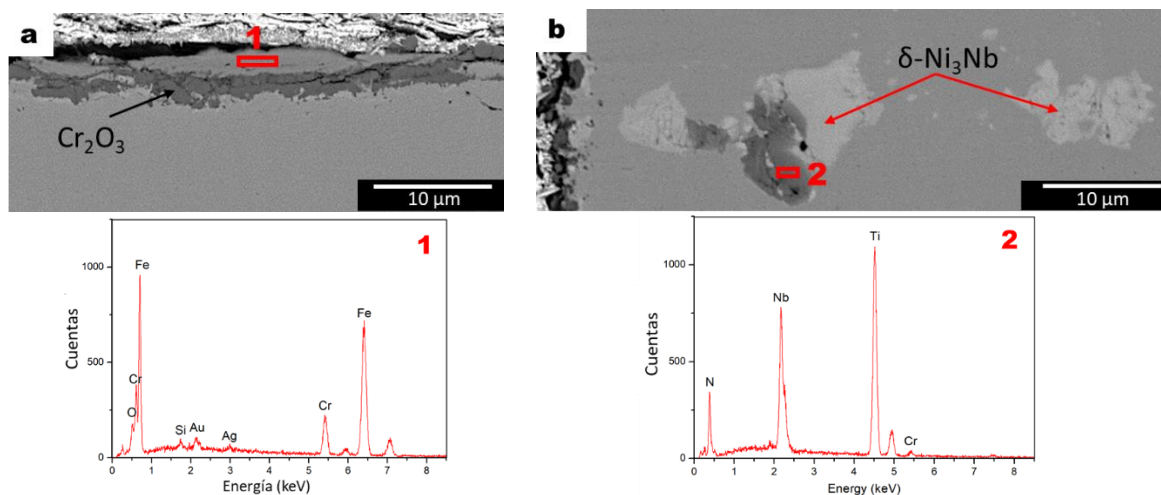


**Figura 4.28** Sección transversal de manufactura convencional, muestra oxidada a 900 °C por 15 horas.

En la Figura 4.29 se muestra una imagen de electrones retrodispersados de MEB/EDX tomadas de la muestra de manufactura convencional oxidada a 900 °C por 25 horas. El análisis por espectroscopia de rayos-X sugiere la formación de dos capas de óxido. La capa adherida a la matriz metálica corresponde a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mientras la capa externa es principalmente rica en Fe seguido de Cr; así mismo se muestra también que, algunos precipitados en la matriz metálica presentaron morfologías que a 15 horas no se encontraron. Lo anterior se explica a continuación:

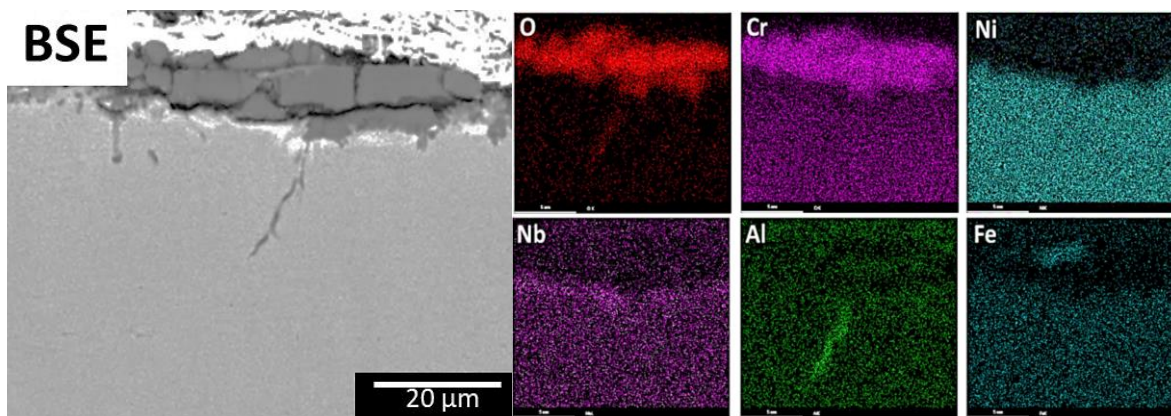
La Figura 4.29-a demuestra que a 900 °C por 25 horas se formó óxido rico en Fe y Cr, el cual se asocia a espineles; este tipo de óxido no se presentó como una capa uniforme, ni tampoco de forma repetitiva en la sección transversal de la capa, razón por la cual se asume no fue identificada por medio de DRX. En contraste, en la Figura 4.29-b se muestra que por debajo de la capa de óxido existen zonas aisladas con bloques de precipitados ricos en Nb relacionados con la fase  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ , y bloques ricos en Ti asociados a los nitruros del tipo TiN.

La formación de estos bloques se asocia con la precipitación de fases como  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Ti y  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb las cuales, al experimentar este fenómeno promueve la formación de zonas libres de estas fases lo cual incrementa la oxidación y reduce las propiedades mecánicas de las aleaciones base níquel en general [9].



**Figura 4.29** Sección transversal de manufactura convencional de muestras oxidadas, a) y b) fases nuevas a 900 °C por 25 h.

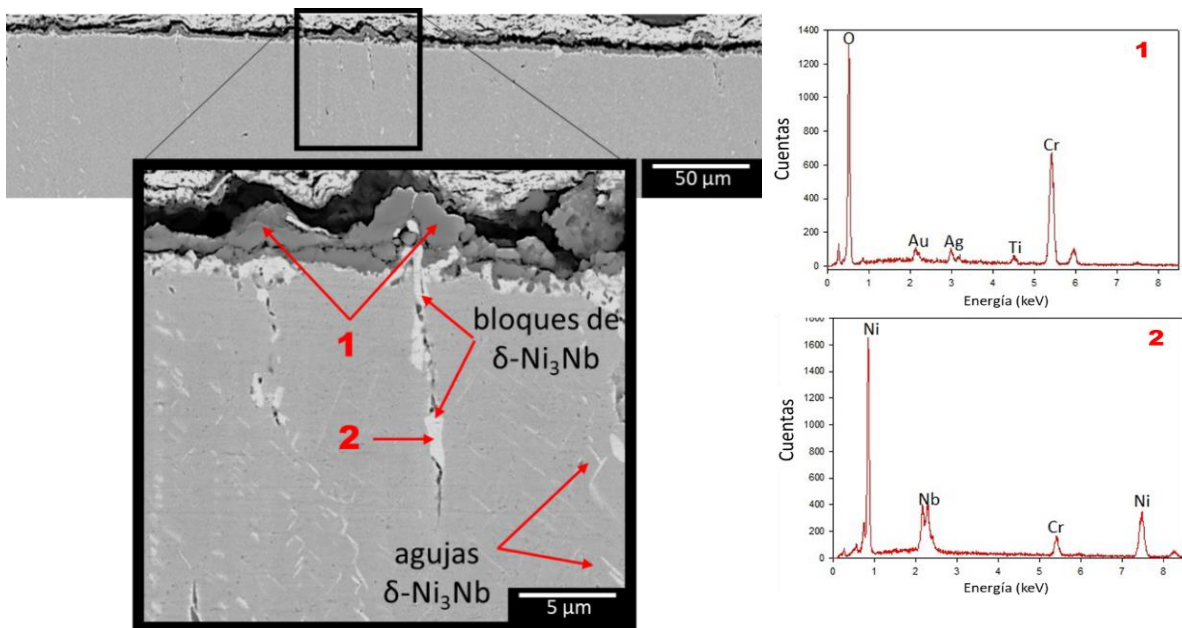
Para obtener una mejor representación de la distribución de los elementos en la capa de óxido, en la matriz y en los precipitados como fases secundarias, se realizó un mapeo por espectroscopia de rayos-X en una zona diferente de la misma muestra el cual se presenta en la Figura 4.30. Este análisis comprueba que la capa de óxido consiste principalmente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con presencia de espinel que contiene Fe en la interfaz capa de óxido/gas, precipitados ricos en Nb asociados a  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb entre la interfaz capa de óxido/ $\gamma$ -matriz y, un óxido rico en Al como resultado de oxidación interna.



**Figura 4.30** Mapeo mediante MEB-EDX en manufactura convencional de muestra oxidada a 900°C por 25 horas.

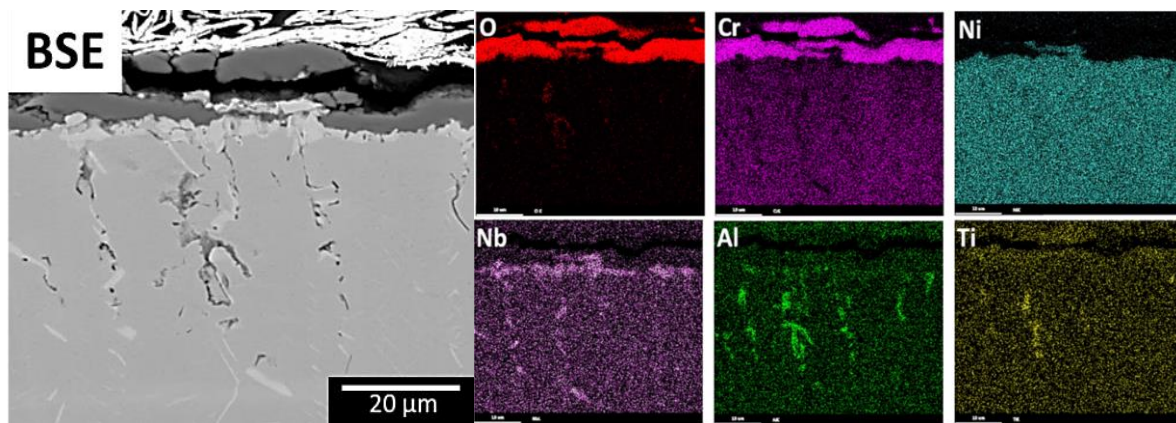
**Manufactura aditiva (AM):** El análisis de elementos presentes en regiones de la capa de óxido formada en las muestras de manufactura aditiva oxidada a 900 °C por 15 horas se presenta en la Figura 4.31. El espectro de composición de la capa muestra que esta es rica en óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con algunas trazas de titanio, información que concuerda con los análisis de DRX. Asimismo, el espectro del punto 2, el cual fue tomado en las zonas de tonalidad blanca en las imágenes, sugiere la presencia de la fase intermetálica  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ , que al igual que para manufactura convencional, fue encontrada en este estudio y mediante XRD.

Es importante mencionar que, la fase  $\delta$  precipitó con dos morfologías, la primera en forma de bloques distribuida cerca de la interfaz metal/óxido y también distribuida de forma columnar hacia el interior de la matriz  $\gamma$ , la segunda con morfología de agujas también distribuidas de forma columnar. La composición de la oxidación interna no se pudo obtener para esta condición, pero según se observa, esta se llevó a cabo de forma preferencial entre los límites de los bloques de  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  columnares y la matriz metálica, lo que se relaciona a que no son fases de estructuras coherentes, por lo tanto, los límites entre sus granos son concentradores de defectos cristalinos y por ende zonas de mayor energía que ayudan a la difusión preferente del oxígeno y nucleación de óxidos internos a través de ellas.



**Figura 4.31** Sección transversal manufactura aditiva de muestra oxidada a 900 °C por 15 horas.

El mapeo mediante MEB-EDX para las muestras de manufactura aditiva oxidadas a 900 °C por 25 h se muestra en la Figura 4.32. Se afirma que la composición elemental de la capa de óxido es rica en O y Cr, con poca adición de Nb y Ti, tal como se encontró en el análisis superficial. Así mismo, para estas condiciones, la oxidación interna es rica en Al y en ciertas zonas este elemento aparece junto con titanio (Ti) y que sin duda son productos de la oxidación preferencial de la fase gamma prima,  $Ni_3(Al, Ti)$ , y que se llevó a cabo en zonas de la interfaz de la fase delta ( $\delta-Ni_3Nb$ ) de los bloques columnares y la matriz metálica. Las fases asociadas con DRX son  $Cr_2O_3$  y  $\delta-Ni_3Nb$ ; para la oxidación interna podría asociarse a fases como  $Al_2O_3$  mixto con  $TiO_2$  que han sido reportadas en estudios previos [9] y en los diagramas Ellingham-Richardson [29].



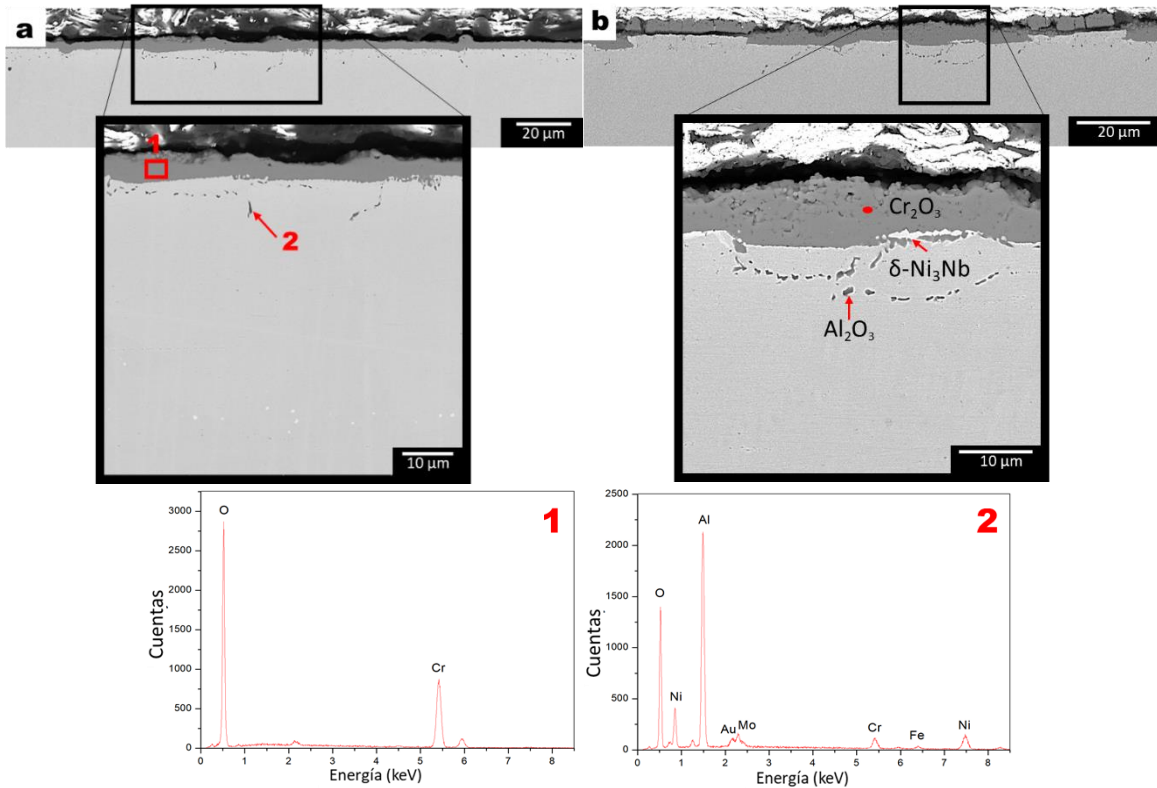
**Figura 4.32** Mapeo de composición química a manufactura aditiva de muestra oxidada mediante MEB-EDX a 900°C por 25 horas.

#### 4.2.2.3.2.2.2 Composición química elemental de las capas obtenidas en las muestras oxidadas a 1000 °C en ambas manufacturas.

**Manufactura convencional:** En la Figura 4. 33 se muestran los análisis de las secciones transversales de manufactura convencional oxidadas a 1000 °C por 15 y 25 horas. Se comprueba la formación de una capa estable de óxido de cromo (Cr), así como, un óxido interno rico en Al, estas composiciones se mantuvieron independientemente del tiempo de exposición. Para 15 horas (Figura 4. 33-a) se aprecia una capa muy estable y uniforme, respecto de la de 25 horas (Figura 4. 33-b) que presenta fractura, como se mencionó anteriormente, esto pudo ocurrir durante el corte o en la preparación de la sección transversal, pero también debido a los esfuerzos residuales que pueden formarse debido al crecimiento más rápido de la capa de óxido.

