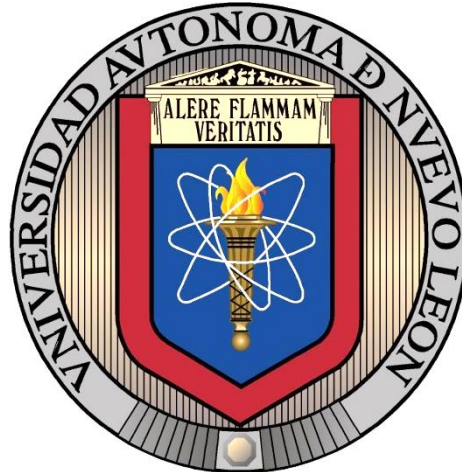


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN
POR $CMAS + Na_2SO_4$ EN UNA ALEACIÓN BASE NÍQUEL FABRICADA
POR MANUFACTURA ADITIVA**

POR

KAREN YANETH PINEDA ARRIAGA

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

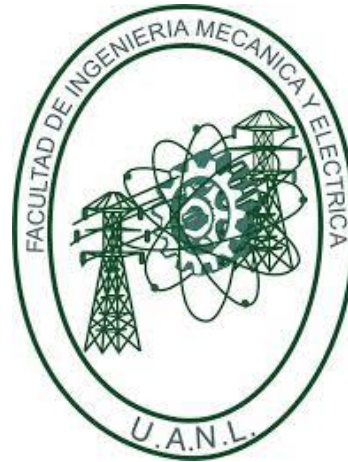
CIUDAD UNIVERSITARIA

ENERO 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN
POR $CMAS + Na_2SO_4$ EN UNA ALEACIÓN BASE NÍQUEL FABRICADA
POR MANUFACTURA ADITIVA**

POR

KAREN YANETH PINEDA ARRIAGA

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

ENERO 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Caracterización del comportamiento a la corrosión por CMAS+Na₂SO₄ en una aleación base níquel fabricada por manufactura aditiva”, realizada por la estudiante Karen Yaneth Pineda Arriaga, con número de matrícula 1940821, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Nelson Federico Garza Montes de Oca
Director

Dr. Rafael Colás Ortiz
Revisor


Dr. Francisco Aurelio Pérez González
Revisor

Dr. Javier Humberto Ramírez Ramírez
Revisor

Dr. José Roberto Benavides Treviño
Revisor

Dr. Alberto Javier Pérez Unzueta
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 360

Ciudad Universitaria, a 24 de enero de 2025

Dedicatoria

A Dios en primer lugar, por acompañarme día con día.

En especial a mis amados padres José G. Pineda-Rodríguez. y María E. Arriaga-Orellana.

A cada uno de mis hermanos y sobrinos.

A cada amigo y amiga que ha estado presente de una u otra forma durante este proceso.

Agradecimientos

A Dios en todo momento. A mis amados padres, hermanos y sobrinos por siempre brindarme su apoyo, y ser el pilar que me sostiene.

A mis asesores académicos:

Dr. Nelson Garza por su total apoyo y asesoría a mi proyecto de investigación, también por la confianza brindada durante todo el proceso, gracias por enseñarme que hay que ser feliz en lo que se hace. Al Dr. Rafael Colás, por sus consejos y hacer énfasis en la importancia de cuestionar lo que se supone evidente. Al Dr. Francisco Pérez, por su valioso tiempo y su asesoría; gracias por enseñarme que las respuestas no son complicadas si parten de lo más simple. Al Dr. Javier Ramírez, por sus acertados consejos y apoyo durante este proceso académico y de investigación. Al Dr. Alberto Pérez y Dr. Roberto Benavides por su tiempo, dedicación y sugerencias oportunas para enriquecer el presente trabajo de investigación.

En general, gracias a todo el cuerpo académico del programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales por contribuir a la formación de profesionales y por su dedicada labor diaria.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca brindada durante mis estudios de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

Sin olvidar mi agradecimiento a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDET) y al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado y facilitar los espacios pedagógicos adecuados y necesarios para las actividades académicas y de investigación. Es un gran orgullo ser FIME-UANL.

Un agradecimiento especial al Señor Federico Garza, a la Señora Maricela Montes de Oca y familia; por tantos consejos, por ser una gran bendición en este camino y por brindarme la oportunidad de ser parte en su apreciado hogar.

Agradezco de todo corazón a mis queridas amigas Karla, Sofía y Diana Ceci porque siempre han estado pendientes de mi bienestar y ser mi familia en México.

A todos mis amigos que me han brindado una mano para seguir adelante.

Sin duda agradezco a todas esas personas que no he mencionado en nombre, pero sin duda siempre he tenido la fortuna de contar con ustedes. Gracias infinitas por tantas enseñanzas, aprendizajes, cariño y todo lo que se requiere a diario, gracias a todos por sumar a mi vida.

Contenido

Resumen	1
CAPÍTULO 1	2
Introducción	2
Hipótesis	3
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
CAPÍTULO 2	5
Marco teórico	5
2.1 Manufactura aditiva (MA)	5
2.1.1 Tipos de sistemas	6
2.1.2 Parámetros del proceso	7
2.1.3 Efecto de las variables del proceso sobre las microestructuras producidas	7
2.1.4. Efecto de la microestructura sobre la corrosión	8
2.2 Aleaciones base níquel	10
2.2.1 Componentes microestructurales	10
2.2.2 Función de la adición de elementos	11
2.2.3 Diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación de delta- δ en Inconel 625.	12
2.2.4 Microestructuras obtenidas por procesos de manufactura aditiva	12
2.2.5 Efecto del tratamiento térmico en la fabricación por manufactura aditiva	14
2.3 Corrosión a alta temperatura	16
2.3.1 Termodinámica básica	16
2.3.2 Defectos en los óxidos	18
2.3.3 Formas de corrosión	19
2.3.4 Cinéticas de corrosión	20
2.3.4.1 Unidades para las tasas de corrosión	20
2.3.4.2 Métodos para determinar la tasa de corrosión	20
2.3.5 Corrosión a alta temperatura	21
2.3.5.1 Secuencia de degradación de la corrosión a alta temperatura	22
CAPÍTULO 3	26
3.1 Diagrama de trabajo	26
3.2 Material	27

3.2.1	Tratamiento térmico	28
3.3	Preparación de las muestras	28
3.4	Preparación del depósito inducido CMAS + Na ₂ SO ₄ y pruebas de corrosión	29
3.4.1	Pruebas de corrosión	30
3.4.2	Crecimiento de las capas de corrosión	32
3.5	Caracterización metalográfica de las muestras y del fenómeno de corrosión	32
CAPÍTULO 4		34
Resultados		34
4.1	Caracterización del material recibido y con tratamiento térmico	34
4.2	Resultados de los estudios de corrosión	37
4.2.1	Crecimiento de las capas de los productos de corrosión sobre la superficie.	38
4.2.3	Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)	51
4.2.1.1	Análisis general del efecto de la temperatura en las superficies de las muestras corroídas	51
4.2.1.2	Análisis de muestras corroídas a 800 °C	55
4.2.1.3	Análisis de muestras corroídas a 900 °C	67
4.2.1.4	Análisis de las muestras corroídas a 1000°C	80
4.2.2	Resumen	92
CAPÍTULO 5		93
Discusión		93
5.1	Corrosión superficial	93
5.2	Efecto del CMAS + Na ₂ SO ₄	95
5.3	Corrosión interna	99
5.4	Precipitación de la fase delta δ -Ni ₃ (Nb, Mo)	99
CAPÍTULO 6		101
Conclusiones		101
6.1	Conclusiones	101
6.2	Trabajo a futuro	102
Bibliografía		103
Listado de figuras		109
Listado de Tablas		113
Anexos		114

Resumen

Las aleaciones base níquel han sido diseñadas para operar en entornos corrosivos. La filtración de partículas del ambiente o las generadas por el proceso de combustión se depositan sobre las superficies y propician la corrosión, principalmente cuando se encuentran a alta temperatura. La corrosión a alta temperatura es generalmente severa cuando se forman depósitos líquidos. Se ha investigado que previo a la fusión de los depósitos de aluminosilicatos de calcio-magnesio (*CMAS* por sus siglas en inglés), sus componentes individuales pueden atacar y favorecer la degradación por corrosión de las aleaciones; especialmente cuando su punto de fusión se modifica debido a la presencia de sales en su composición. Los procesos de corrosión se clasifican en tipo I (*HTHT*) y tipo II (*LTHC*) que dependen de las temperaturas de trabajo.

En la presente investigación se ha estudiado el comportamiento de corrosión a alta temperatura por depósito inducido de *CMAS* + Na_2SO_4 para la aleación Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva en condición de material recibido (MA) y con tratamiento térmico (TTS), expuestas a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C por tiempos de 5, 10, 15, 20 y 25 horas. Se prepararon muestras de la aleación de ambas condiciones para la caracterización del material de partida; así mismo de las muestras que se expusieron a corrosión por depósito inducido a alta temperatura. La caracterización se llevó a cabo mediante el uso de microscopía óptica, difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos-X de energía dispersa.

Se compararon las tendencias del crecimiento de las capas de los productos de corrosión, seguido se asociaron las fases formadas sobre la aleación; por último, se describe el efecto del depósito inducido *CMAS* + Na_2SO_4 . Se determinó por los resultados, que la tendencia del daño por corrosión del depósito inducido para la aleación en condición de MA es mayor respecto a TTS de acuerdo con el estudio de las cinéticas; las principales fases asociadas corresponden a Cr_2O_3 , NiO y NiCr_2O_4 . El efecto del depósito inducido se asoció principalmente a la fusión de Na_2SO_4 dando lugar a la formación del fundente básico Na_2MoO_4 , dejando el compuesto SO_3 liberado que da como resultado una masa ácida líquida ($T_{f \text{Na}_2\text{MoO}_4} = 687 \text{ °C}$). El proceso anterior sugiere una corrosión tipo I inducida por la aleación, principalmente relacionado con el contenido de Mo y la formación de las fases γ'' y δ cercanas o en los límites de grano.

CAPÍTULO 1

Introducción

Las aleaciones base níquel se caracterizan por su excelente resistencia a la corrosión y son utilizadas en componentes de turbina de la industria aeronáutica. Uno de los principales retos es mejorar su rendimiento a alta temperatura, ya que un incremento en las temperaturas de trabajo genera una mayor eficiencia de los motores.

El incremento de la temperatura acelera la degradación de las aleaciones, la cual depende de las variables que se consideren; por ejemplo, temperatura, tiempo y ambiente. Una de las principales formas de degradación de las aleaciones base níquel es la oxidación a alta temperatura. Estudios previos coinciden en que el principal producto de oxidación consiste en la formación de la capa de óxido cromia (Cr_2O_3), este óxido es considerado protector, ya que el transporte de iones y la conductividad electrónica a través de él es lento respecto de otros óxidos como los espineles [1-5].

Generalmente en la realidad este tipo de aleaciones están expuestas a entornos que involucran la filtración y deposición de partículas provenientes de los desechos silíceos como el polvo, arena o cenizas volcánicas. Las concentraciones y tipos de partículas son variadas en el ambiente e influyen en el crecimiento de la capa de óxido protectora (Cr_2O_3) y modificar los mecanismos de corrosión [6-8]. Por lo que, además de la oxidación, también pueden presentar un modo agresivo de ataque asociado con la formación de depósitos sobre la superficie del metal u óxido. Esta oxidación acelerada inducida por depósitos se denomina corrosión a alta temperatura.

Este tipo de corrosión a alta temperatura en las aleaciones es especialmente severo cuando la fase condensada es líquida, aunque no se descarta el ataque individual de cada compuesto involucrado. Existen dos tipos de corrosión a alta temperatura: la primera, tipo II o corrosión a baja temperatura (*LTHC*) se da entre 600 y 800 °C; a estas temperaturas hay reacciones entre los sulfatos de metales básicos y los sulfatos de metales alcalinos, estas dan como resultado la formación de eutécticos de bajo punto de fusión, lo que inhibe el crecimiento

de óxidos protectores. Se caracteriza por el ataque por picaduras y hay poca formación de sulfuro sin propiciar el agotamiento de cromo, lo que significa que, en este tipo de corrosión el azufre no penetra en la aleación. La segunda, corrosión tipo I o corrosión a alta temperatura (*HTHC*) se da entre los 800 a 950 °C; en esta generalmente hay modificación de la química del depósito de sulfato de sodio (Na_2SO_4 fundente), permite que el azufre penetre en la aleación y como resultado propicia el agotamiento del contenido de Cr en la matriz de la aleación. Debido a este agotamiento, se favorece el crecimiento de óxido poroso. Aunque también existen diferentes variables que pueden modificar el proceso, como la composición química de la aleación, factores ambientales y la temperatura [9-12].

Por lo tanto, este trabajo de investigación describe los mecanismos y crecimiento de los productos debido a la corrosión de aleaciones base níquel bajo el ataque de partículas de SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3 que pueden llegar a formar depósitos de aluminosilicatos de calcio-magnesio (*CMAS*) con adición de la sal Na_2SO_4 . Los mecanismos e interacciones químicas se explican por la influencia de la temperatura, tiempo, efecto microestructural obtenido por manufactura aditiva; para muestras con y sin tratamiento térmico principalmente para evaluar la resistencia a la corrosión *CMAS* de aleaciones fabricadas por manufactura aditiva.