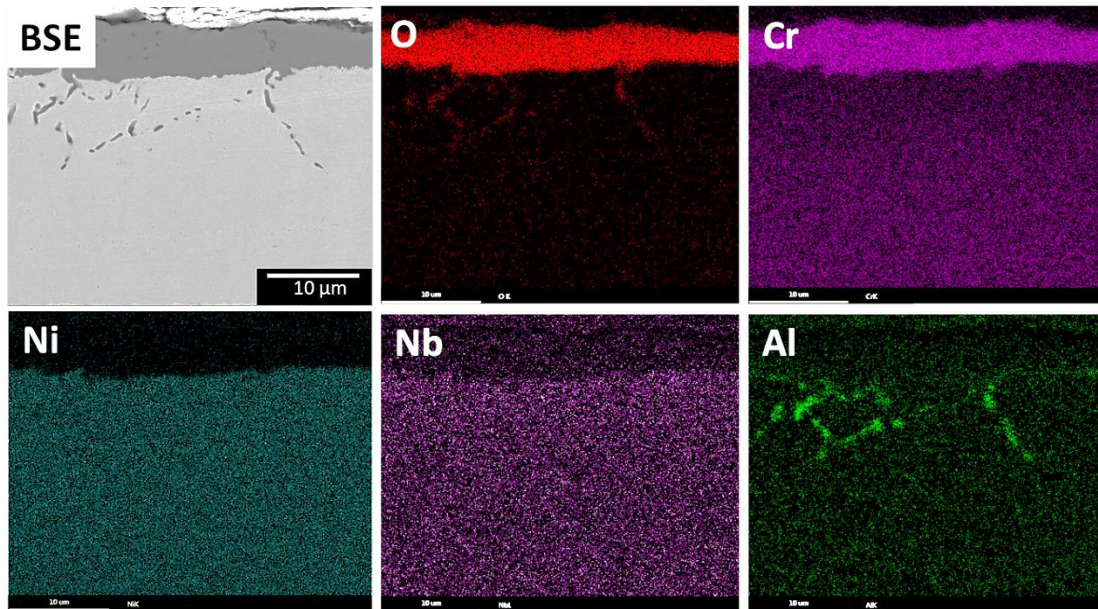


En el análisis también se observa que la fase  $\delta$  aparece solamente a 25 horas, esto puede ser debido a los aumentos utilizados, las áreas seleccionadas en el análisis o la temperatura de exposición (1000 °C), la cual es considerada de solubilidad para la mayoría de las fases intermetálicas de la aleación [30], razón por la cual no aparece tanto como a 900 °C.



**Figura 4. 33** Análisis MEB/EDX de sección transversal manufactura convencional de muestras oxidadas a 1000 °C a) 15h y b) 25 h.

Para comprobar la distribución de los elementos en la capa, se realizó un mapeo elemental a la probeta de W expuesta a 1000 °C por 15 horas mostrada en la Figura 4. 34. El análisis de mapeos de rayos-X presenta la composición elemental de la capa, la cual sigue siendo principalmente rica en Cr como la obtenida a 900 °C, la oxidación interna siempre preferencial en lo que son los límites de grano y rica en Al. A diferencia de 900 °C la fase asociada a  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb forma una capa más delgada y discontinua o de pequeños precipitados cerca de la interfaz metal/óxido. Debido a las condiciones de operación del equipo de análisis no se obtuvieron mapeos para la muestra expuesta a 25 horas.

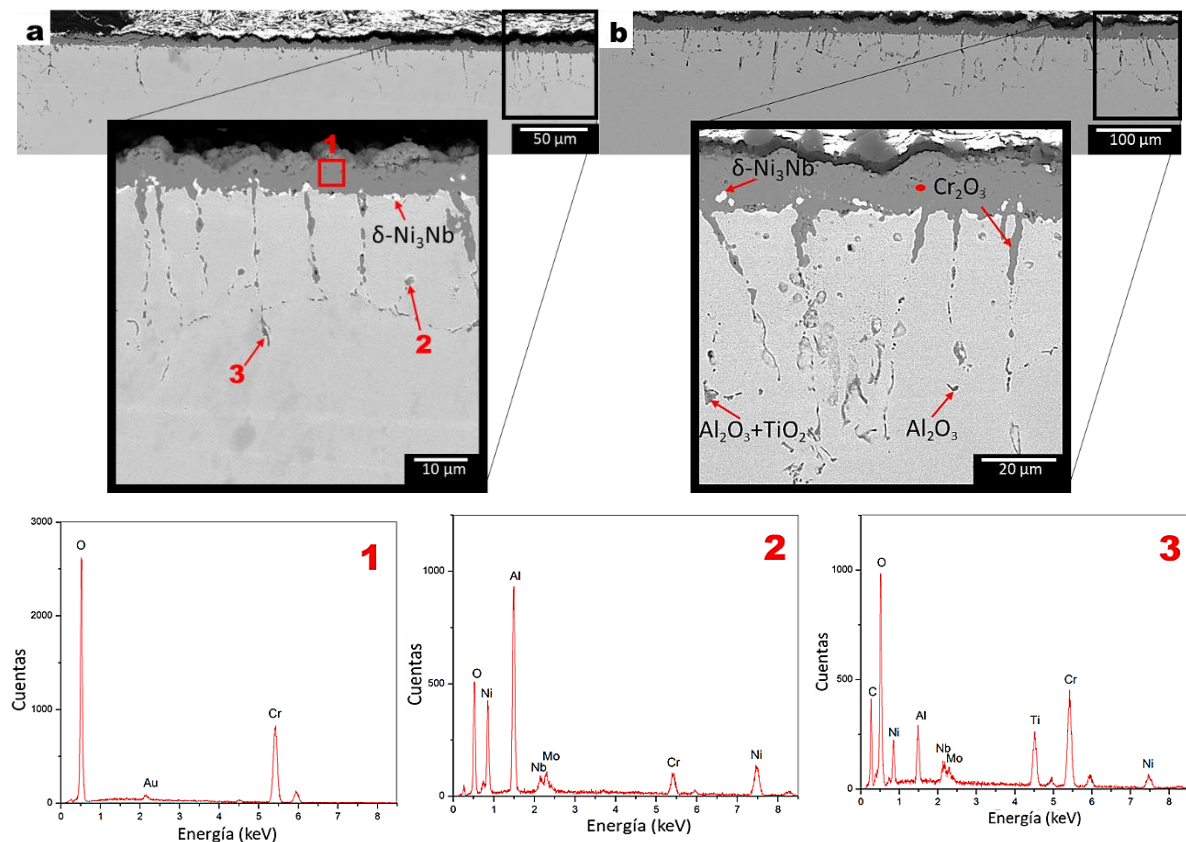


**Figura 4. 34** Mapeo de elementos mediante MEB-EDX a manufactura convencional de muestra oxidada a 1000°C por 15 horas.

**Manufactura aditiva (AM):** Como ha sido comentado en algunas secciones de este trabajo, el aumento de la temperatura de oxidación favorece los procesos de difusión, lo cual, sin duda, impacta el espesor de la capa, posibles cambios en la composición química elemental de los óxidos y sus morfologías.

En la Figura 4. 35 se presentan los resultados de análisis MEB/EDX de las secciones transversales de las muestras oxidadas de manufactura aditiva expuestas a 1000 °C por 15 y 25 horas. Se observan capas estables, de espesores irregulares y que parecen capas menos densas que las obtenidas para manufactura convencional a esta misma temperatura. Estas zonas irregulares, son resultado del seccionado transversal de los límites de grano y nódulos de óxido. Asimismo, el espectro de composición química de la Figura 4. 35-a, obtenido por rayos-X y que se presenta en el punto 1, comprueba que la capa que cubre la aleación es rica en cromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, los espectros de composición química reactivos de las zonas de los puntos 2 y 3 son relativos a productos de oxidación interna de la fase gama primera  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . Particularmente, el punto 2 sugiere la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aún y cuando existen otros elementos que están presentes en el espectro, estos se deben al volumen de interacción de los rayos-X con la muestra.

La composición química que sugiere productos de oxidación interna cambia un poco y en algunas zonas se encuentra titanio, lo cual comprueba que existe  $\text{TiO}_2$ , sin duda, producto de la oxidación de TiN. Finalmente, la fase asociada a  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  se presenta con morfología principalmente globular en zonas cercanas a la interfaz metal/óxido. La composición química, al igual que en manufactura convencional, no mostró notable variación con el incremento del tiempo de exposición (Figura 4. 35-b). Sin embargo,  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  comienza a presentarse como partículas no oxidadas entre la capa de óxido, esto puede generar esfuerzos en la capa de óxido que a su vez pueden propiciar el desprendimiento óxidos.

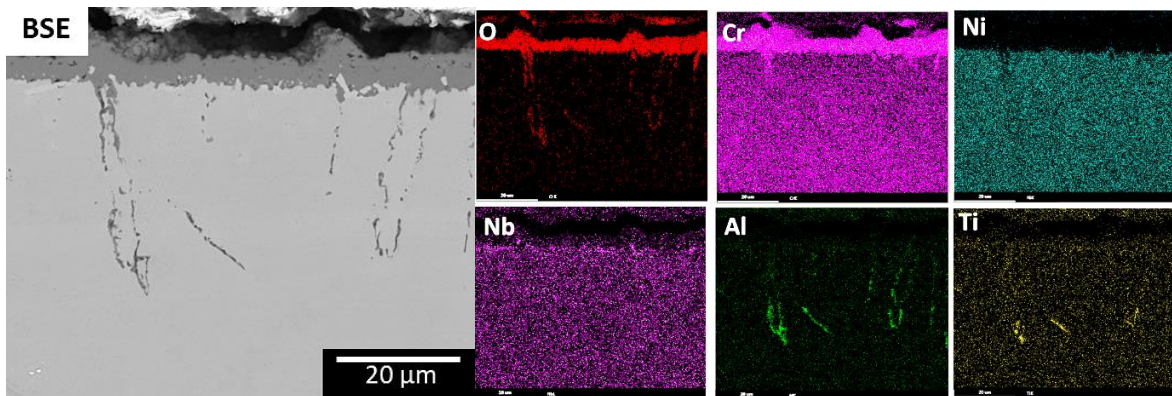


**Figura 4. 35** Análisis MEB/EDX de sección transversal manufactura aditiva de muestras oxidadas a 1000 °C a) 15h y b) 25 h.

En la Figura 4. 36 se presenta el mapeo de elementos para la probeta de manufactura aditiva oxidada por 15 horas a 1000 °C. El análisis comprueba que desde las primeras 15 horas existe una capa de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre la superficie de la misma, a su vez, se observa oxidación interna rica en Cr en la zona más cercana a la interfaz capa de óxido/matriz. Posteriormente, las señales que son relativas a los productos de oxidación interna mixta, que contiene mayormente aluminio y Ti ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ).



Las señales relativas al Nb que se asocian a  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb, a diferencia de manufactura convencional para este mismo tiempo, aparecen con mayor intensidad, esto significa que el comportamiento de precipitación y de solubilización de esta fase depende en gran medida del tipo de manufactura. Por condiciones del equipo del análisis no se obtuvieron mapeos elementales para la muestra expuesta a 25 horas.



**Figura 4. 36** Mapeo de elemental mediante MEB-EDX a manufactura aditiva de muestra oxidada a 1000°C por 15 horas.

### 4.3 Discusión de los resultados oxidación en aire quieto.

Los principales procesos inducidos térmicamente en este estudio, tal como lo plantea la revisión bibliográfica, son: (1) formación de cromia en la superficie de la aleación, (2) aparición de huecos y poros de Kirkendall, (3) oxidación interna [10] y (4) precipitación de fases secundarias [3,11].

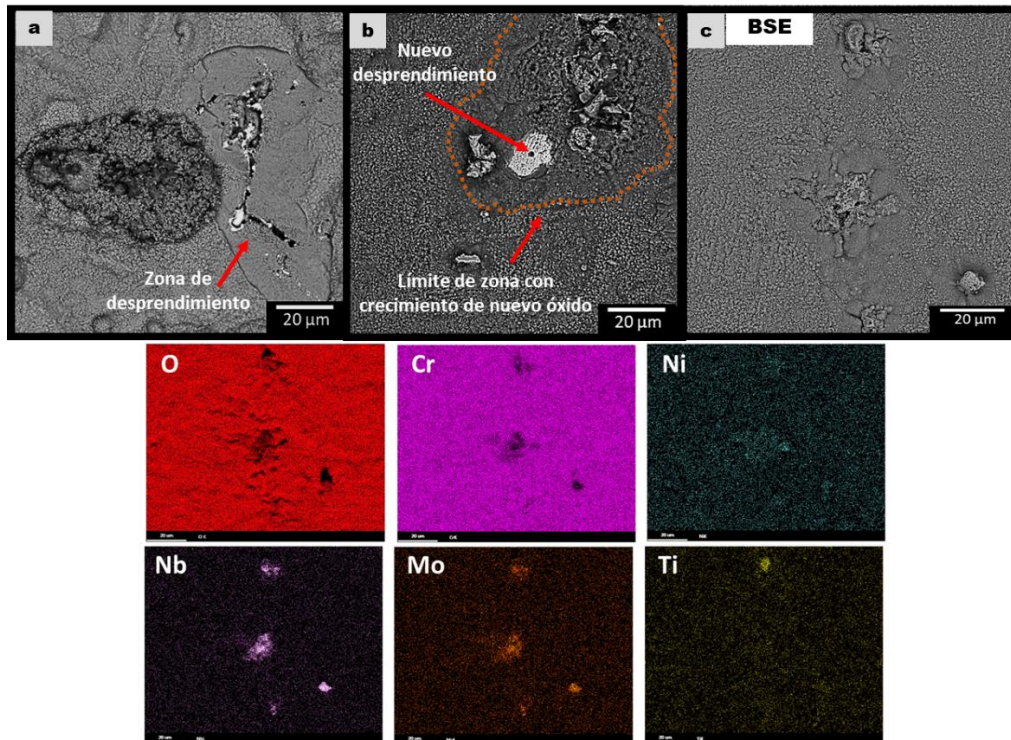
Los resultados del comportamiento de oxidación a alta temperatura de la aleación INCONEL 625®, bajo condiciones isotérmicas en aire quieto para manufactura convencional (W) y manufactura aditiva (AM), que fueron expuestas a 900 y 1000 °C por 25 horas, revelaron que la degradación del material de acuerdo con sus cinéticas de oxidación sigue el comportamiento de Ley parabólica, el cual está gobernado por difusión de iones y electrones a través de la capa de óxido. Para ambas temperaturas y tiempos de exposición como lo indica los estudios de XRD y MEB-EDX, la capa de óxido consiste principalmente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , con la diferencia que, para manufactura aditiva se encuentran pequeñas formaciones de óxido rico en Ti el cual, sin duda no aparece en los espectros de difracción debido a que solo se observó en zonas localizadas y dispersas en la aleación, asimismo, presenta un tamaño de grano muy pequeño, lo cual dificulta su aparición en el espectro de difracción.

Asimismo, la oxidación interna para manufactura convencional es exclusivamente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que para manufactura aditiva se compone de óxidos mixtos, tanto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como  $\text{TiO}_2$ . Un resultado interesante proporcionado por el análisis transversal, además de la oxidación interna, fue el comportamiento de precipitación de la fase intermetálica  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ . A 900 °C  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  se formó como una capa entre la interfaz óxido/ $\gamma$ -matriz y precipitados inter e intragranulares con distintas morfologías. Mientras, a 1000 °C solo se presentó con morfología tipo bloque (muy pocos respecto a los formados a 900 °C). Este tipo de comportamiento es mostrado en estudios previos [11-13, 21].

Adicionalmente, el estudio del comportamiento de oxidación de la aleación Inconel 625 por análisis superficiales de MEB/EDX a 900 y 1000 °C, sugiere que el crecimiento de los óxidos es preferencial en los límites de grano, también estos óxidos se presentan como nódulos. Para las muestras de manufactura convencional “W”, la oxidación comienza con la formación de cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Fig. 4.15), mientras para manufactura aditiva “AM” comienza con cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con adiciones de Nb y Ti (Fig.4.16).

Mediante el diagrama de Ellingham-Richardson se puede asumir que, de acuerdo con la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), la formación del óxido de cromo se verá altamente favorecido, asimismo, la cantidad %wt que presenta Cr con respecto a los otros elementos como el Ti y Al en la aleación es mucho mayor como lo indica su composición química, con lo cual la probabilidad de la formación de este óxido sobre la superficie es mayor. Las señales de Nb encontradas en la composición de las muestras de AM fueron reportadas y explicadas por la diferencia de los coeficientes de difusión en cromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de los elementos en cuestión, siendo el coeficiente de difusión del niobio Nb mayor que el coeficiente de difusión del Cr para el rango de temperaturas estudiado [14].