Hipótesis

El tratamiento térmico aplicado a la aleación base níquel Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva disminuirá la rapidez de corrosión a alta temperatura por partículas *CMAS* + Na_2SO_4 .

Objetivo general

Determinar los mecanismos de corrosión a alta temperatura por la influencia de depósito inducido de *CMAS* + Na_2SO_4 de la aleación base níquel Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva.

Objetivos específicos

- Analizar y describir la influencia del tratamiento térmico en el cambio microestructural de la aleación.
- Identificar las fases y morfologías de los productos de corrosión mediante el uso de DRX y MEB-EDX.

- Identificar las reacciones químicas que se llevan a cabo en la corrosión a alta temperatura por partículas de *CMAS* + Na_2SO_4 sobre las superficies de las aleaciones expuestas a corrosión.
- Analizar la influencia de partículas de *CMAS* + Na_2SO_4 en el proceso de crecimiento de la o las capas de los productos debido a la corrosión.
- Identificar el tipo de corrosión a alta temperatura que se propicia bajo las condiciones del estudio.

A medida que avanza el desarrollo de las aleaciones base níquel, es crucial seguir investigando, desarrollando técnicas y métodos que puedan describir eficazmente el fenómeno de corrosión a alta temperatura, para profundizar en las soluciones técnicas que buscan proteger y prolongar la vida útil de los componentes expuestos a condiciones extremas

CAPÍTULO 2

Marco teórico

En este capítulo se presentan los principales fundamentos teóricos que ayudan a una mejor comprensión del presente trabajo de investigación. Primero, se aborda la manufactura aditiva (MA); segundo, se describen de forma general las aleaciones base níquel y el efecto del proceso de manufactura aditiva en la microestructura; y, por último, se hace referencia a la corrosión a alta temperatura.

2.1 Manufactura aditiva (MA)

Es un proceso de fabricación de capa por capa de un modelo, generado inicialmente mediante un sistema de diseño asistido por computadora (*CAD 3D*) tridimensional. Cada capa es una sección transversal delgada de la pieza derivada de los datos *CAD* originales; cuanto más delgada sea cada capa, más cercana será la parte final a la original. En la Figura 2.1, se describen los pasos para la fabricación en manufactura aditiva [1]

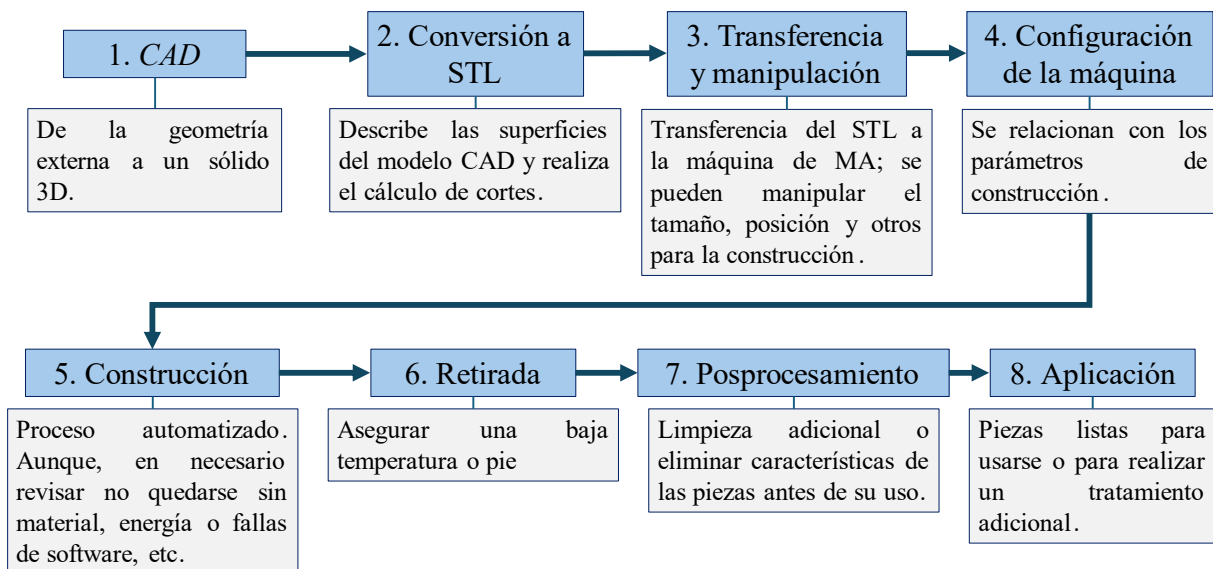


Figura 2.1. Secuencia para fabricación por manufactura aditiva [1].

2.1.1 Tipos de sistemas

El sistema de MA puede clasificarse en términos de la materia prima, la fuente de energía, el volumen de construcción, etc. Por la materia prima, se pueden clasificar en tres categorías (i) sistemas de alimentación de alambre, (ii) sistemas de alimentación de polvo y (iii) sistemas de capa de polvo.

- (i) **Sistemas de alimentación de alambre:** La materia prima es alambre y la fuente de energía para estas unidades puede incluir un haz de electrones, un haz de láser y un arco de plasma. Inicialmente, se deposita un solo cordón de material y, en las pasadas posteriores, se va construyendo sobre él para desarrollar una estructura tridimensional [2].

- (ii) **Sistemas de alimentación de polvo:** En estos sistemas, los polvos se transportan a través de una boquilla sobre la superficie de construcción. Se utiliza un láser para fundir una monocapa o más del polvo en la forma deseada. Este proceso se repite para crear un componente tridimensional sólido. Hay dos tipos dominantes de sistemas en el mercado.
1. La pieza de trabajo permanece estacionaria y el cabezal de deposición se mueve. 2. El cabezal de deposición permanece estacionario y la pieza de trabajo se mueve [2].

- (iii) **Sistemas de cama de polvo:** Se crea una cama de polvo rastrillando el polvo a lo largo del área de trabajo. La fuente de energía (haz de electrones o haz de láser) está programada para suministrar energía a la superficie de la cama, fundiendo o sinterizando el polvo en la forma deseada. Se rastrilla polvo adicional a lo largo del área de trabajo y se repite el proceso para crear un componente tridimensional sólido. Las ventajas de este sistema incluyen su capacidad para producir características de alta resolución, pasajes internos y mantener el control dimensional. La Figura 2.2 es un esquema de un sistema de cama de polvo genérico [2]. Dentro de este sistema se encuentra la técnica de Fusión selectiva por láser (*SLM*) por la cual se fabricó la aleación Inconel 625® del presente estudio.

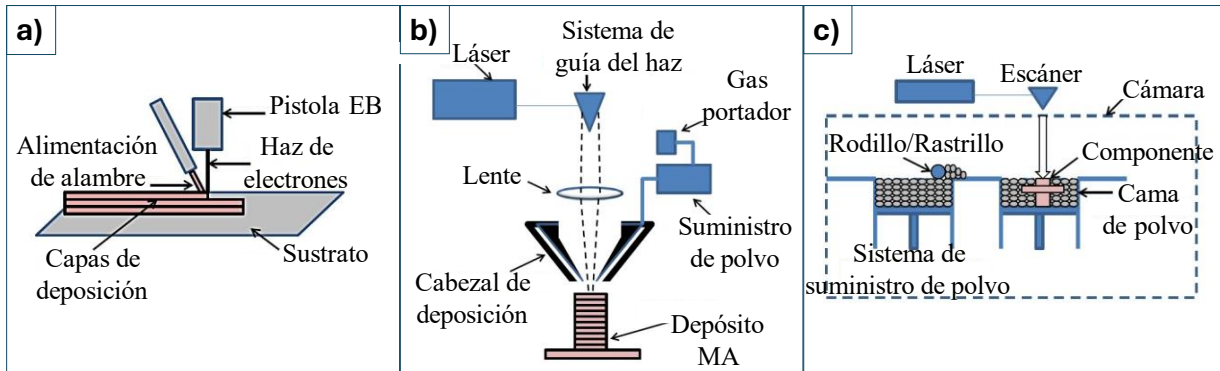


Figura 2.2. Sistemas de alimentación de materia prima de manufactura aditiva. a) De alambre. b) De polvo. c) Cama de polvo [2].

2.1.2 Parámetros del proceso

Para el proceso *SLM*, hay más de 50 parámetros de proceso que afectan la calidad final de la pieza terminada, lo que crea un desafío significativo en la comprensión de la física del proceso y el desarrollo de una estrategia de control de proceso efectiva. Estos parámetros se pueden colocar en una de cuatro categorías: (1) parámetros de escaneo y láser, (2) propiedades del material en polvo, (3) propiedades del lecho de polvo y parámetros de recubrimiento, y (4) parámetros del entorno de construcción. Algunos parámetros se pueden manipular durante el proceso de construcción y otros son predefinidos al comienzo de una construcción y permanecen esencialmente establecidos durante todo el proceso [3].

2.1.3 Efecto de las variables del proceso sobre las microestructuras producidas

La microestructura de las aleaciones producidas por manufactura aditiva es significativamente diferente a las producidas utilizando métodos de producción convencionales, debido a una variedad de variables del proceso de MA. Para *SLM*, las variables del proceso más variadas incluyen la potencia del láser, la velocidad de escaneo, la distancia de trama y el espesor de la capa (todos los cuales se varían típicamente mediante un proceso de prueba y error para optimizar la densidad del componente). A continuación, en la Figura 2.3 se muestra un diagrama breve de los defectos inducidos por la influencia de los parámetros del proceso de manufactura aditiva en la naturaleza de la microestructura [4]. En la Figura 2.4, se muestran ejemplos gráficos de estos tipos de defectos [5].

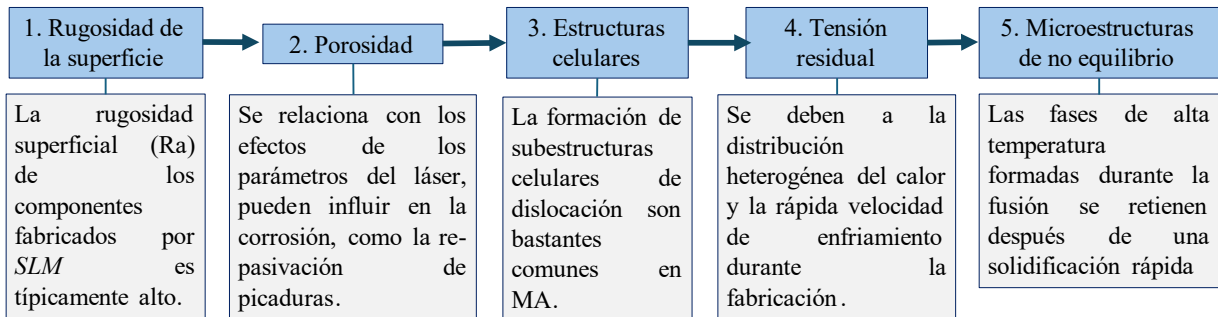


Figura 2.3. Diagrama de los defectos por la influencia de los parámetros del proceso de manufactura aditiva en la microestructura [4].

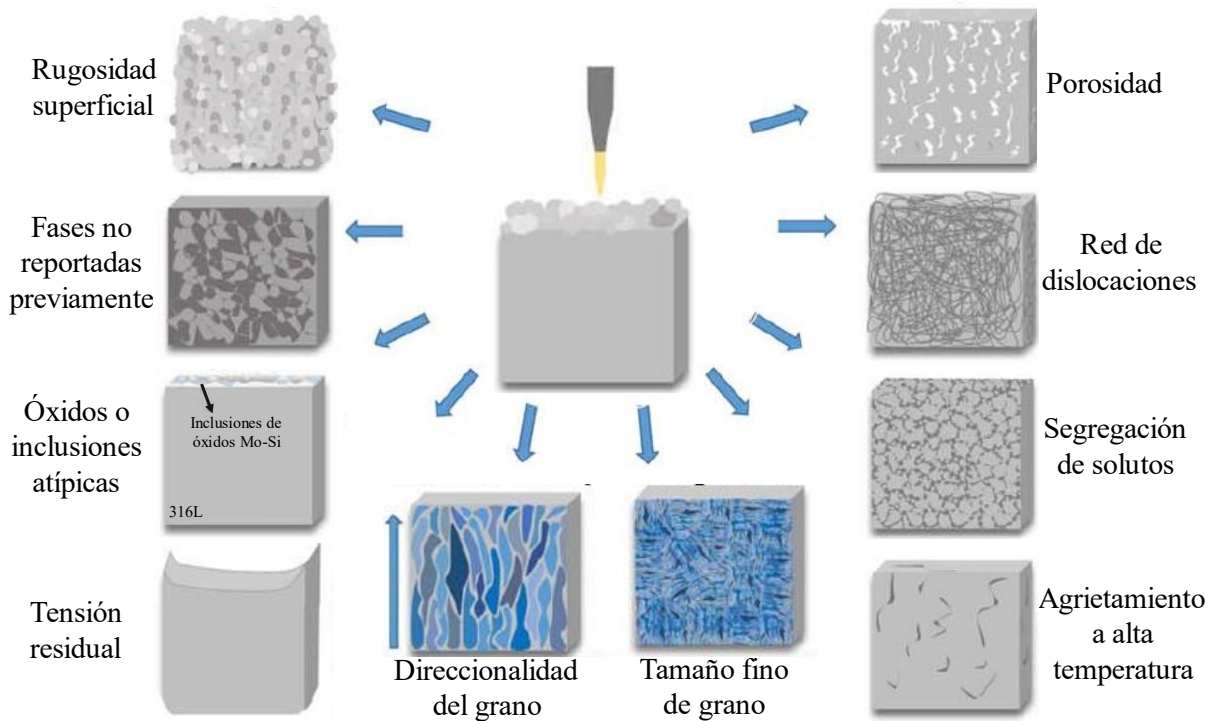


Figura 2.4. Ejemplos de defectos influenciados por los parámetros del proceso MA [4].