Los nódulos formados en la superficie se presentaron principalmente en las muestras fabricadas por manufactura convencional, con respecto a la manufactura aditiva y, además, las composiciones químicas de los mismos fueron variadas y dependían del tipo de manufactura. A 900 °C, los nódulos fueron ricos en Ni, Cr, Mo, Nb y Ti. Sin embargo, a 1000 °C se da la formación casi exclusiva de nódulos ricos en Ni-Cr y algunos nódulos dispersos a lo largo de la superficie, con adiciones de Mo y Nb. La gran mayoría de los nódulos sobre las superficies para todas las condiciones fueron ricos en Ni y Cr, que se asociaron a la fase  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  cuya presencia se detectó por medio de DRX, y estos, mostraron un tamaño mayor que el resto de los nódulos que contenían otros elementos. Es importante mencionar que, esta fase de óxido no es deseable, debido a la presencia de poros en los nódulos, provocando inestabilidad mecánica e induciendo esfuerzos de tensión, promoviendo la formación y propagación de grietas como fue sugerido por Osorio y col. [15], de hecho, algunos de los nódulos experimentaron fractura, este fenómeno se presenta claramente en la Figura 4. 37-a y b, en esta se observa el desprendimiento y formación de grietas en ambas manufacturas, a su vez estas zonas favorecen la formación de nuevos nódulos. El mapeo elemental de la Figura 4. 37-c muestra, que en estas zonas de desprendimiento tienden a formarse los nódulos de óxidos ricos en Nb, Mo y Ti. La presencia de Calcio en los nódulos de óxidos ricos en Mo (Figuras 4.17-c y 4.21-c) se asocia a contaminación del material desde su manufactura inicial, ya que el CaO es utilizado como separador de polvos para evitar la adhesión y fortalecer la formación de polvos esféricos; además el Ca también es utilizado como desoxigenador de los polvos durante el método de sinterización [16].



**Figura 4.37** Fracturas y desprendimientos típicos encontrados en las superficies oxidadas de las muestras a) manufactura aditiva oxidada a 1000 °C por 15 horas y b) manufactura convencional oxidada a 900 °C por 25 horas y c) mapeo elemental de los nuevos óxidos formados en W a 900 °C por 25 horas.

El análisis de microscopía electrónica de barrido realizado para la sección transversal de las muestras fabricadas por manufactura convencional reveló la formación exclusiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como óxido interno en ambas temperaturas, siendo estos encontrados en zonas similares a los límites de granos (Figuras 4.30 y 4.34). En cambio, para manufactura aditiva, los óxidos internos a 900 °C crecieron en la interfase de la fase  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  y los granos de la matriz gamma ( $\gamma$ ), estos presentaron una composición mixta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en ambas temperaturas, sin embargo, a 1000 °C estos óxidos se acompañaron de oxidación interna simultánea de Cr (Figuras 4.32 y 4.36).

No se espera la oxidación interna y externa simultánea de Cr, estas regiones no pueden explicarse simplemente por un proceso de oxidación interna; estas quizás se originaron con regiones de baja densidad, que pueden ser generadas por la coalescencia continua de varias vacantes sumadas con la porosidad del material o comúnmente denominado efecto de Kinkerdall, que posteriormente se llenan por la difusión de oxígeno en dirección a la interfase metal/óxido [10,17].

La oxidación interna se explica por la formación de vacantes metálicas ( $V_{Cr^0}$ ) generadas por la difusión externa de cationes principalmente de Cr ( $Cr^{3+}$ ), algunas de estas no se aniquilan y se unen, por lo que el Al y Ti se oxidan en las superficies libres; estos óxidos a su vez generan sumideros de nuevas vacantes internas, lo que genera el crecimiento de los óxidos internos [10, 18], que a su vez son preferenciales entre los límites de grano por ser los sitios concentradores de mayor energía y de rápida difusión para el oxígeno. La oxidación interna incrementó respecto al tiempo y temperatura.

Los resultados de sección transversal también revelaron la precipitación de la fase intermetálica  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb en la matriz- $\gamma$  para ambas manufacturas, mostrando dos morfologías a 900 °C (Figuras 4.28, 4.29 y 4.31), para manufactura convencional con morfología de bloques pequeños y agujas cortas, y para manufactura aditiva en grupos de bloques (más grandes respecto de los de manufactura convencional) y como agujas largas. En algunos estudios, ha sido reportado la dispersión de precipitados finos intergranulares de la fase  $\delta$  como bloques pequeños o como agujas cortas inter e intragranulares que mejoran las propiedades mecánicas de aleaciones base níquel a diferencia de los precipitados de bloques más grandes y agujas largas que facilitan el deslizamiento y recristalización de los granos [3, 19-20].

Por lo tanto, la morfología de la fase  $\delta$  a 900 °C de manufactura convencional es la que se perfila como favorecedora a las propiedades mecánicas de la aleación estudiada, esto puede asociarse también a inhibir la recristalización y controlar la microestructura de los granos equiaxiales que promueve a su vez la resistencia a la oxidación en manufactura convencional, caso contrario para manufactura aditiva, puesto que, las morfologías de  $\delta$  promueven el deslizamiento de los granos columnares, y por tanto, la recristalización de la microestructura, lo que hace rutas de difusión más fáciles para el oxígeno a través de los límites de grano para esta manufactura.

Para la condición a 1000 °C (Figuras 4.33 y 4.35) la precipitación de  $\delta$  no es favorable debido a que es una temperatura solvus para esta fase y no es estable termodinámicamente con la matriz [11, 26]. Lo anterior y siendo una temperatura mayor (respecto a 900 °C) facilitan la difusión y favorecen la recristalización en ambas manufacturas, razones por las cuales la oxidación es mayor a 1000 °C que a 900 °C.

Siguiendo con esta discusión sobre la influencia de la fase  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb se observó que a 900°C forma una capa continua en la interfaz óxido/ $\gamma$ -matriz (Figuras 4.28 y 4.31) para las muestras fabricadas por ambas manufacturas. La formación de esta capa se produce como un resultado natural de la reducción de la cantidad de cromo en estos sitios como consecuencia del proceso de oxidación. Además, como propone Chyrkin y *col* [11] es probable que el coeficiente de difusión del Cr a través de la capa  $\delta$  sea diferente respecto al de  $\gamma$ -matriz, lo cual afecta directamente el comportamiento de oxidación en general, ya que, el Cr es el componente de la aleación que promueve la formación de la capa protectora de óxido Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que brinda la resistencia a la oxidación. Adicionalmente, este estudio [11] también menciona la presencia de partículas de la fase  $\delta$  no oxidadas en la capa de óxido de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muy similares a las encontradas para las condiciones de esta investigación, mostradas en la Figura 4.35-b, y que como sugiere pueden propiciar e iniciar la formación de grietas en la capa de óxido.

Debido a que la oxidación fue mayor para manufactura aditiva, está asociada a su tipo de microestructura, y aunque, las condiciones experimentadas para la aleación no son representativas a las condiciones de servicio real, a 900 y 1000 °C, los resultados mostraron que a 25 h se promueve la oxidación interna y la precipitación de  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb con morfologías no deseadas. Estos fenómenos (ambos o sólo la precipitación) degradan, y a su vez, también reducen la precipitación de las fases fortalecedoras  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) y  $\gamma''$ -Ni<sub>3</sub>Nb, que sin duda comprometerán las propiedades mecánicas de la aleación en general. El control del crecimiento de los granos, la precipitación de la fase  $\delta$  y otras fases intermetálicas perjudiciales, es esencial para permitir una predicción confiable del rendimiento de los componentes en servicio. Existen varios enfoques disponibles para este propósito, incluida la modificación de la composición del polvo para estabilizar la segregación de Nb y Mo en la condición de construcción [7] para AM. La oxidación para manufactura convencional, el crecimiento de granos equiaxiales y el comportamiento de la precipitación de fases secundarias, no fue tan considerable respecto de la observada para AM, razón por la cual, manufactura aditiva es el motivo principal para la investigación.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

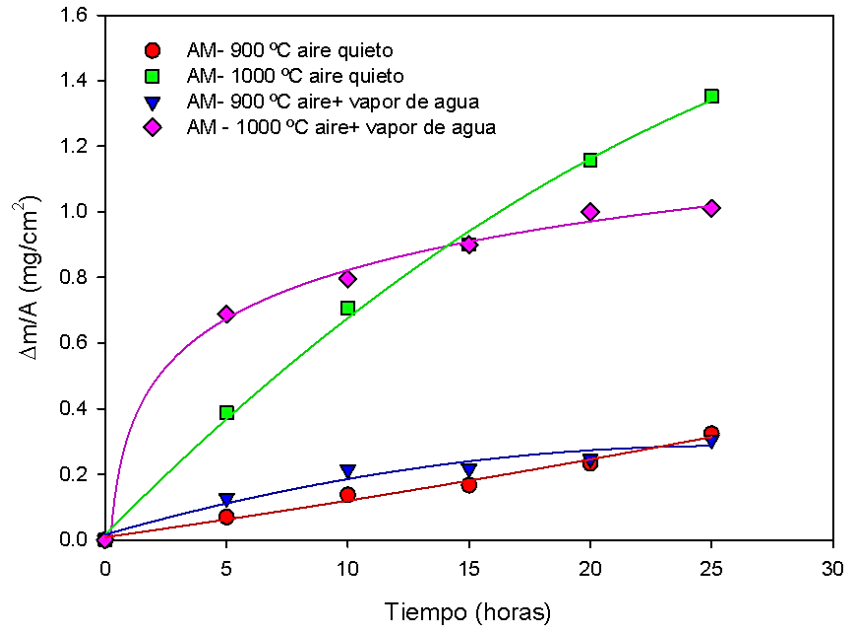
### Parte 2.- Oxidación en aire + vapor de agua, estudios iniciales en muestras fabricadas por manufactura aditiva

Partiendo de los resultados expuestos en el capítulo 4 para manufactura aditiva oxidada en aire quieto, los resultados de los experimentos que se presentan a continuación se llevaron a cabo bajo condiciones de oxidación isotérmica en un ambiente de aire de laboratorio humedecido con vapor de agua a 30 °C, e introducido al reactor a una razón de volumen de 30 cm<sup>3</sup>/min esto, con la intención de evaluar la influencia de esta condición ambiental en el comportamiento de oxidación a alta temperatura de la aleación.

#### 5.1 Cinéticas de oxidación.

Las curvas de cinéticas de oxidación isotérmica en aire quieto y para aire + vapor de agua, de las muestras de manufactura aditiva oxidadas por diferentes tiempos hasta 25 h a 900 y 1000 °C se presentan en la Figura 5.1. Estas cinéticas de oxidación presentan un comportamiento parabólico en la aleación expuesta a ambas atmósferas de estudio. Es importante destacar que la tendencia de las tasas de oxidación ( $\Delta m/A$ ) en aire + vapor de agua antes de las 15 horas se muestran mayores que las obtenidas para aire quieto. En tiempos muy cercanos a las 15 horas estos valores son muy similares de un ambiente a otro. Y finalmente a tiempos después de las 15 horas estos pasan a ser menores para el ambiente que contiene vapor de agua. Todo lo anterior es muy similar tanto a 900 como a 1000 °C, sin embargo, en esta última temperatura la diferencia es más marcada. Para explicar la diferencia del comportamiento se proponen dos posibles razones, la primera es que la aleación expuesta a alta temperatura bajo ambiente de aire + vapor de agua presenta una mejor resistencia a la oxidación que se demuestra en las cinéticas como una tendencia a la pasividad después de las 15 horas respecto a las de aire quieto y la segunda asociada a la pérdida de masa debido a la volatilización por la influencia del efecto del vapor de agua para este tipo de aleaciones, lo cual también explicaría la tendencia en la ganancia menos marcada de los  $\Delta m/A$  después de las 15 horas.





**Figura 5.1** Cinéticas de oxidación para INCONEL 625® fabricada por manufactura aditiva oxidada a 900 y 1000 °C bajo atmósferas de aire quieto y aire + vapor de agua.

Los coeficientes de oxidación parabólica  $k_p$  obtenidos para 900 y 1000 °C de ambas atmósferas se presentan en las Tablas 5.1 y 5.2. Los valores mayores obtenidos corresponden a la atmósfera de aire quieto en ambas temperaturas, lo que sugiere que la degradación por oxidación de manufactura aditiva es más rápida bajo esta condición, en comparación con la atmósfera de aire + vapor de agua.

**Tabla 5.1** Coeficientes de oxidación parabólica ( $k_p$ ) para manufactura aditiva oxidada a 900 °C.

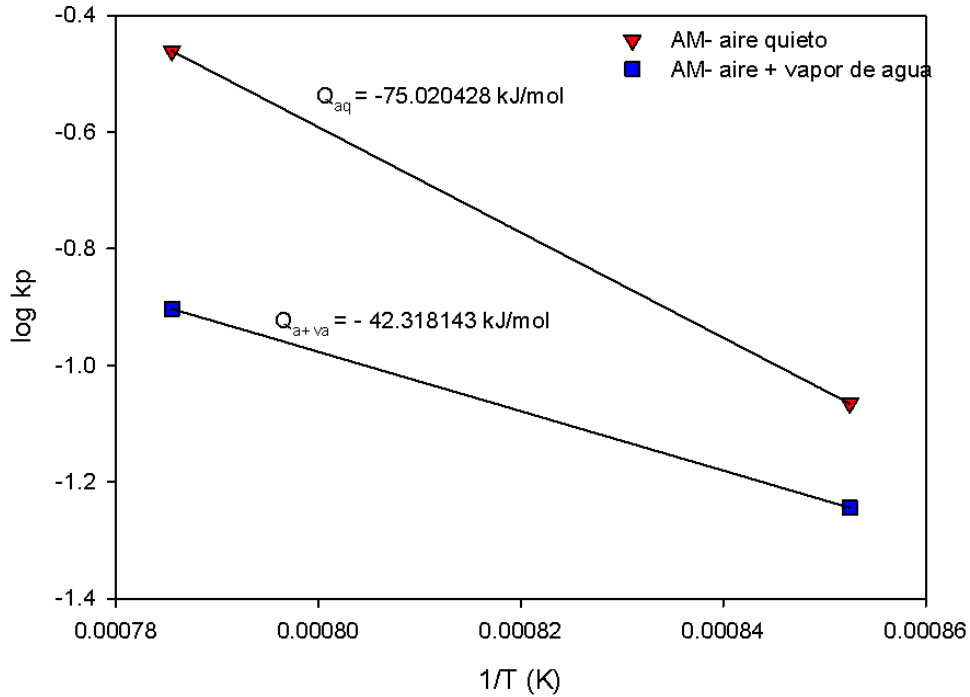
| atmosphere        | $k_p$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1/2}$ ) |
|-------------------|---|
| Dry air           | 0.086   |
| Air+ water vapour | 0.057   |

**Tabla 5.1** Coeficientes de oxidación parabólica ( $k_p$ ) para manufactura aditiva oxidada a 1000 °C.

| atmosphere        | $k_p$ ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1/2}$ ) |
|-------------------|---|
| Dry air           | 0.346   |
| Air+ water vapour | 0.125   |

Las energías de activación calculadas para el rango de temperaturas de 900 a 1000 °C de ambas atmósferas se muestran en la Figura 5.2. El valor mayor obtenido corresponde a la condición de aire + vapor de agua.

Lo anterior sugiere que la aleación muestra una mayor resistencia a la oxidación bajo esta condición que en aire quieto, ya que requiere una mayor energía para activar el proceso de oxidación. Lo anterior queda sujeto a los análisis posteriores.



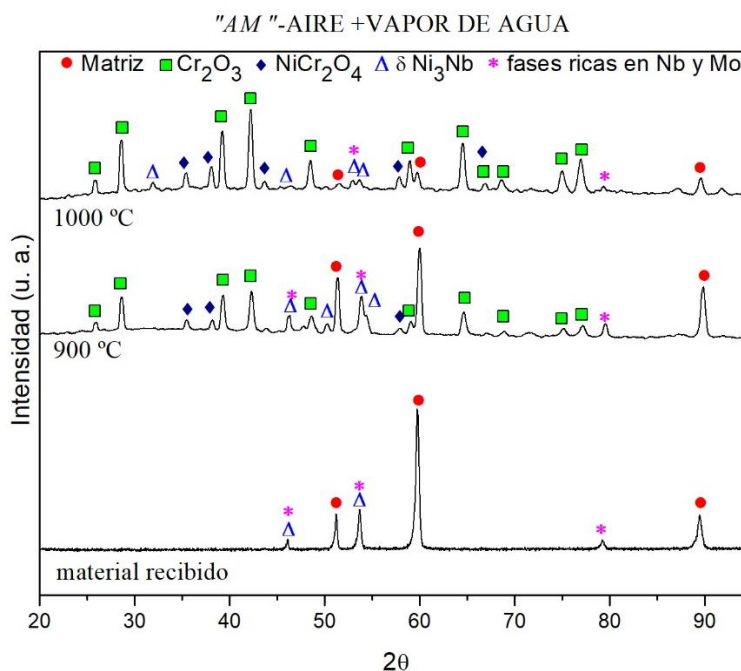
**Figura 5.2** Energías de activación para Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva oxidada bajo atmósferas de aire quieto y aire + vapor de agua en el rango de temperaturas de 900 a 1000 °C.

A partir de los siguientes apartados se muestran los resultados de análisis superficial y transversal obtenidos para manufactura aditiva oxidada en atmósfera de aire + vapor de agua a temperaturas de 900 y 1000 °C para tiempos desde 5 a 25 horas.