2.1.4. Efecto de la microestructura sobre la corrosión

Como se indicó en la sección anterior, el proceso de manufactura aditiva permite la producción de sistemas únicos y microestructuralmente complejos. Dichos cambios no solo alteran significativamente la composición, distribución y tamaño de las partículas de segunda fase, sino que también tienen el potencial de modificar las propiedades electroquímicas de las aleaciones producidas por MA. En la Tabla 2.1, se enumeran diferentes variables de procesamiento de la fabricación aditiva y se analiza su influencia en la susceptibilidad a la corrosión. En esta sección, se cubren las variables clave informadas en la literatura [4].

Tabla 2.1. Efectos de las variables del proceso MA y su influencia en la susceptibilidad a la corrosión de los sistemas de aleación estudiados [4].

VARIABLES DE PROCESO	Efecto sobre la susceptibilidad a la corrosión	Sistemas que se han visto afectados
Rugosidad de la superficie	Se informó que la rugosidad de la superficie causa un aumento en la susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones de aluminio (Al) y el acero inoxidable al promover el estancamiento del electrolito en las zonas cóncavas, lo que supuestamente influye en la corrosión localizada.	<i>SLM</i> AlSi10Mg, <i>SLM</i> 17-4 PH
Porosidad	Se ha informado que la porosidad es un sitio de iniciación de picaduras preferencialmente si es mayor al 1%.	<i>SLM</i> 316L <i>SLM</i> 17-4 PH
Segregación de solutos	El acoplamiento micro-galvánico entre la matriz agotada y el área rica en soluto (es decir, Si para aleaciones de Al o Mo y Cr para <i>SLM</i> 316L) provoca corrosión localizada en el borde de los charcos de fusión. También se sugirió que la segregación de solutos puede influir en 316L en un entorno presurizado y caliente.	<i>SLM</i> 316L <i>SLM</i> AlSi10Mg <i>SLM</i> AlCoCrFeNi aleación de alta entropía
Óxidos atípicos inclusiones	Las inclusiones típicas de MnS formadas en 316L forjado fueron sustituidas por óxidos de Mn-Si en <i>SLM</i> 316L. La ausencia de inclusiones de MnS en <i>SLM</i> 316L podría reducir la susceptibilidad a picaduras. Un aumento en el espesor del óxido (Fe ₂ O ₃ y Cr ₂ O ₃) en el contexto de <i>SLM</i> 316L.	<i>SLM</i> 316L
Direccionalidad del grano	Se ha demostrado que la estructura de grano alargado en la dirección de construcción tiene un impacto perjudicial y aumenta las tasas de crecimiento de SCC en el caso de <i>SLM/DLD</i> 316L. Si bien se informa que tanto <i>SLM</i> como <i>DLD</i> producen las llamadas estructuras "columnares" en la dirección de construcción, aún queda por estudiar la influencia que esto tiene sobre la corrosión.	<i>SLM/DLD</i> 316L
Tamaño de grano refinado	Se informó que el tamaño fino de grano y las microestructuras equiaxiales tienen un efecto beneficioso sobre la fatiga por corrosión en el caso de <i>SLM</i> 316L.	<i>SLM</i> 316L

	Si bien el proceso <i>SLM</i> generalmente da como resultado microestructuras más finas que las contrapartes producidas convencionalmente, hasta la fecha, el efecto del tamaño de grano no se ha estudiado de manera exclusiva para muestras preparadas con MA.	
Tensión residual	No se informó que la tensión residual estuviera correlacionada con la susceptibilidad a la corrosión en aleaciones Ti6Al4V; sin embargo, la susceptibilidad a la corrosión aumentó cuando se encontró tensión residual en <i>SLM</i> 316L .	Ti6Al4V <i>SLM/DLD316L</i>

La gran mayoría de las aleaciones anteriores revelaron que la corrosión se vio afectada en por el proceso de fabricación por manufactura aditiva y no son idénticas a las de fabricación por forja. En general hay una gran variedad de sistemas, equipos, parámetros y consideraciones a tomar en cuenta para la fabricación por manufactura aditiva. Las ventajas o desventajas para cada tipo de sistema dependen de las aplicaciones previstas, que están altamente ligadas a las microestructuras obtenidas por manufactura aditiva.

2.2 Aleaciones base níquel

Las aleaciones base níquel pueden ser reforzadas por solución sólida o por precipitación. Para las aplicaciones más exigentes, como los álabes de turbinas de alta presión, se requieren aleaciones reforzadas por precipitación.

2.2.1 Componentes microestructurales

- a) Gamma (γ): La matriz continua (llamada gamma), es una fase austenítica a base de níquel fcc que generalmente contiene un alto porcentaje de elementos de solución sólida como Co, Cr, Mo y W.
- b) Gamma primera (γ'): La fase de fortalecimiento primaria en las superaleaciones a base de níquel es $Ni_3(Al, Ti)$, y se denomina gamma primera (γ'). El aluminio y el titanio son los principales elementos de aleación en γ' , y se añaden en cantidades y proporciones mutuas para precipitar una fracción de volumen alta de γ' en la matriz. La fase gamma primera- γ' es una fase de precipitación coherente con la matriz.
- c) Carburos: El carbono, añadido en niveles de 0,05 a 0,2 %, se combina con elementos reactivos y refractarios como el titanio, el tántalo y el hafnio para formar carburos (p.

ej., TiC, TaC o HfC). Durante el tratamiento térmico y el servicio, estos comienzan a descomponerse y forman carburos inferiores como $M_{23}C_6$ y M_6C , que tienden a formarse en los límites de grano. Todos estos carburos comunes tienen una estructura cristalina fcc. En general, se considera que los carburos son beneficiosos porque aumentan la resistencia a la rotura por fluencia a altas temperaturas.

- d) Fases *TCP*: Estas son generalmente fases frágiles indeseables que se pueden formar durante el tratamiento térmico o el servicio. Las *TCP* son potencialmente dañinas por dos razones principales: contienen elementos de refuerzo γ y γ' en una forma no útil, reduciendo así la resistencia general a la fluencia, y pueden actuar como iniciadores de grietas debido a su naturaleza frágil.