## 5.2 Difracción de rayos-X

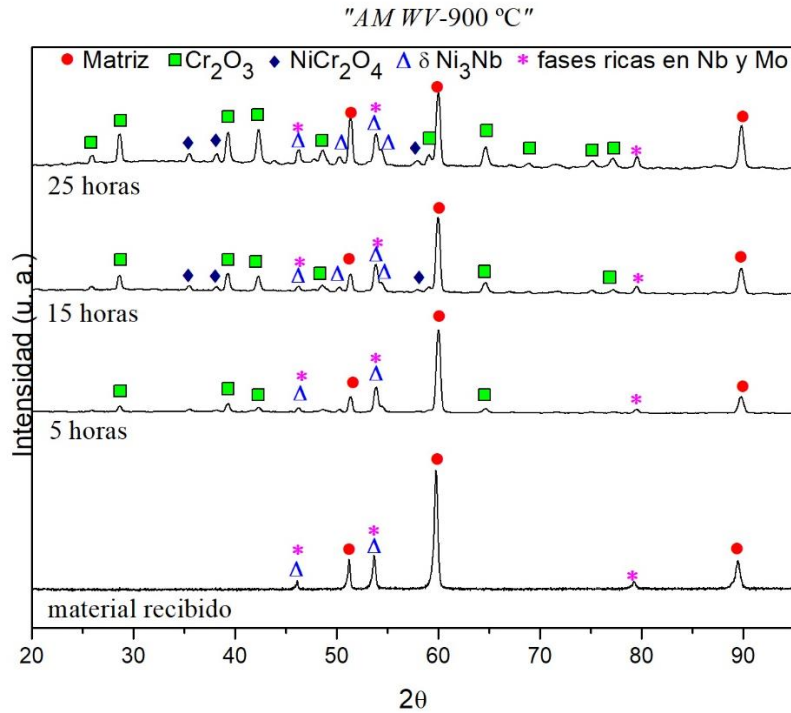
Por medio del análisis de DRX se determinaron las fases presentes en aire + vapor de agua. Los espectros de difracción obtenidos de las muestras oxidadas en aire + vapor de agua de manufactura aditiva con respecto a la influencia de la temperatura de 900 y 1000 °C se muestran en la Figura 5. 3. En esta figura, se observa que el producto de oxidación bajo este ambiente consiste en cromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  en ambas temperaturas. La diferencia notable es que las reflexiones de los espectros referentes a estas fases aumentan de intensidad con la temperatura, esto sugiere un mayor crecimiento de óxido a 1000 °C, lo cual es lógico si se considera que el incremento de la temperatura favorece los procesos de difusión.

En contraste la intensidad de las reflexiones referentes a la matriz  $\gamma$  disminuyen siendo más notable a 1000 °C, con esto se confirma que la resistencia a la oxidación de la aleación a esta temperatura es mucho menor que a 900 °C, fenómeno que también fue sugerido por las cinéticas de oxidación correspondientes para el ambiente que contiene vapor de agua.



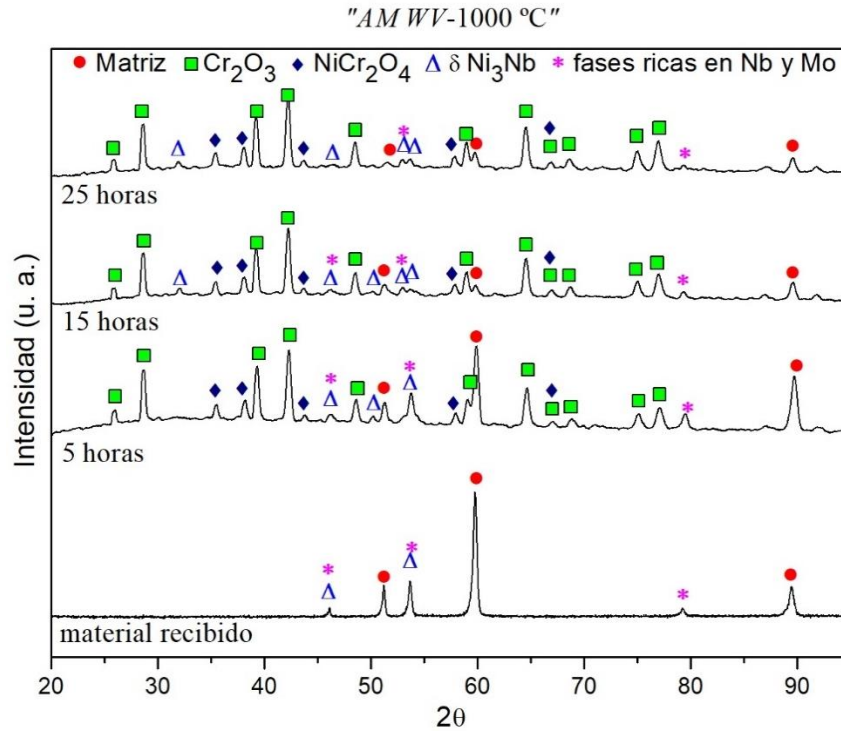
**Figura 5. 3** DRX para Inconel 625® oxidada a diferentes temperaturas en aire + vapor de agua, manufactura aditiva.

Adicionalmente los espectros de AM de las muestras oxidadas bajo ambiente de aire + vapor de agua a 900 °C de 5 a 25 horas se muestran en la Figura 5. 4. En estos espectros se aprecia que las reflexiones referentes a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  incrementan en cantidad e intensidad de acuerdo con el aumento del tiempo de exposición a la oxidación, al igual que las de la fase del espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . En contraste, las reflexiones correspondientes a la matriz- $\gamma$  presentan una disminución en la intensidad, aún y cuando estas disminuyen a un tiempo de 25 horas se mantiene en igual cantidad a las que se obtuvieron en el espectro del material recibido. Esto sugiere que conforme aumenta del tiempo, la cantidad de los productos de oxidación aumentan en la aleación, pero el espesor de la capa puede ser todavía delgado por lo que las reflexiones de la matriz se presentan bien definidas y fáciles de apreciar. Además, es importante mencionar que las reflexiones correspondientes a  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$  aumentan respecto al tiempo de exposición.



**Figura 5. 4** DRX para muestras oxidadas a 900 °C bajo ambiente de aire + vapor de agua.

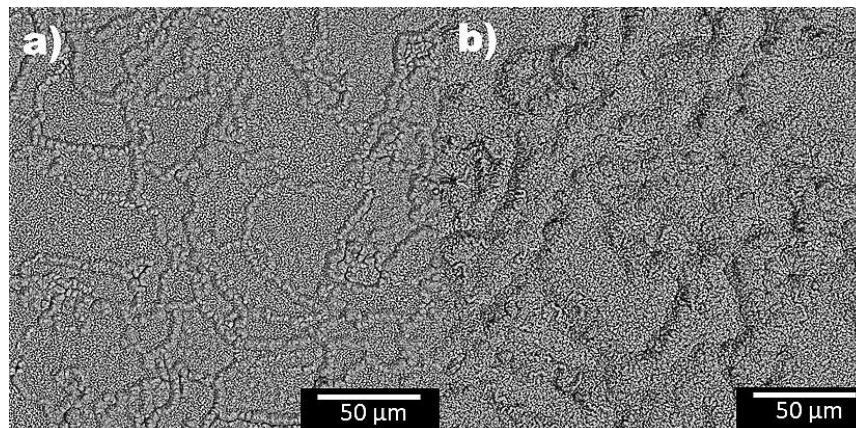
Por último, para las muestras de AM oxidadas en ambiente de aire + vapor de agua a 1000 °C de 5 a 25 horas los espectros de DRX se presentan en la Figura 5. 5. En la imagen se observa que para esta condición las reflexiones, al igual que en 900 °C, son referentes a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, al espinel NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a la fase δ-Ni<sub>3</sub>Nb y a la matriz-γ. La diferencia a 1000 °C es que las reflexiones de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentan más definidas y la cantidad es mayor respecto a las obtenidas en las primeras 5 horas a 900 °C, esto indica que, para esta temperatura, el óxido crece más rápido. Las reflexiones correspondientes a la matriz confirman lo anterior, ya que estas van desapareciendo notablemente con el aumento del tiempo de exposición y si se comparan con las de 900 °C a 25 horas son menos intensas. Finalmente es importante mencionar que para la fase δ-Ni<sub>3</sub>Nb a diferencia de 900 °C las intensidades de los espectros, disminuyen esto sugiere que, aunque está presente, a 1000 °C no se favorece su formación.



**Figura 5. 5** DRX para muestras oxidadas a 1000 °C bajo ambiente de aire + vapor de agua.

### 5.3 Análisis superficial.

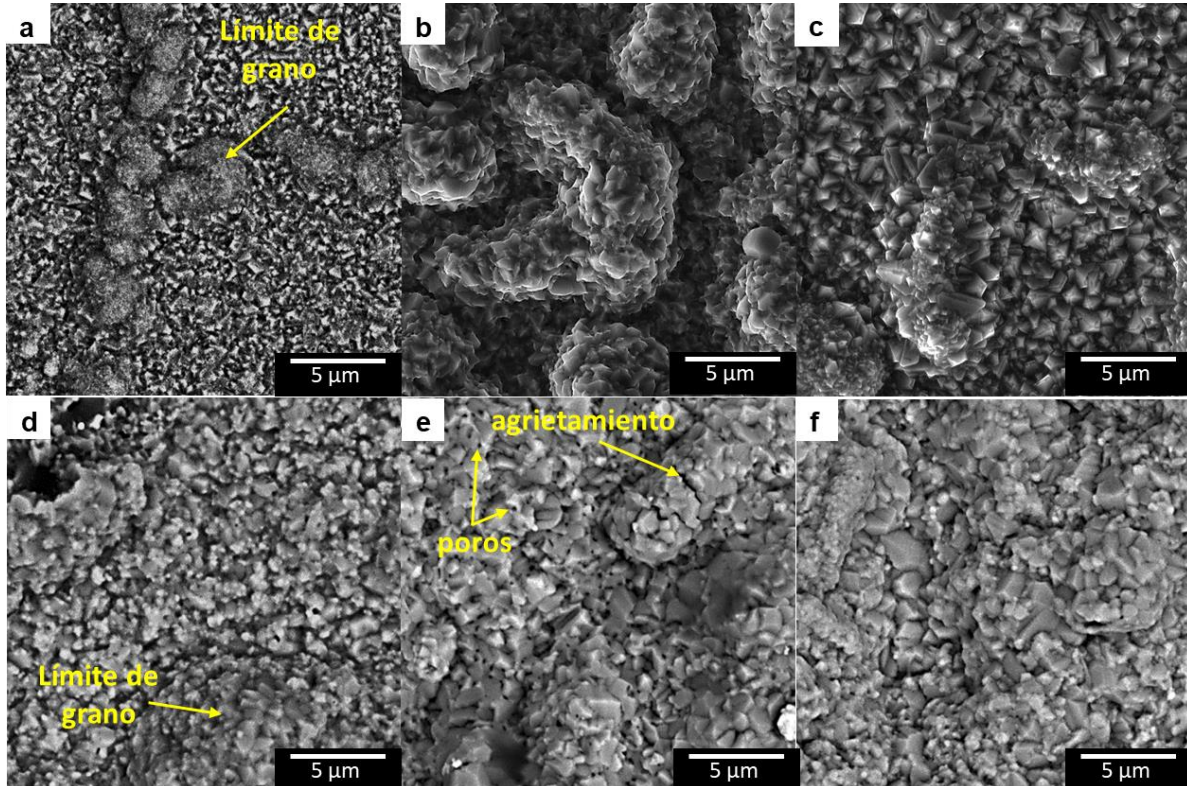
La Figura 5. 6 muestra imágenes MEB de electrones retrodispersados de la superficie de la aleación de manufactura aditiva después de la oxidación a 25 h para ambas temperaturas. Es evidente que la superficie de las muestras está totalmente cubierta de óxidos, siendo estos de crecimiento preferencial en los límites de grano, además es claro que la muestra expuesta a 1000 °C presenta mayor oxidación, debido a que los límites de grano se observan más gruesos respecto de los de 900 °C.



**Figura 5. 6** Morfología superficial de muestras oxidadas de Manufactura aditiva por 25 horas a) 900 °C y b) 1000 °C.



La evolución morfológica de los cristales en las superficies oxidadas para 900 y 1000 °C se presentan a mayor magnificación en la Figura 5. 7. Es notable que a 900 °C (Figura 5. 7-a, b y c) los cristales son pequeños, de tamaños más homogéneos y compactos en comparación a los de 1000 °C (Figura 5. 7-d, e y f) que muestran porosidad además de presentar agrietamiento, lo que genera rutas fáciles para la difusión del oxígeno a través de la capa.

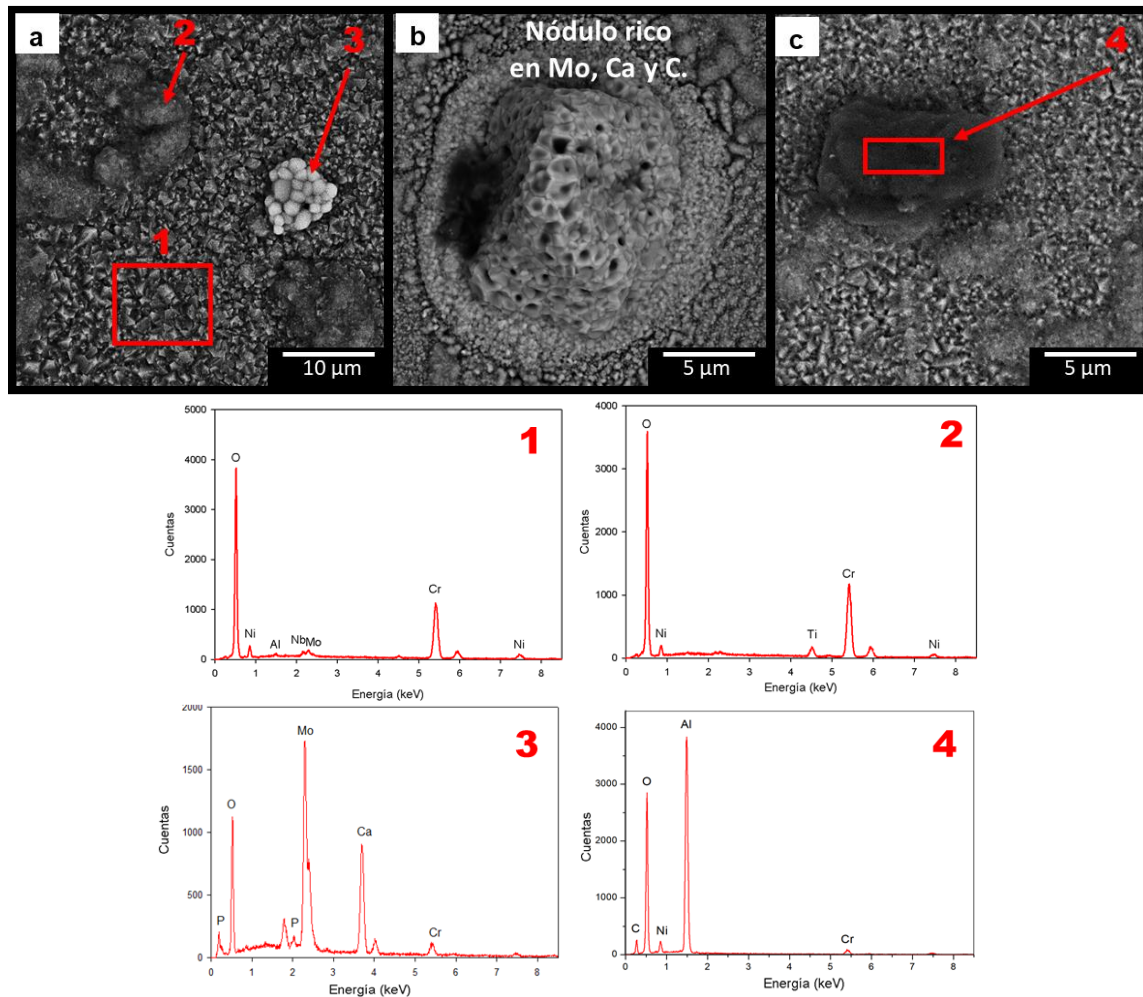


**Figura 5. 7** Morfología superficial de manufactura aditiva de muestras oxidadas a: 900 °C a) 5h, b)15h, c)25h y 1000 °C d) 5h, e) 15h, f) 25h.

### 5.3.1 Nódulos

Los análisis puntuales y de área de la matriz, los límites de grano y nódulos formados en la superficie de AM bajo aire + vapor de agua de las muestras oxidadas a 900 °C por 5 horas se muestran en la Figura 5. 8. El análisis puntual EDX realizado a la matriz de óxido (Figura 5. 8-a punto 1) demuestra que es rica en Cr y O, asociado a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obtenido mediante DRX, con señales menos intensas de Ni, Nb, Mo y Al, estas últimas pueden deberse a señales de la matriz de la aleación o asociadas al espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , mientras en los límites de grano se muestra una composición rica tanto de Cr, como de Ni y Ti.

Los nódulos formados para esta condición son ricos en Mo y Ca (Figura 5. 8-a punto 3 y Figura 5. 8-b), además de nódulos ricos en Al (Figura 5. 8-c). Respecto de la superficie analizada, los nódulos no fueron muy representativos como para afirmar que podrían afectar la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  durante las primeras 5 horas. Es importante mencionar que para los siguientes tiempos a 900 °C como para las condiciones a 1000 °C no se formaron nódulos, pero a 15 horas solo se encontraron pequeños cristales sobre la superficie, estas se muestran en los mapeos elementales.

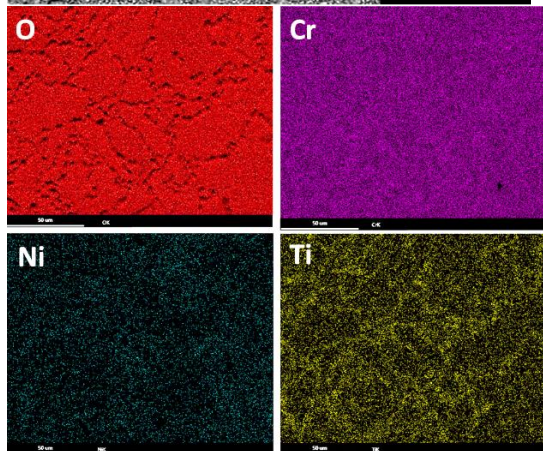
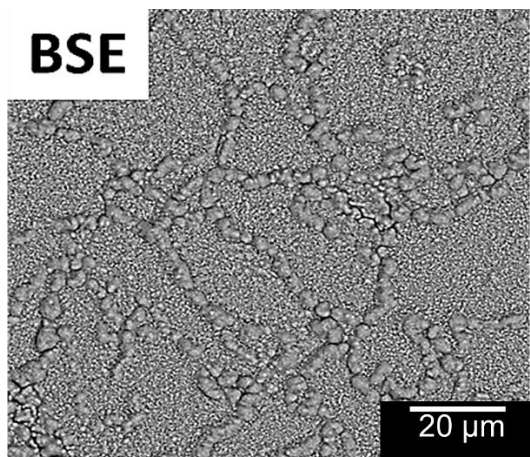


**Figura 5. 8** Análisis superficial de los nódulos de óxidos formados en manufactura aditiva mediante MEB-EDX a 900 °C a 5 horas.

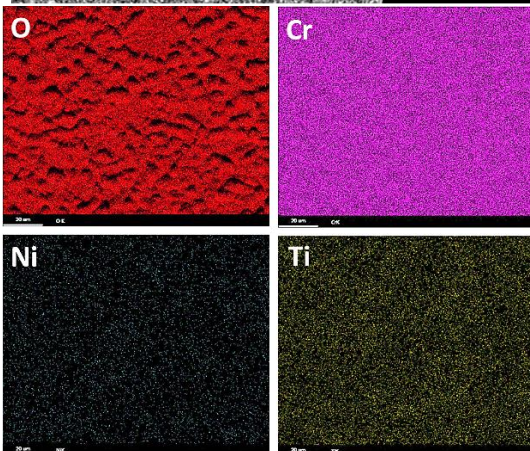
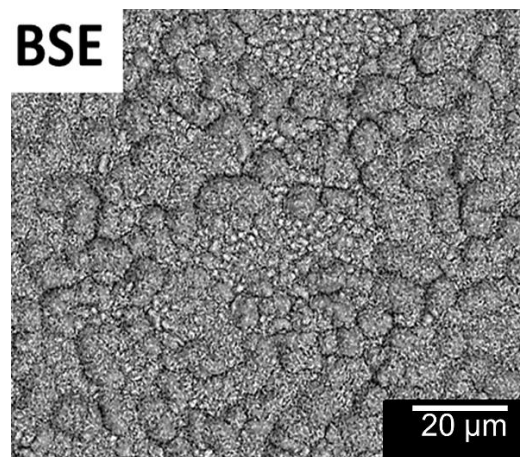
Las Figura 5. 9 y 5.10 muestran los mapeos elementales realizados por medio de espectroscopia de rayos-X de las superficies de las muestras oxidadas a 900 °C por 5 y 15 horas. Estos análisis confirman que los productos de oxidación se componen principalmente de O y Cr, que se asocian a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , asimismo, exhiben el comportamiento del Ti, a 5 h (Figura 5. 9) se encuentra preferencial en los límites de grano.



A 15 h (Figura 5. 10) el Ti muestra una distribución de forma homogénea en toda la superficie; esto demuestra que, a mayor tiempo de oxidación, el óxido es casi exclusivamente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como óxido protector, tanto en la matriz como en los límites de grano.



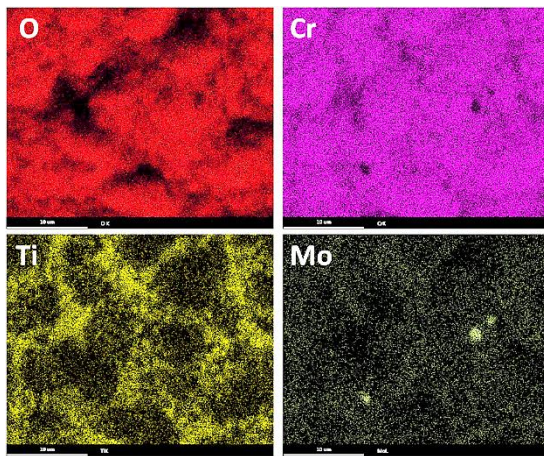
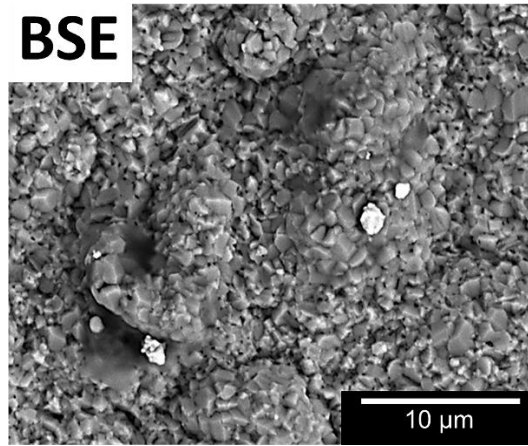
**Figura 5. 9** Mapeo superficial de composición química a manufactura aditiva de muestra oxidada mediante MEB-EDX a 900°C por 5 horas.



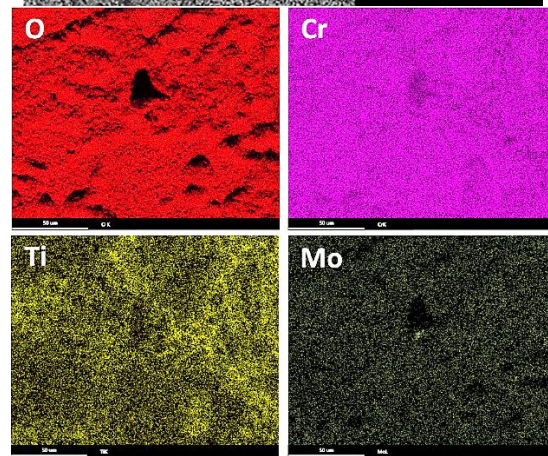
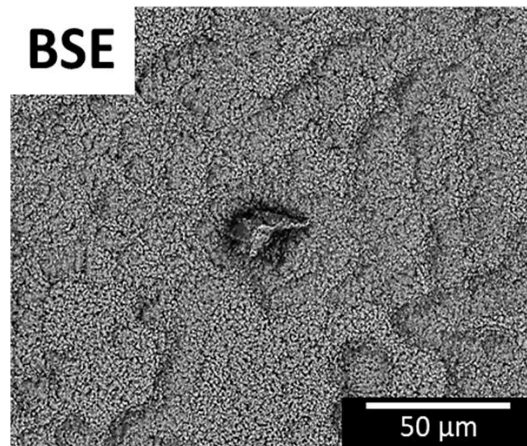
**Figura 5. 10** Mapeo superficial de composición química a manufactura aditiva de muestra oxidada mediante MEB-EDX a 900°C por 15 horas.

Los mapeos elementales de espectroscopía de rayos-X realizados a las muestras oxidadas a 1000 °C por 15 y 25 horas se muestran en las Figura 5. 11 y 5.12. Al igual que para 900 °C, de igual manera, el óxido superficial para 1000 °C es rico en O y Cr, lo cual se puede relacionar mediante DRX a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Es interesante resaltar que a 15 horas se formaron pequeños cristales ricos en Mo y que la presencia de Ti (Figura 5. 11) es mucho mayor en los límites de grano que el de la condición de 900 °C (que fue casi homogénea sobre la superficie) a este mismo tiempo, y aún para 25 horas (Figura 5. 12), el cual fue el tiempo máximo de exposición para ambas temperaturas.





**Figura 5. 11** Mapeo superficial de composición química elemental MEB-EDX de muestra oxidada a 1000°C por 15 horas.



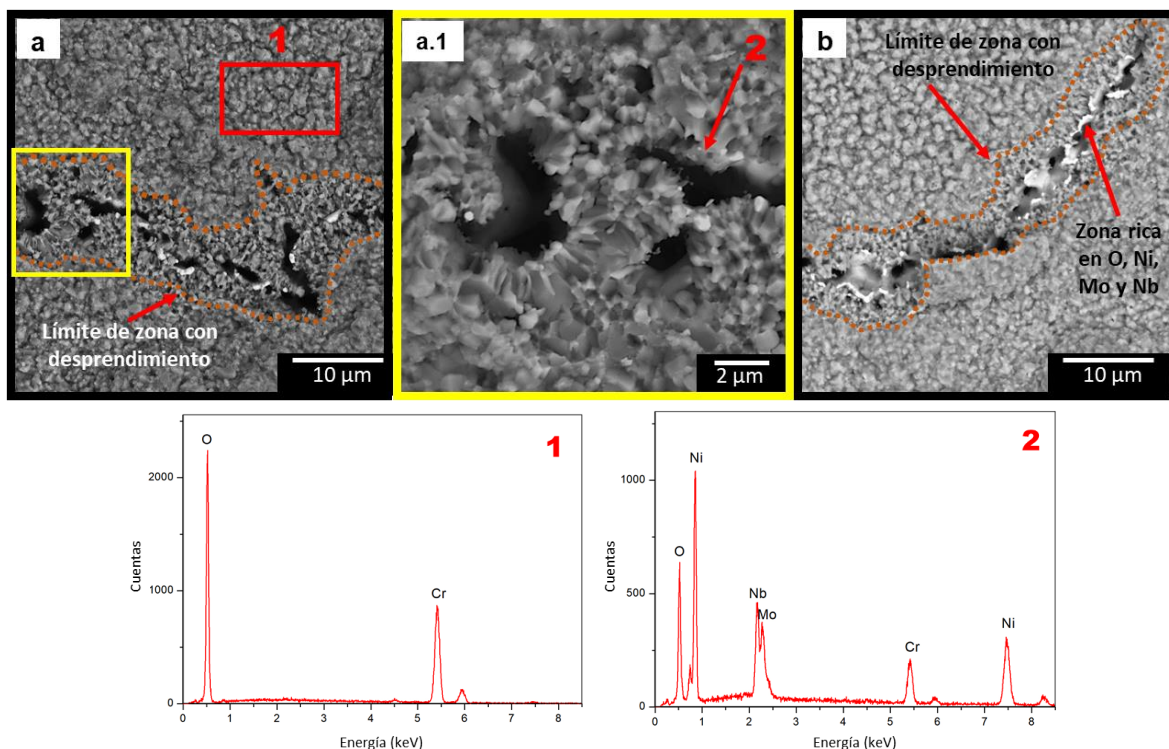
**Figura 5. 12** Mapeo superficial de composición química elemental MEB-EDX de muestra oxidada a 1000°C por 25 horas.

Con los análisis de DRX, los análisis puntuales respectivos de las imágenes MEB, y los mapeos elementales superficiales realizados, sugieren que tanto a 900 como para 1000 °C el principal óxido que cubre la superficie de las muestras es el óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Aunque también es posible proponer que este presenta adiciones considerables de Ti en los límites de grano, y aún más para 1000 °C.

### 5.3.2 Fallas y defectos superficiales.

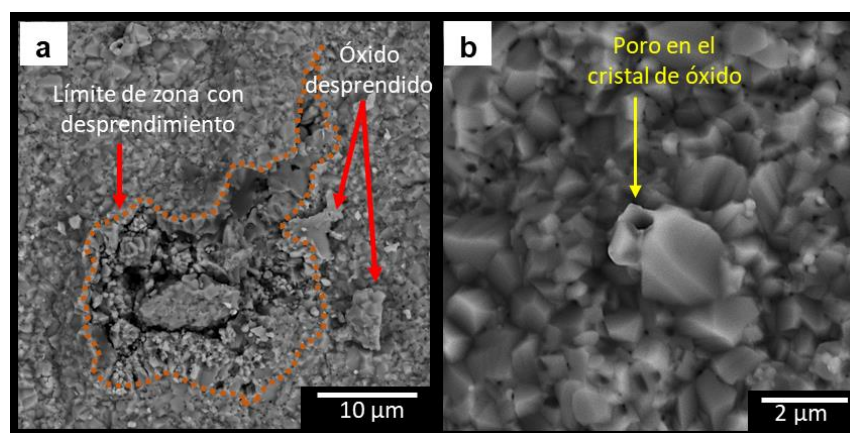
Para la condición a 900 °C a tiempos de 5, 15 y 25 horas, las superficies de las probetas mostraron tamaños de cristales más homogéneos, esto sugiere que el crecimiento de los óxidos sobre la superficie se da de forma ordenada y de cierta manera lenta (como se mostró en la Figura 5. 7), lo anterior favorece la estabilidad de la capa de óxido. Razón por la cual se asume que durante el análisis de las superficies para estas condiciones no se encontraron fallas superficiales en la capa.

Siguiendo con los análisis de las muestras expuestas a 1000 °C por tiempos de 5 a 25 horas, las fallas y defectos superficiales encontrados se presentan en las figuras 5.13 y 5.14. La micrografía de la Figura 5. 13-a muestra una zona con desprendimiento de óxido en el límite de grano y el análisis puntual 1 de MEB/EDX demuestra que la zona analizada correspondiente a la matriz del óxido es rica en O y Cr relacionado a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obtenido mediante el DRX. En la Figura 5. 13-a.1 se muestra a mayor magnificación la zona marcada en amarillo de la Figura 5. 13-a, el análisis puntual de esta zona con desprendimiento sugiere la presencia de óxidos ricos en Cr, Nb y Mo, de la misma forma se aprecian señales de Ni, este último puede ser debido a señales de la matriz metálica de la aleación. Y por último en la Figura 5. 13-b, se muestra otra zona con desprendimiento en el límite de grano, en esta área también se formaron óxidos ricos en Nb y Mo, lo que indica que con estos desprendimientos se facilita la oxidación de Cr y las fases intermetálicas ricas en estos elementos. El desprendimiento de óxidos crea rutas que promueven la difusión de especies iónicas favoreciendo así, el proceso de oxidación.



**Figura 5. 13** Análisis MEB-EDX de las zonas con desprendimiento de óxido en los límites de grano de las muestras oxidadas de AM a 1000 °C por 5 horas.

La superficie analizada en la muestra oxidada a 1000 °C por 15 horas, los defectos y fallas encontrados se muestran en la Figura 5. 14. Este desprendimiento se puede observar (Figura 5. 14-a) en una zona de límite de grano, que a su vez desprendió parte de la capa formada sobre el grano, esto también, puede asociarse a que a 1000 °C el crecimiento de la capa es más rápido lo que da como resultado un crecimiento de cristales de diversos tamaños que pueden generar a su vez esfuerzos residuales que provocan desprendimiento. Y en la Figura 5. 14-b el principal defecto encontrado que sin duda favorece a la oxidación es la formación de poros en los cristales de óxido.