2.2.2 Función de la adición de elementos

Las adiciones elementales en las aleaciones base níquel pueden clasificarse como (i) formadores de γ (elementos que tienden a repartirse en la matriz), es decir, fortalecedores de solución sólida, (ii) formadores de γ' (elementos que se reparten en el precipitado γ'), (iii) formadores de carburo y (iv) finalmente, los elementos que se segregan en los límites de grano. Las funciones de los elementos de aleación en la formación de varias fases se describen en la Tabla 2.2 [5]. En la Figura 2.5, se muestra la clasificación de las aleaciones base níquel.

Tabla 2.2. Elementos de aleación en superaleaciones a base de níquel y su función [5].

Elemento	Función
Ni	Estabiliza la matriz fcc, forma γ' ($Ni_3(Al, Ti)$) e inhibe la formación de fases perjudiciales.
Cr	Imparte resistencia a la oxidación y a la sulfuración, así como fortalecimiento de la solución sólida, y forma carburos de límite de grano.
Co	Aumenta la temperatura de solvus de γ' y reduce la energía de falla de apilamiento (lo que dificulta el deslizamiento cruzado de las dislocaciones de tornillo).
Mo, Ta y W	Fortalecimiento de la solución sólida y formación de carburos de tipo MC.
Ti	Forma γ' ($Ni_3(Al, Ti)$) y carburos de tipo MC.
Al	Forma γ' ($Ni_3(Al, Ti)$) y mejora la resistencia a la oxidación.
B y Zr	Mejoran las propiedades de ruptura por tensión y retardan la formación de Ni_3Ti en el límite de grano.
La y Y	Mejoran la resistencia a la oxidación.
C	Formación de carburos (MC, $M_{23}C_6$, etc., tipo).
Nb y Ta	Forma g'' (Ni_3Nb) y carburos tipo MC.

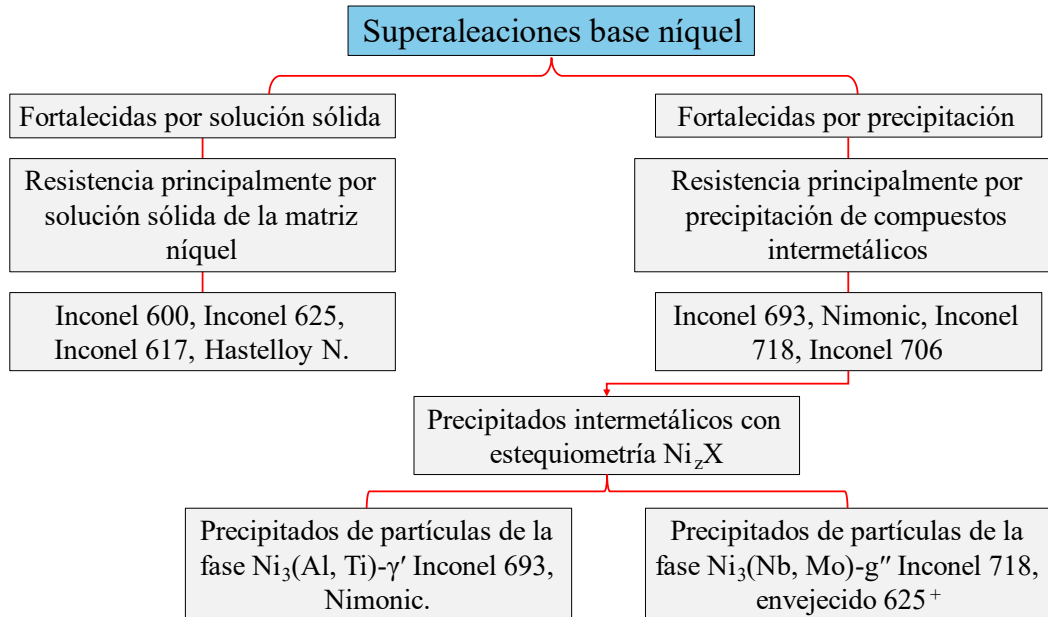


Figura 2.5. Clasificación de las aleaciones base níquel [6].

2.2.3 Diagrama Tiempo-Temperatura-Transformación de delta-δ en Inconel 625.

El diagrama de tiempo-temperatura- transformación (TTT) en la Figura 2.6, la curva TTT (línea discontinua) representa las combinaciones de tiempo-temperatura para las cuales se ha formado la fase δ . Los círculos rellenos en la figura indican las combinaciones de tiempo-temperatura para las cuales se observó δ en MEB y DRX. Los círculos abiertos indican las combinaciones de tiempo-temperatura para las cuales se observó δ solo con DRX. También, se incluye la curva TTT medida para la formación de δ en un material IN625 fabricado por método convencional (línea continua) para comparar con MA. Se ha observado una precipitación acelerada de δ durante los tratamientos térmicos posteriores de las soldaduras Inconel 625. Muchos de los procesos físicos en la fabricación aditiva son muy similares a los de la soldadura y se esperan similitudes en la respuesta microestructural [7].

2.2.4 Microestructuras obtenidas por procesos de manufactura aditiva

Anam y col. [8], encontraron que, mediante el proceso de fusión selectiva por láser, la microestructura de Inconel 625 tal como se construyó exhibe una estructura dendrítica celular alargada en la que se observan claramente los límites del baño de fusión (Figura 2.7 a). Después del tratamiento térmico a 1038 °C/1 h, la microestructura se homogeneiza eliminando los límites del baño de fusión y la estructura dendrítica (Figura 2.7 b). Zang y col. [9], observaron una

microestructura similar con estructuras dendríticas finas típicas con brazos dendríticos secundarios clásicos en las dendritas columnares; también observaron una escasa cantidad de fases secundarias en las dendritas columnares; también observaron una escasa cantidad de fases secundarias en las regiones interdendríticas enriquecidas con Nb, Mo. Además, observaron porosidad asociada a los parámetros de fabricación.