**Figura 5. 14** Fallas y defectos superficiales en manufactura aditiva a 1000 °C, muestra de 15 horas.

#### 5.4 Análisis sección transversal

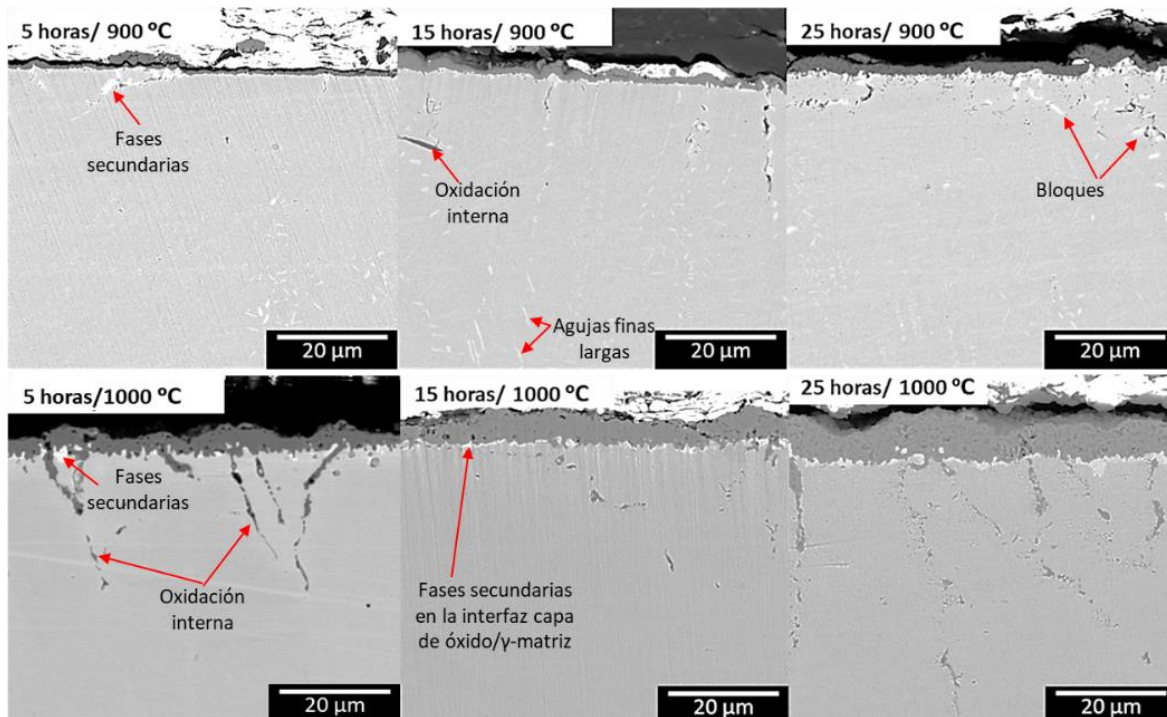
En el análisis de sección transversal se buscó identificar los espesores y la composición de la o las capas de óxido formadas, asimismo, de los productos de oxidación interna y factores que pueden afectar o favorecer el comportamiento de oxidación.

La Figura 5. 15 muestra a baja magnificación las micrografías de las secciones transversales obtenidas por electrones retrodispersados de las muestras oxidadas de manufactura aditiva expuestas a 900 y 1000 °C por 5, 15 y 25 horas. En las micrografías se puede apreciar que las capas formadas para todas las condiciones se observan estables desde las primeras 5 horas, en la mayor parte de la sección transversal, además, de mostrar una muy buena adhesión al sustrato, sin embargo, estas se formaron con espesores irregulares, donde, los mayores espesores se obtuvieron en lo que se asemejan los límites de grano. Se observa claramente el incremento en el espesor de la capa conforme aumenta el tiempo de exposición en ambas temperaturas.



A 1000 °C la capa formada presenta un mayor espesor respecto a las obtenidas a 900 °C, esto se debe a que el incremento de la temperatura facilita los procesos termodinámicos en el comportamiento de oxidación de la aleación.

Un dato interesante en el cambio de la temperatura de oxidación bajo la atmósfera de aire + vapor de agua, en la Figura 5. 15, es que, si se observan las capas formadas a 900 °C, estas se presentan más compactas que las formadas a 1000 °C. Otra de las principales diferencias es el comportamiento de precipitación de las fases intermetálicas (de color más claro en las imágenes), a 900 °C estas formaron una capa fina en la interfaz capa de óxido/ $\gamma$ -matriz, sin embargo, muestran morfologías de agujas finas largas en los límites de grano y agujas finas cortas distribuidas dentro de los granos (columnares para este tipo de manufactura), además, con el incremento del tiempo van formando pequeños grupos de bloques de precipitados que se establecen de forma preferencial en los límites de grano. A 1000 °C estas fases solo se formaron como una fina capa irregular en la interfaz capa de óxido/ $\gamma$ -matriz, este comportamiento es debido a que a esta temperatura las fases intermetálicas ya no son estables.



**Figura 5. 15** Sección transversal manufactura aditiva de muestras oxidadas a 900 °C y 1000 °C por diferentes tiempos.

Es importante mencionar que las zonas donde la capa muestra agrietamiento son zonas cercanas en donde se formaron precipitados de fases intermetálicas con morfología de grupos de bloques, que son también las zonas donde se muestra el comienzo de la oxidación interna y que semejan los límites de grano (zonas preferenciales para la oxidación interna y además para la formación de los precipitados de las fases intermetálicas). La oxidación interna fue mayor a 1000 °C y con una distribución columnar.

#### 5.4.1 Espesor de capa

Los espesores de las capas fueron tomados por microscopía óptica; se tomaron un total de 15 mediciones en un área representativa para las muestras de 5, 15 y 25 horas en ambas temperaturas y se calcularon los valores promedio; de lo anterior el resultado se muestra en la Figura 5. 16. Se aprecia que conforme aumenta el tiempo de exposición e incrementa la temperatura, de igual manera el espesor de la capa crece. Un dato interesante que se obtiene de ambos gráficos es que ello también podría representar la ruta del comportamiento de oxidación que sigue la aleación, mostrando así un comportamiento parabólico similar al obtenido en las cinéticas de oxidación.

En la Tabla 5.3 se muestra la comparación de los datos obtenidos para los espesores de las capas de óxido formadas bajo ambiente de aire + vapor de agua y aire quieto a tiempos de 15 y 25 horas. Estos datos demuestran que los espesores de capa para el ambiente que contiene vapor de agua son menores que los obtenidos en aire quieto.

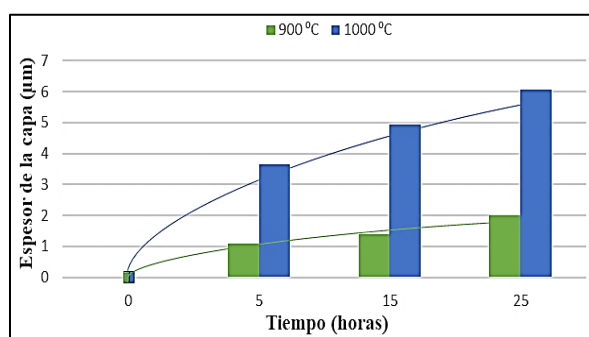


Figura 5. 16 Gráfico de espesores de capa en función del tiempo de oxidación.

Tabla 5.3 Espesores promedio de capa de óxido.

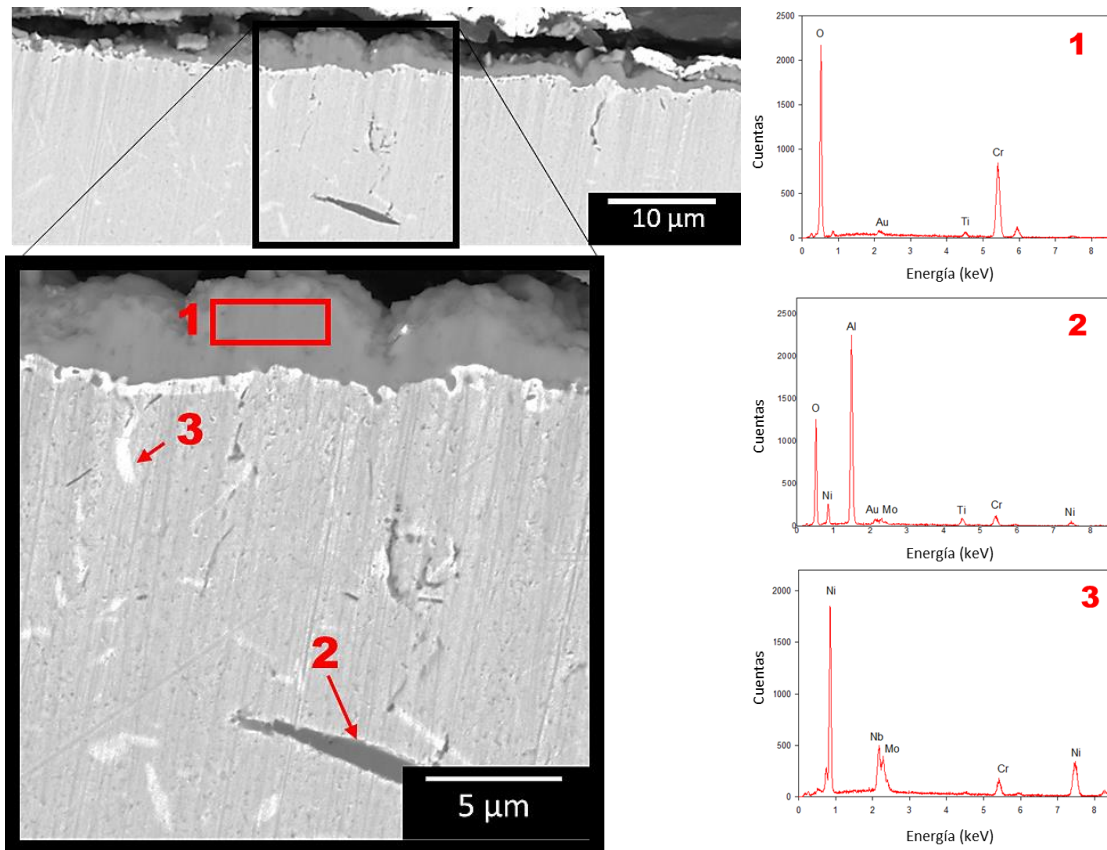
| Temperatura<br>°C | Espesores de capa (µm) |                      |             |                      |
|-------------------|------------------------|----------------------|-------------|----------------------|
|                   | 15 horas               |                      | 25 horas    |                      |
|                   | Aire quieto            | Aire + vapor de agua | Aire quieto | Aire + vapor de agua |
| 900               | 1.4                    | 1.5                  | 2.01        | 3.01                 |
| 1000              | 4.92                   | 6                    | 6.05        | 9                    |



## .4.2 Composición química elemental de la capa de óxido

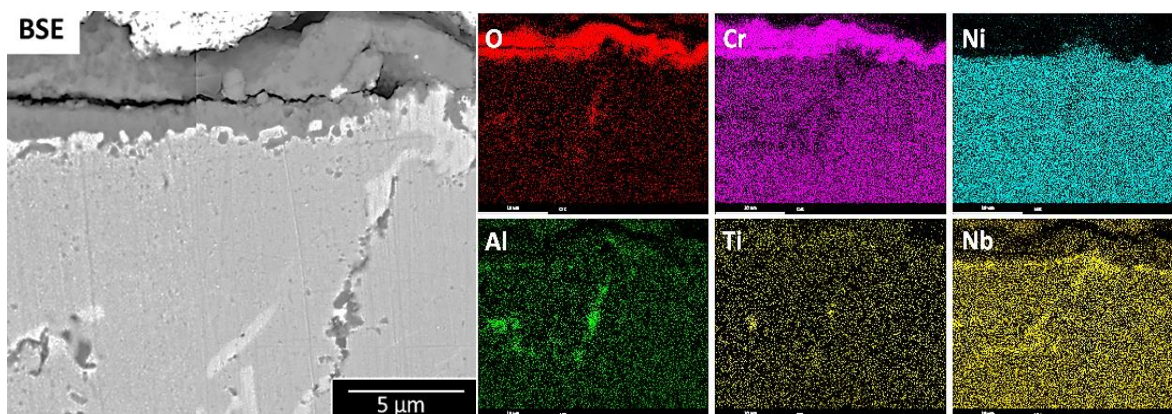
Cabe recordar que los análisis de este capítulo solo corresponden a las muestras de manufactura aditiva (AM) oxidadas bajo ambiente de aire + vapor de agua y que fueron expuestas a 900 y 1000 °C por tiempo máximo de 25 horas.

**A 900 °C:** El análisis puntual de MEB/EDX para la muestra de AM expuesta a 900 °C por 15 horas se presentan en la Figura 5. 17. El análisis del punto 1 que corresponde a la capa de óxido es rico en O y Cr que se relaciona exclusivamente a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  obtenida en DRX, cabe destacar que la capa se observa densa y adherente al sustrato. El punto 2 corresponde a la oxidación interna y es rico principalmente en O y Al con pequeñas señales de Ti y otros elementos que pueden asociarse a la matriz como el Ni, de acuerdo con la revisión bibliográfica el Al y Ti son relacionados a las fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  [7]. Finalmente, el punto 3 de la precipitación de fases intermetálicas es rico en Nb y Mo asociado las fases  $\delta\text{-Ni}_3(\text{Nb}, \text{Mo})$ .



**Figura 5. 17** Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 900 °C por 15 horas.

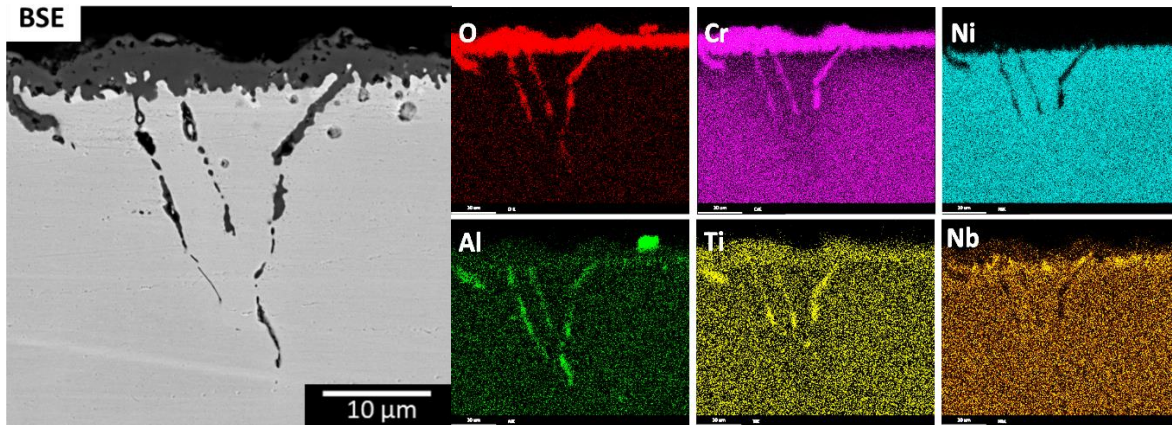
La Figura 5. 18 muestra el mapeo elemental obtenido por espectroscopía de rayos-X de la aleación oxidada a 900 °C por 25 horas. Este análisis sugiere que la capa de óxido formada se puede relacionar directamente con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y una pequeña adición de Ti. La oxidación interna se formó preferentemente entre los límites de grano (por ser las zonas con mayor energía), consiste en una composición de óxidos mixtos asociados a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , este último en menor presencia debido a que la energía libre de Gibbs requerida para formarlo, de acuerdo con el diagrama de Ellingham-Richardson, es mayor respecto de la requerida para formar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las fases intermetálicas que precipitaron en esta condición pueden estar asociadas a  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ , estas se formaron de forma preferente entre la interfaz capa de óxido/ $\gamma$ -matriz, y también en forma de bloques y agujas largas entre los límites de grano.



**Figura 5. 18** Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 900 °C por 25 horas.

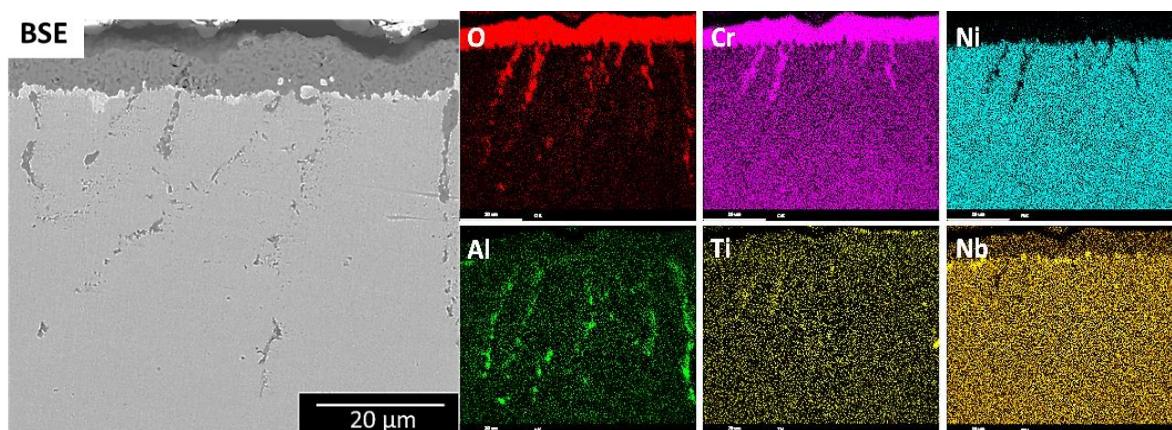
**A 1000 °C:** Como se mencionó anteriormente, el incremento de la temperatura favorece los procesos termodinámicos en el comportamiento de oxidación de la aleación. El mapeo elemental de la probeta oxidada a 1000 °C por 5 horas se muestra en la Figura 5. 19. Las imágenes sugieren que para las primeras 5 horas la capa principal consiste en un óxido rico en Cr y Ti que se asocia de nuevo a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y, en tanto, el Ti se presenta como una adición, el Ti no se relaciona a una capa como tal, debido a el porcentaje en peso en la aleación el cual es 0.4 %wt comparado con el Cr con 20 a 23 %wt de la composición química general, por lo tanto, es poco probable que forme una capa como tal. La oxidación interna es mixta, relacionada de nuevo a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , acompañada también de oxidación interna de Cr.