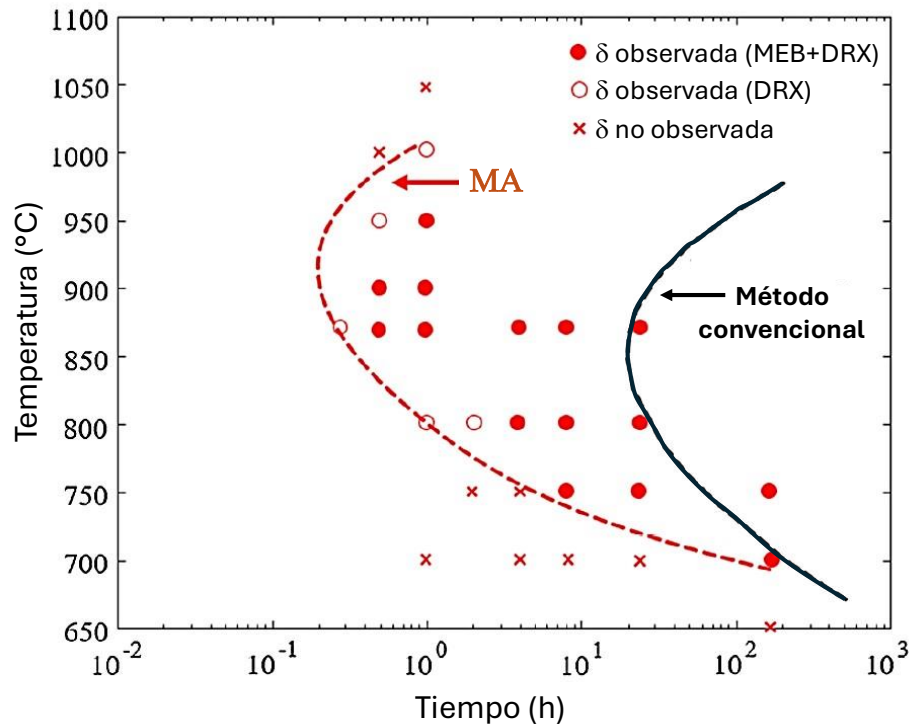


Figura 2.6. Diagrama TTT determinado experimentalmente para L-PBF IN625. Las curvas representan las combinaciones de tiempo y temperatura que dan como resultado una fracción de volumen de 1 pct de fase δ en MA IN625 (línea discontinua) en comparación con IN625 forjado (línea continua) [7].

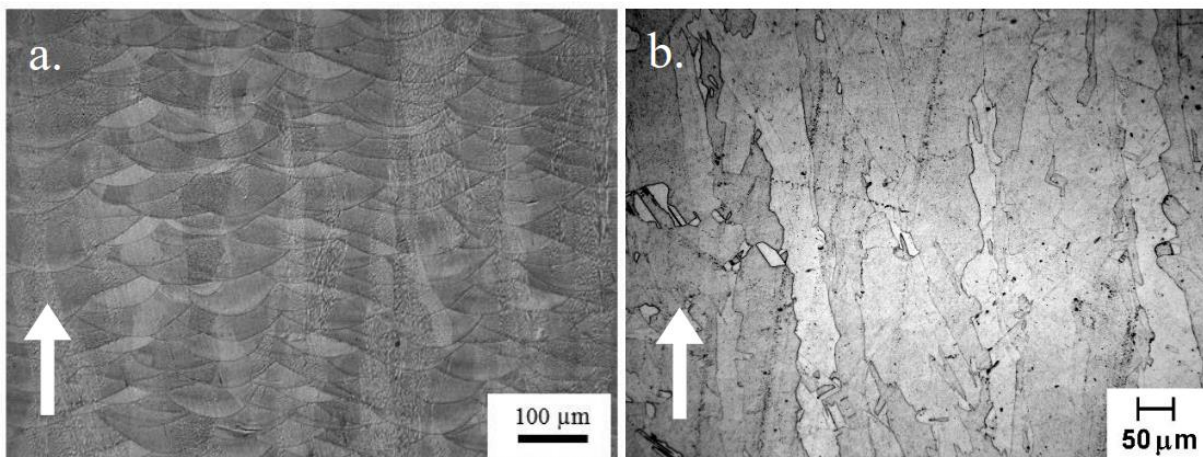


Figura 2.7. Sección transversal vertical de muestras de Inconel 625, (a) microestructura en estado tal como se construyó, (b) microestructura después del tratamiento térmico. La flecha muestra la dirección de construcción [8].

Brenne y col. [10] encontraron que para la aleación Inconel 718 fabricada por MA/*SLM*, la microestructura tal como se procesó presentó granos alargados con una textura fuerte con respecto a la dirección de construcción. Además, encontraron partículas de fase Laves incoherentes con estructuras de subgrano paralelas a la dirección de construcción de las muestras. Las fases de Laves frágiles son generalmente el resultado de la segregación de Nb en las regiones dendríticas durante la solidificación [11]. En la Figura 2.8, se muestran las micrografías para la aleación Inconel 718 fabricada por manufactura aditiva mediante la técnica de fusión selectiva por láser; esta microestructura es muy similar a la obtenida para Inconel 625.

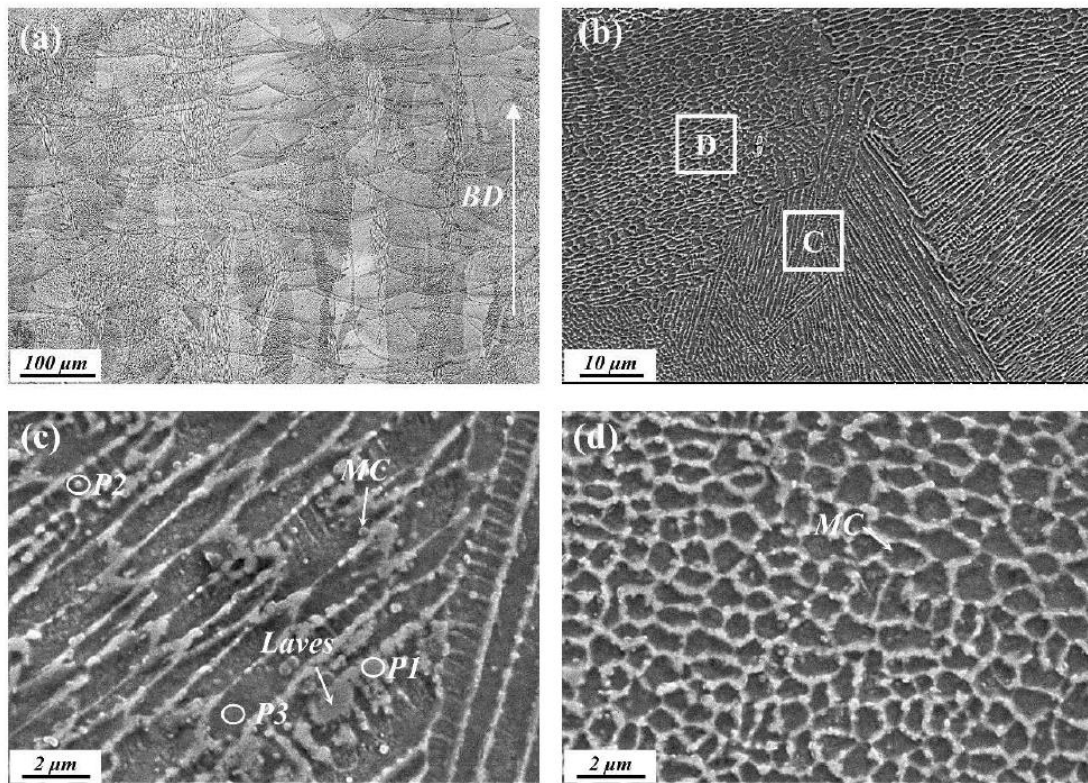


Figura 2.8. Micrografías Inconel 718 MA/*SLM*. a) microscopio óptico (MO). b) microscopio electrónico de barrido (MEB) de la muestra fabricada en la superficie vertical (plano YZ). c) y d) Vista ampliada de C y D en b) respectivamente [11].