La fase intermetálica rica en Nb para esta condición solo se formó en la interfaz capa de óxido/ $\gamma$ -matriz con forma de una capa discontinua. Es importante mencionar que esta capa se muestra menos densa desde las primeras 5 horas en comparación con las obtenidas a 900 °C.



**Figura 5. 19** Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 1000 °C por 5 horas.

El comportamiento de la distribución de elementos químicos con el incremento del tiempo a 25 horas para las muestras oxidadas a 1000 °C se muestra en el mapeo de la Figura 5. 20. Estas imágenes demuestran que a mayor tiempo de exposición a la oxidación la difusión del Cr es preferente respecto de las especies de Ti, por lo tanto, el óxido protector es  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . De igual manera, es posible proponer que para la oxidación interna el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es principalmente favorecido que el de  $\text{TiO}_2$  o el de Cr. Las fases intermetálicas al igual que para 5 horas solo se presenta como una capa discontinua.



**Figura 5. 20** Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 1000 °C por 25 horas.



Un resumen de los principales hallazgos obtenidos por el análisis de las muestras oxidadas en aire + vapor de agua sugieren que bajo este ambiente la capa de óxido está compuesta principalmente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero que este presenta adiciones de Ti. La capa de óxido muestra ser más densa a 900 que a 1000 °C debido a que con el incremento de la temperatura el proceso de oxidación se acelera, lo que genera un crecimiento más rápido de la capa y por consiguiente da lugar a la formación de zonas menos densas. Las zonas menos densas se generan por la coalición continua de vacantes, que, a su vez facilitan la difusión de especies iónicas y de electrones que favorecen el proceso de oxidación. La oxidación interna es preferente para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero se acompaña también de  $\text{TiO}_2$ , por lo que se llama oxidación mixta, es importante señalar que para la condición a 1000 °C la oxidación de Cr se dio de forma simultánea tanto externa como interna (Figura 5. 19 y 5.20). Por último, la precipitación de fases intermetálicas fueron preferentes a 900 °C mostrando morfologías de agujas finas largas y cortas, y en forma de bloques distribuidas como una fina capa entre la interfaz capa de óxido/ $\gamma$ -matriz y como precipitados inter e intragranulares, mientras que a 1000 °C solo se formaron en la interfaz capa de óxido/ $\gamma$ -matriz.

## 5.5 Discusión de Resultados oxidación en aire más vapor de agua.

La oxidación isotérmica a 900 y 1000 °C en INCONEL 625® procesada por Manufactura Aditiva “AM” bajo un ambiente de aire + vapor de agua, muestra un comportamiento que sigue la ley parabólica (Fig. 5.1); este comportamiento ha sido reportado por otros estudios, a temperaturas entre 700 y 1100 °C [22, 23], sus resultados concluyen además en la formación de diferentes capas de óxido a tiempos largos de exposición. Sin embargo, los resultados del presente estudio demuestran que, a tiempos cortos de 25 horas, la fase principal consiste en cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con adición de Ti y Ni, esta adición es mayor a 1000 °C y de forma preferente en los límites de grano (Fig. 5.11 y 5.12). Los resultados para la oxidación interna determinaron una composición de óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  para la oxidación a 900 °C, mientras que a 1000 °C acompañada de oxidación externa e interna simultánea de Cr (Fig. 5.19 y 5.20) [9, 10, 18].

Tomando de referencia los resultados obtenidos en las energías de activación de AM, para ambas atmósferas (Fig. 5.2) y considerando que el valor calculado para el ambiente de aire + vapor de agua de -42.318143 kJ/mol es mayor que el de -75.020428 kJ/mol para aire quieto, se proponen las siguientes rutas para explicar su comportamiento: primero que la aleación presenta mayor resistencia a la oxidación bajo la condición de aire + vapor de agua ya que se necesita mayor energía para activar el proceso de oxidación bajo esta condición y lo segundo asociado al comportamiento de las cinéticas, a los respectivos valores de  $k_p$  y espesores de capa para establecer una relación directa con la volatilización de Cr por el efecto que causa el vapor de agua durante la oxidación.

Uno de los efectos de la oxidación en atmósferas que contienen vapor de agua es la evaporación del óxido de cromo, para flujos y tiempos de exposición altos con temperaturas iguales a las del presente estudio, Huczkowski y *col.* [24] confirma la evaporación de  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  volátil, que se observa como pérdida en el cambio de masa por unidad de área. En el presente estudio, la tasa de oxidación para la atmósfera que contiene vapor de agua se desaceleró respecto a la de aire quieto, pero es muy probable que la tasa de volatilización de Cr se haya acelerado después de las 15 horas, como lo demuestran los datos cinéticos y los espesores de capa en ambas temperaturas, comportamiento muy similar al reportado por Berthod y *col.* [27].

Por lo tanto, el efecto del vapor de agua en el proceso de oxidación (volatilización de Cr) puede explicar por qué la oxidación aparentemente es menor en aire + vapor de agua que en aire quieto. Sin embargo, para afianzar esta propuesta es importante realizar análisis más detallados como por ejemplo evaluar perfiles para disminución de Cr en la aleación que se propone como trabajo a futuro.

El cambio en la concentración de huecos para las capas formadas a 1000 °C se atribuye a una mayor concentración de vacantes de cationes, y, por lo tanto, mayor difusión externa de Cr, al mismo tiempo que hay difusión de oxidantes hacia dentro, debido a la presencia de pequeños iones OH<sup>-</sup> [25] con alta movilidad. Este proceso puede explicar la presencia mayor de Ti en la capa formada a la temperatura de 1000 °C.

Las fallas de desprendimiento de óxido en ambiente de aire quieto se asociaron al desprendimiento de nódulos de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (discusión cap. 4), mientras en aire + vapor de agua (Fig. 5.13 y 5.14) se asocia a que el hidróxido puede aumentar el transporte de masa, debido a su alta movilidad a través del Cr en comparación con las V<sub>Cr</sub>; y como el hidrógeno puede saltar rápidamente de un sitio de óxido a otro, incluso una baja concentración de V<sub>O</sub> puede usarse para transportar especies de hidróxido a través de la capa de cromia en crecimiento, el resultado de este crecimiento puede generar esfuerzos residuales que propician al agrietamiento o desprendimiento y principalmente en los límites de grano por ser las zonas con mayor concentración de energía. Sin embargo, el desprendimiento de óxido en la aleación fue mayor para el ambiente de aire quieto que en aire + vapor de agua. Por lo tanto, los resultados sugieren que la capa de óxido formada en aire + vapor de agua presenta mejor adhesión, resultados similares fueron también reportados por Berthod y *col.* [27].



# CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

### 6.1 Conclusiones para atmósfera de aire quieto

La aleación INCONEL 625® procesada por manufactura convencional “W” y manufactura aditiva “AM”, fue oxidada a 900 y 1000 °C bajo condiciones isotérmicas en aire quieto, a tiempos cortos de 25 horas; trabajo del cual se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Las cinéticas de oxidación demostraron que el comportamiento de oxidación sigue la ley parabólica, esto indica que el proceso está gobernado por difusión de especies, para los dos tipos de manufactura. Además, mostraron que la oxidación fue más rápida para manufactura aditiva en ambas temperaturas. Lo anterior se relaciona al tipo de microestructura en AM (dendrítico celular de granos columnares), ya que durante el proceso de construcción una gran cantidad de elementos no metálicos como el C, Si y O, pueden alojarse en los límites interdendríticos y que estos a su vez, pueden formar inclusiones no metálicas en la matriz, sumado al crecimiento de granos heterogéneos durante la exposición del material a alta temperatura, favorecen el proceso de oxidación en manufactura aditiva respecto a los granos equiaxiales en manufactura convencional.
2. El tipo de manufactura no tuvo efecto en la composición de las fases de óxido para ambas temperaturas. La capa de óxido formada sobre la superficie está compuesta exclusivamente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero en manufactura aditiva se presentan algunas adiciones de titanio Ti y Ni aún y cuando se presentan nódulos sobre la superficie con diferentes composiciones, entre ellos los más comunes fueron los de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

3. La morfología de los cristales de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cambian entre las muestras fabricadas por manufactura convencional “*W*” y manufactura aditiva “*AM*”, esto debido a que la nucleación y crecimiento de los óxidos es dependiente en gran medida, de la posible orientación cristalográfica del sustrato, además la influencia en el aumento de la temperatura puede favorecer el crecimiento más heterogéneo y acelerado de los cristales lo cual favorece la formación de defectos.
4. Para las piezas fabricadas por manufactura convencional como para las de aditiva, se presentó fractura y desprendimiento de óxido en los nódulos asociados al espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , y debido a que esta fase es considerada porosa, inestable, que induce a esfuerzos de tensión y promueve la formación y propagación de grietas, se considera que condujo a zonas con crecimiento preferencial de nódulos de óxidos ricos en Nb, Mo y Ti.
5. En ambos procesos de manufactura, a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  la capa formada fue más compacta y adherente. A  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  la capa de óxido de *AM* mostró mayor porosidad que para *W*. Lo anterior se relaciona a que con mayor temperatura el proceso de difusión se acelera, lo que genera formación de capas a mayor velocidad que a su vez favorece la formación de huecos por efecto de Kinkerdall.
6. La oxidación interna fue preferencial en los límites de grano; en *AM* fue mayor y de óxidos mixtos, las fases son  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se observó acompañada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; mientras que en *W* fue solamente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
7. Siendo manufactura aditiva la cual presentó mayor daño por oxidación a tiempos cortos, lleva a concluir que tanto la oxidación interna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , así como la precipitación excesiva de  $\delta\text{-Ni}_3\text{Nb}$ , serán factores que a tiempos reales de trabajo se reflejarán en la reducción de la precipitación de las fases fortalecedoras  $\gamma'$  y  $\gamma''$  así como su oxidación, esto influirá negativamente en las propiedades mecánicas de la aleación.

## **6.2 Conclusiones del efecto de la atmósfera de aire + vapor de agua respecto al aire quieto**

Los resultados de análisis del efecto de la atmósfera de aire + vapor de agua, comparados con los obtenidos en aire quieto, demuestran que, el cambio de atmósfera para las condiciones de experimentación no influye de manera significativa en los productos de oxidación de la aleación IN625® fabricada por manufactura aditiva. Esta sigue mostrando una tendencia de comportamiento parabólico pero sus coeficientes de oxidación son menores respecto a los obtenidos en aire quieto, dando como resultado una energía de activación más alta que sugiere una mayor resistencia a la oxidación bajo ambiente de aire + vapor de agua. Los análisis de DRX muestran que la composición de la capa protectora de óxido es relativa a la fase de cromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , aunque también se encuentra el espinel  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ . La principal diferencia bajo la atmósfera de aire + vapor de agua se encuentra en las morfologías de las superficies y en que las capas se presentan más huecos, pero a la vez más adherentes que las obtenidas en aire quieto del capítulo anterior; su crecimiento en ambas atmósferas es dependiente de la temperatura y tiempo de exposición.

## **6.3 Recomendaciones**

Los resultados obtenidos del comportamiento de oxidación a alta temperatura para manufactura aditiva, comparada con manufactura convencional (ambas en condición de material recibido sin historial de TT); muestran que *AM* presentó mayor degradación y que esto puede ser asociado a las condiciones microestructurales de partida, entre otros factores. Se recomienda realizar tratamientos térmicos con la finalidad de evaluar sus cambios microestructurales e influencia en el comportamiento de oxidación. Variar las condiciones del vapor para evaluar la respuesta de volatilización de Cr ante estos cambios.

## Bibliografía

- [1] G. P. Dinda, A. K. Dasgupta, J. Mazumder, *Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: Microstructural evolution and thermal stability*, Materials Science and Engineering, Vol. A 509, 2009.
- [2] D. Zhang, W. Niu, X. Cao, Z. Liu, *Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melting manufactured Inconel 718 superalloy*, Materials Science & Engineering, Vol. A 644, 2015.
- [3] G. Marchese, X. G. Colera, F. Calignano, M. Lorusso, S. Biamino, P. Minetola, D. Manfredi, *Characterization and Comparison of Inconel 625 Processed by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition*, Advanced Engineering Materials, 2017.
- [4] Q. Jia, D. Gu, *Selective laser melting additive manufactured Inconel 718 superalloy parts: High-temperature oxidation property and its mechanisms*, Optics & Laser Technology 62, pp. 164, 2014.
- [5] M. Dehmas, J. Lacaze, A. Niang, B. Viguier, *TEM Study of High-Temperature Precipitation of Delta Phase in Inconel 718 Alloy*, Advances in Materials Science and Engineering, 2011.
- [6] E. A. Lass, M. R. Stoudt, M. E. Williams, M. L. b. Katz, L. E. Levine, T. Q. Phan, T. H. Gnaeupel-Herold, And D. S. Ng, *Formation of the Ni<sub>3</sub>Nb d-Phase in Stress-Relieved Inconel 625 Produced via Laser Powder-Bed Fusion Additive Manufacturing*, Metallurgical and Materials Transactions a, Vol. 48A, pp 5550, 2017.
- [7] M.R. Stoudt, E.A. Lass, D.S. Ng, M.E. Williams, F. Zhang, C.E. Campbell, G. Lindwall, and L.E. LEVINE, *The Influence of Annealing Temperature and Time on the Formation of d-Phase in Additively- Manufactured Inconel 625*, Metallurgical and Materials Transactions a, Vol. 49A, pp. 3330, 2018.
- [8] R. T. Foley, N. Hackerman, C. V. King, F. L. LaQue, H. H. Uhlig, *High temperature oxidation of metals*, EE. UU., 1966.
- [9] F. A. Pérez-González, N. F. Garza-Montes-de Oca, R. Colás, *High Temperature Oxidation of the Haynes 282 Nickel-Based Superalloy*, Oxidation of Metals, 2014.
- [10] M. Nofz, Dörfel, R. Sojref, R. Saliwan Neumann, *Microstructure of Bare and Sol–Gel Alumina-Coated Nickel-Base Alloy Inconel 625 After Long-Term Oxidation at 900 °C*, Oxidation of Metals, 2019.
- [11] A. Chyrkin, P. Huczowski, V. Shemet, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Sub-Scale Depletion and Enrichment Processes During High Temperature Oxidation of the Nickel Base Alloy 625 in the Temperature Range 900–1000 °C*, Oxidation Metals, 2011.

- [12] S. Cruchley, H.E. Evans, M.P. Taylor, M.C. Hardy, S. Stekovic, *Chromia layer growth on a Ni-based superalloy: Sub-parabolic kinetics and the role of titanium*, *El Servier, Corrosion Science*, Vol. 75, 2013.
- [13] S. Pedrazzini, E. S. Kiseeva, R. Escoube, H. M. Gardner, J. O. Douglas, A. Radecka, P. M. Mignanelli, G. M. Hughes, G. Chapman, P. D. Edmondson, H. J. Stone, D. De Lille, P. A. J. Bagot, *In-Service Oxidation and Microstructural Evolution of a Nickel Superalloy in a Formula 1 Car Exhaust*, *Oxidation of Metals*, Vol. 89, 2018.
- [14] L. Kumar, R. Venkataramani, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. P. Garg, *Studies on the Oxidation Behavior of Inconel 625 Between 873 and 1523 K*, *Oxidation of Metals*, Vol. 45, 1996.
- [15] J. D. Osorio, A. Toro, J. P. Hernández-Ortíz, *Thermal barrier coatings for gas turbine applications: failure mechanisms and key microstructural features*, *Dyna* 176, 2012.
- [16] P. Sun, Z. Z. Fang, Y. Xia, Y. Zhang, C. Zhou, *A novel method for production of spherical Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing*, *Powder Technology*, Vol. 301, 2016.
- [17] B. Jonsson, A. Westerlund, *Oxidation Comparison of Alumina-Forming and Chromia-Forming Commercial Alloys at 1100° and 1200 °C*, *Oxidation Metals*, Vol. 88, 2017.
- [18] R. P. Oleksak, M. Kapoor, D. E. Perea, G. R. Holcomb, Ö. N. Dogan, *The role of metal vacancies during high-temperature oxidation of alloys*, *Nature Partner Journal (Materials degradation)*, 2018.
- [19] H. M. Lalvani, J. W. Brooks, *Hot Forging of IN718 with Solution-Treated and Delta-Containing Initial Microstructures*, *Metallographic and Microstructural Analysis*, 2016.
- [20] Q. Zhu, G. Chen, C. Wang, L. Cheng, H. Qin, P. Zhang, *Effect of the  $\delta$  Phase on the Tensile Properties of a Nickel-Based Superalloy*, *Metals*, Vol. 9, 2019.
- [21] L. Li, X. Gong, X. Ye, J. Teng, Y. Nie, Y. Li, Q. Lei, *Influence of Building Direction on the Oxidation Behavior of Inconel 718 Alloy Fabricated by Additive Manufacture of Electron Beam Melting*, *Materials*, Vol. 11, 2018.
- [22] R. Raphaël, B. Henri, I. Christophe, R. Frédéric, R. Françoise, P. Sébastien, *Influence of Water Vapour on Isothermal and Thermal Cyclic Oxidation Conditions of a Nickel-Based SY625 Steel at 1100°C*, *Defect and Diffusion Forum*, Vols. 323-325, 2012.
- [23] L. Garcia-Fresnillo, A. Chyrkin, C. Bohme, J. Barnikel, F. Schmitz, W. J. Quadackers, *Oxidation behaviour and microstructural stability of alloy 625 during long-term exposure in steam*, *Springer, Journal of Materials Science*, 2014.

- [24] P. Huczowski, W. Lehnert, H. -H Angerman, A. Chyrkin, R. Pillai, D. Gruner, E. Hejrani, W. J. Quadackers, *Effect of gas flow rate of oxidation behaviour of alloy 625 in wet air in the temperature range 900- 1000 °C*, Materials and corrosion, 68, N°2, 2016.
- [25] H. Buscail, R. Rolland, C. Issartel, F. Rabaste, F. Riffard, L. Aranda, M. Vilasi, *Effects of water vapour on the oxidation of a nickel-base 625 alloy between 900 and 1,100 °C*, Journal Materials & Science, Vol. 46, 2011.
- [26] S. Floreen, G. E. Fuchs, W. J. Yang, *The Metallurgy of Alloy 625*, The Minerals. Metals & Materials Society, EE.UU., 1994.
- [27] P. Berthod, L. Aranda, S. Mathieu, M. Vilasi, *Influence of Water Vapour on the Rate of Oxidation of a Ni–25wt.%Cr Alloy at High Temperature*, Oxidation of Metals, Springer, Vol.79, 2013.
- [28] B. Song, X. Zhao, S. Li, C. Han, Q. Wei, S. Wen, J. Liu, Y. Shi, *Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: A review*, Springer, Front. Mech. Eng., Vol. 10, 2015.
- [29] University of Cambridge, [https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham\\_diagrams/ellingham.php](https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/ellingham.php).
- [30] N. O. Villalón, O. Covarrubias, R. Colás, *Heat Treating of a 718Plus Superalloy*, Materials Performance and Characterization, Vol. 2, No. 1, 2013.



# LISTADO DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1</b> Diagrama de Ellingham-Richardson [35].   | 7  |
| <b>Figura 2.2</b> Esquemas de defectos para estructura MO: a) defecto de Schottky, b) defecto de Frenkel [3].  | 8  |
| <b>Figura 2.3</b> a) Óxido tipo “p” y b) óxido tipo “n” [7].   | 10 |
| <b>Figura 2.4</b> Mecanismos de difusión: a) intercambio directo, b) mecanismo de anillo, c) mecanismo de vacante y d) movimiento de intersticiales [3].   | 10 |
| <b>Figura 2.5</b> Diagrama del modelo cinético de Wagner para la formación de óxido [1].   | 12 |
| <b>Figura 2.6</b> Gráficas que representan las leyes cinéticas de oxidación [1].   | 13 |
| <b>Figura 2.7</b> Mecanismo para la formación y crecimiento de los óxidos [4].   | 15 |
| <b>Figura 2.8</b> Diagrama de flujo del proceso que ilustra las rutas de fabricación de productos y componentes de superaleación [23].   | 16 |
| <b>Figura 2.9</b> Esquema del proceso para construcción de componentes “DMLS”.   | 19 |
| <b>Figura 2.10</b> Morfología esférica de polvos metálicos de Ti-6Al-4V [13].  | 19 |
| <b>Figura 2.11</b> Parámetros del proceso de construcción SLM.   | 20 |
| <b>Figura 2.12</b> Patrones de escaneo.  | 21 |
| <b>Figura 2.13</b> Alabes de compresor a alta presión [22].  | 23 |
| <b>Figura 2.14</b> Diagrama tiempo-temperatura-transformación para INCONEL 625® [28].  | 25 |
| <b>Figura 2.15</b> Estructuras cristalina de fases principales.  | 26 |
| <b>Figura 2.16</b> INCONEL 625® microestructura típica para manufactura convencional [30].   | 28 |
| <b>Figura 2.17</b> TEM imágenes de IN625® Precipitados de $\gamma''$ a 700 °C por a) 100 h, b) 1000 h and c) 3000 h [29].  | 29 |
| <b>Figura 2.18</b> Imágenes SEM de la fase $\delta$ que precipita durante los ensayos de tracción a alta temperatura a 750 °C después de tratamientos de solución sólida previa a diferentes temperaturas (a) 1050 °C, (b) 1090 °C, (c) 1130 °C, (d) 1170 °C, (e) sin tratamiento [30].      | 29 |
| <b>Figura 2.19</b> a) Micrografía óptica que muestra granos columnares (CG) y piscinas de fusión para la muestra construida; b) imagen FESEM que exhibe dendritas primarias de columna y celulares para muestras construidas; c-d) imágenes FESEM: que muestran estructuras dendríticas[30]. | 30 |
| <b>Figura 2.20</b> Esquema de las principales modificaciones de microestructura que ocurren en muestras IN625 fabricadas por LPBF en diferentes etapas de tratamiento térmico [33].  | 31 |
| <b>Figura 2.21</b> a) Dureza de muestras envejecidas durante 1 hora a diferentes temperaturas [15], y b) morfología $\delta$ [11].   | 32 |
| <b>Figura 3.1</b> Diagrama de trabajo.   | 36 |
| <b>Figura 3.2</b> Geometrías para cada proceso de manufactura del material recibido.   | 38 |
| <b>Figura 3.3</b> Forma y tamaño de las muestras para ambos procesos de manufactura.   | 38 |
| <b>Figura 3.4</b> Diagrama del proceso de oxidación isotérmica en aire quieto.   | 40 |
| <b>Figura 3.5</b> Reactor de oxidación isotérmica.   | 41 |
| <b>Figura 3.6</b> Microscopio óptico (OLYMPUS BX51M).  | 43 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 3.7</b> Difractómetro Bruker D8 Advanced.....  | 44 |
| <b>Figura 3.8</b> Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....  | 45 |
| <b>Figura 4.1</b> Microestructura de material recibido Inconel 625® en condiciones de: a) y c) manufactura convencional “W” b) y d) manufactura aditiva “AM”.....  | 46 |
| <b>Figura 4.2</b> Microestructura Inconel 625® manufactura aditiva (MA) de acuerdo con la dirección de fabricación, a) plano YX, b) plano ZX, c) plano ZY, y d) formación de dendritas en el plano YZ.....                                       | 48 |
| <b>Figura 4.3</b> Espectros de difracción de rayos-X para Inconel 625®. ....   | 48 |
| <b>Figura 4.4</b> Análisis microestructural mediante MEB. a), b) manufactura convencional y c) manufactura aditiva .....   | 49 |
| <b>Figura 4.5</b> Cinética de oxidación obtenida para INCONEL 625® en condiciones isotérmicas en atmósfera de aire quieto.....   | 50 |
| <b>Figura 4.6</b> Energías de activación para ambos tipos de manufactura de Inconel 625®.....  | 52 |
| <b>Figura 4.7</b> Imágenes de MO de las muestras de manufactura convencional, para temperaturas de 900 y 1000 °C a diferentes tiempos de oxidación. ....   | 53 |
| <b>Figura 4. 8</b> Superficies observadas mediante MO de muestras de manufactura aditiva, para temperaturas de 900 °C y 1000 °C a diferentes tiempos.....  | 54 |
| <b>Figura 4.9</b> Espectros de difracción de rayos-X (DRX) de las muestras de manufactura convencional (W) oxidadas por 25h a 900 y 1000 °C. ....  | 55 |
| <b>Figura 4.10</b> Espectros de difracción de rayos-X (DRX) de las muestras de manufactura Aditiva, oxidadas por 25h a 900 °C y 1000 °C.....   | 55 |
| <b>Figura 4.11</b> Espectros de difracción de rayos-X de las muestras oxidadas a 900 °C, para ambas manufacturas. ....   | 57 |
| <b>Figura 4.12</b> Espectros de difracción de rayos- X de las muestras oxidadas a 1000 °C, para ambas manufacturas. ....   | 58 |
| <b>Figura 4.13</b> Superficies observadas mediante MEB de muestras de Manufactura Convencional “W” para temperaturas de 900 °C y 1000 °C a diferentes tiempos. ....  | 60 |
| <b>Figura 4.14</b> Superficies observadas mediante MEB de muestras de Manufactura Aditiva “AM” para temperaturas de 900 °C y 1000 °C a diferentes tiempos.....   | 60 |
| <b>Figura 4.15</b> Morfología superficial y EDX de muestras de Inconel 625® fabricado por manufactura convencional “W” oxidadas por 15 h a: a) 900°C y b) 1000 °C.....   | 62 |
| <b>Figura 4.16</b> Morfología superficial y EDX de muestras de Inconel 625® fabricado por manufactura aditiva “AM” oxidadas por 15 h a: a) 900°C y b) 1000 °C.....   | 63 |
| <b>Figura 4.17</b> MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional expuestas a 900 °C por 15 horas y principalmente ricos en: a) Ni-Cr Mo, b) Nb y c) Mo..... | 64 |
| <b>Figura 4.18</b> MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional expuestas a 900 °C por 25 horas y principalmente ricos en: a) Ni-Cr, b) Nb y c) Ti. ....   | 65 |
| <b>Figura 4.19</b> MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional expuestas a 1000 °C: a)15 h y b). 25 h.....  | 66 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.20</b> Mapeo elemental de los óxidos formados en la superficie de las muestras fabricadas por manufactura convencional y que fueron oxidadas a 1000 °C por 25 horas..   | 67 |
| <b>Figura 4.21</b> MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura aditiva expuestas a 900 °C por 15 horas y principalmente ricos en: a), b) Ni-Cr y Ti y c) Mo.....  | 68 |
| <b>Figura 4.22</b> MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura aditiva expuestas a 900 °C por 25 horas y principalmente ricos en: a) Mo, b) Cr y c) Ni-Cr. ....   | 69 |
| <b>Figura 4.23</b> MEB-EDX de la morfología de nódulos de óxidos formados sobre la superficie de las muestras fabricadas por manufactura aditiva expuestas a 1000 °C: a) 15 h, b) 25 horas y c) magnificación de la zona marcada en amarillo de la imagen b).....   | 70 |
| <b>Figura 4.24</b> Representación esquemática de la sección transversal de los óxidos formados en el metal.....   | 71 |
| <b>Figura 4.25</b> Secciones transversales de muestras oxidadas de manufactura convencional: a) 15h-900 °C, b) 25h-900 °C, c) 15h-1000 °C y d) 25h-1000 °C. ....  | 72 |
| <b>Figura 4.26</b> Secciones transversales de muestras oxidadas de manufactura aditiva: a) 15h-900 °C, b) 25h-900 °C, c) 15h-1000 °C y d) 25h-1000 °C.....  | 74 |
| <b>Figura 4.27</b> Gráficos de daño por oxidación para ambos tipos de manufactura. ....   | 76 |
| <b>Figura 4.28</b> Sección transversal de manufactura convencional, muestra oxidada a 900 °C por 15 horas. ....   | 77 |
| <b>Figura 4.29</b> Sección transversal de manufactura convencional de muestras oxidadas, a) y b) fases nuevas a 900 °C por 25 h. ....   | 78 |
| <b>Figura 4.30</b> Mapeo mediante MEB-EDX en manufactura convencional de muestra oxidada a 900°C por 25 horas. ....   | 78 |
| <b>Figura 4.31</b> Sección transversal manufactura aditiva de muestra oxidada a 900 °C por 15 horas. ....   | 79 |
| <b>Figura 4.32</b> Mapeo de composición química a manufactura aditiva de muestra oxidada mediante MEB-EDX a 900°C por 25 horas.....   | 80 |
| <b>Figura 4. 33</b> Análisis MEB/EDX de sección transversal manufactura convencional de muestras oxidadas a 1000 °C <b>a)</b> 15h y <b>b)</b> 25 h. ....  | 81 |
| <b>Figura 4. 34</b> Mapeo de elementos mediante MEB-EDX a manufactura convencional de muestra oxidada a 1000°C por 15 horas. ....   | 82 |
| <b>Figura 4. 35</b> Análisis MEB/EDX de sección transversal manufactura aditiva de muestras oxidadas a 1000 °C <b>a)</b> 15h y <b>b)</b> 25 h. ....   | 83 |
| <b>Figura 4. 36</b> Mapeo de elemental mediante MEB-EDX a manufactura aditiva de muestra oxidada a 1000°C por 15 horas.....   | 84 |
| <b>Figura 4. 37</b> Fracturas y desprendimientos típicos encontrados en las superficies oxidadas de las muestras a) manufactura aditiva oxidada a 1000 °C por 15 horas y b) manufactura convencional oxidada a 900 °C por 25 horas y c) mapeo elemental de los nuevos óxidos formados en W a 900 °C por 25 horas..... | 87 |
| <br>  |    |
| <b>Figura 5.1</b> Cinéticas de oxidación para INCONEL 625® fabricada por manufactura aditiva oxidada a 900 y 1000 °C bajo atmósferas de aire quieto y aire + vapor de agua. ....  | 91 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 5.2</b> Energías de activación para Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva oxidada bajo atmósferas de aire quieto y aire + vapor de agua en el rango de temperaturas de 900 a 1000 °C..... | 92  |
| <b>Figura 5. 3</b> DRX para Inconel 625® oxidada a diferentes temperaturas en aire + vapor de agua, manufactura aditiva.....   | 93  |
| <b>Figura 5. 4</b> DRX para muestras oxidadas a 900 °C bajo ambiente de aire + vapor de agua. ....   | 94  |
| <b>Figura 5. 5</b> DRX para muestras oxidadas a 1000 °C bajo ambiente de aire + vapor de agua. ....  | 95  |
| <b>Figura 5. 6</b> Morfología superficial de muestras oxidadas de Manufactura aditiva por 25 horas a) 900 °C y b) 1000 °C. ....  | 95  |
| <b>Figura 5. 7</b> Morfología superficial de manufactura aditiva de muestras oxidadas a: 900 °C a) 5h, b)15h, c)25h y 1000 °C d) 5h, e) 15h, f) 25h.....   | 96  |
| <b>Figura 5. 8</b> Análisis superficial de los nódulos de óxidos formados en manufactura aditiva mediante MEB-EDX a 900 °C a 5 horas. ....   | 97  |
| <b>Figura 5. 9</b> Mapeo superficial de composición química a manufactura aditiva de muestra oxidada mediante MEB-EDX a 900°C por 5 horas. ....  | 98  |
| <b>Figura 5. 10</b> Mapeo superficial de composición química a manufactura aditiva de muestra oxidada mediante MEB-EDX a 900°C por 15 horas. ....  | 98  |
| <b>Figura 5. 11</b> Mapeo superficial de composición química elemental MEB-EDX de muestra oxidada a 1000°C por 15 horas. ....  | 99  |
| <b>Figura 5. 12</b> Mapeo superficial de composición química elemental MEB-EDX de muestra oxidada a 1000°C por 25 horas. ....  | 99  |
| <b>Figura 5. 13</b> Análisis MEB-EDX de las zonas con desprendimiento de óxido en los límites de grano de las muestras oxidadas de AM a 1000 °C por 5 horas.....   | 100 |
| <b>Figura 5. 14</b> Fallas y defectos superficiales en manufactura aditiva a 1000 °C, muestra de 15 horas. ....  | 101 |
| <b>Figura 5. 15</b> Sección transversal manufactura aditiva de muestras oxidadas a 900 °C y 1000 °C por diferentes tiempos. ....   | 102 |
| <b>Figura 5. 16</b> Gráfico de espesores de capa en función del tiempo de oxidación.....   | 103 |
| <b>Figura 5. 17</b> Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 900 °C por 15 horas.....   | 104 |
| <b>Figura 5. 18</b> Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 900 °C por 25 horas.....   | 105 |
| <b>Figura 5. 19</b> Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 1000 °C por 5 horas.....   | 106 |
| <b>Figura 5. 20</b> Análisis MEB/EDX de sección transversal de manufactura aditiva de muestra oxidada a 1000 °C por 25 horas.....  | 106 |