2.2.5 Efecto del tratamiento térmico en la fabricación por manufactura aditiva

De acuerdo con las Figuras 2.9, se puede indicar que el tratamiento de solución es esencial para eliminar algunas de las características perjudiciales derivadas de la fabricación por manufactura aditiva. Es particularmente importante liberar los elementos de segregación (Nb y Mo) y reducir las estructuras de dislocaciones enredadas. El envejecimiento realizado después de la solución o directamente después de la fabricación MA promueve la formación de carburos

$M_{23}C_6$ intergranulares y fases gamma dos- γ'' intergranular metaestables finas. El acoplamiento del tratamiento térmico de solubilizado y el envejecimiento también es capaz de inducir la precipitación de una estructura de carburos secundarios finos, que es particularmente prometedora en términos de efectos de fortalecimiento [12].

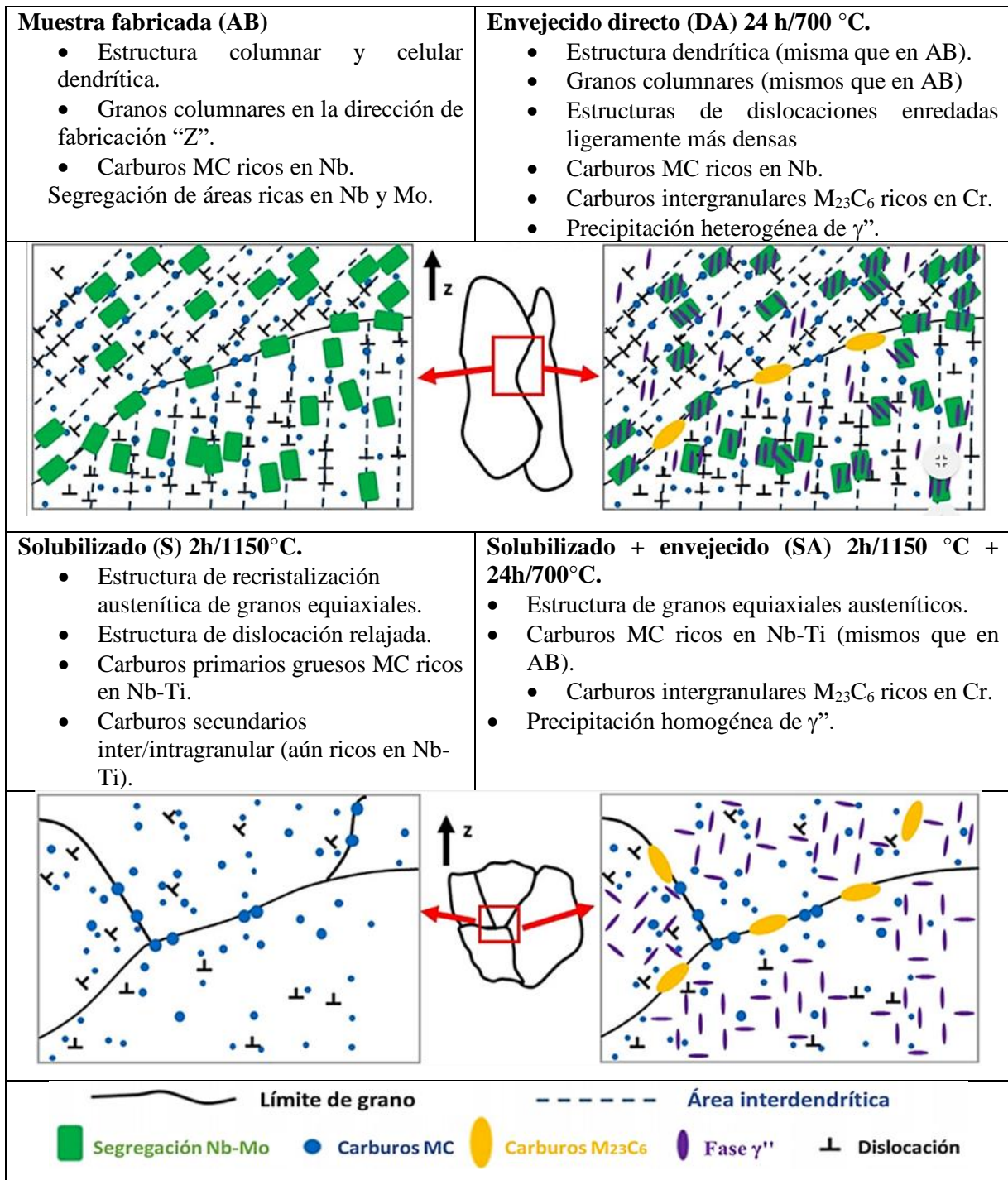


Figura 2.9. Esquema de las principales modificaciones de la microestructura que ocurren en las muestras de IN625 fabricadas por LPBF en diferentes etapas de tratamiento térmico [12].

La influencia de estas evoluciones microestructurales se puede evaluar a través del análisis de los resultados de propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión y las características de las superficies de fractura relacionadas.

2.3 Corrosión a alta temperatura

2.3.1 Termodinámica básica

Cuando se considera la reacción química total entre un metal y el gas oxígeno para formar el óxido metálico, la oxidación de los metales puede parecer una de las reacciones químicas más simples siguiendo la siguiente reacción:



Sin embargo, el comportamiento de corrosión de un metal puede depender de varios factores y mecanismos de reacción que pueden resultar complejos [13].

La fuerza impulsora general de las reacciones metal-oxígeno es el cambio de energía libre asociado con la formación del óxido de los reactivos. Dado que las condiciones que se encuentran con mayor frecuencia en las reacciones de alta temperatura son temperatura y presión constantes, la segunda ley se escribe más convenientemente en términos de la energía libre de Gibbs (ΔG) de un sistema, dada por la siguiente expresión matemática:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ec. (2.1)}$$

donde ΔH es la entalpía, ΔS la entropía (respectivamente cuando el sistema sufre un cambio de un estado a otro) y T la temperatura absoluta. Cuanto más negativa sea el ΔG la reacción ocurrirá con mayor facilidad [14].

Para algunos óxidos, el diagrama de la Figura 2.10, muestra las relaciones ΔG - T para reacciones de oxidación que involucran un mol de oxígeno gaseoso; dicha figura se denomina diagrama de Ellingham-Richardson. Este determina la posibilidad de formar una fase de óxido una determinada temperatura, y presión del gas [15].

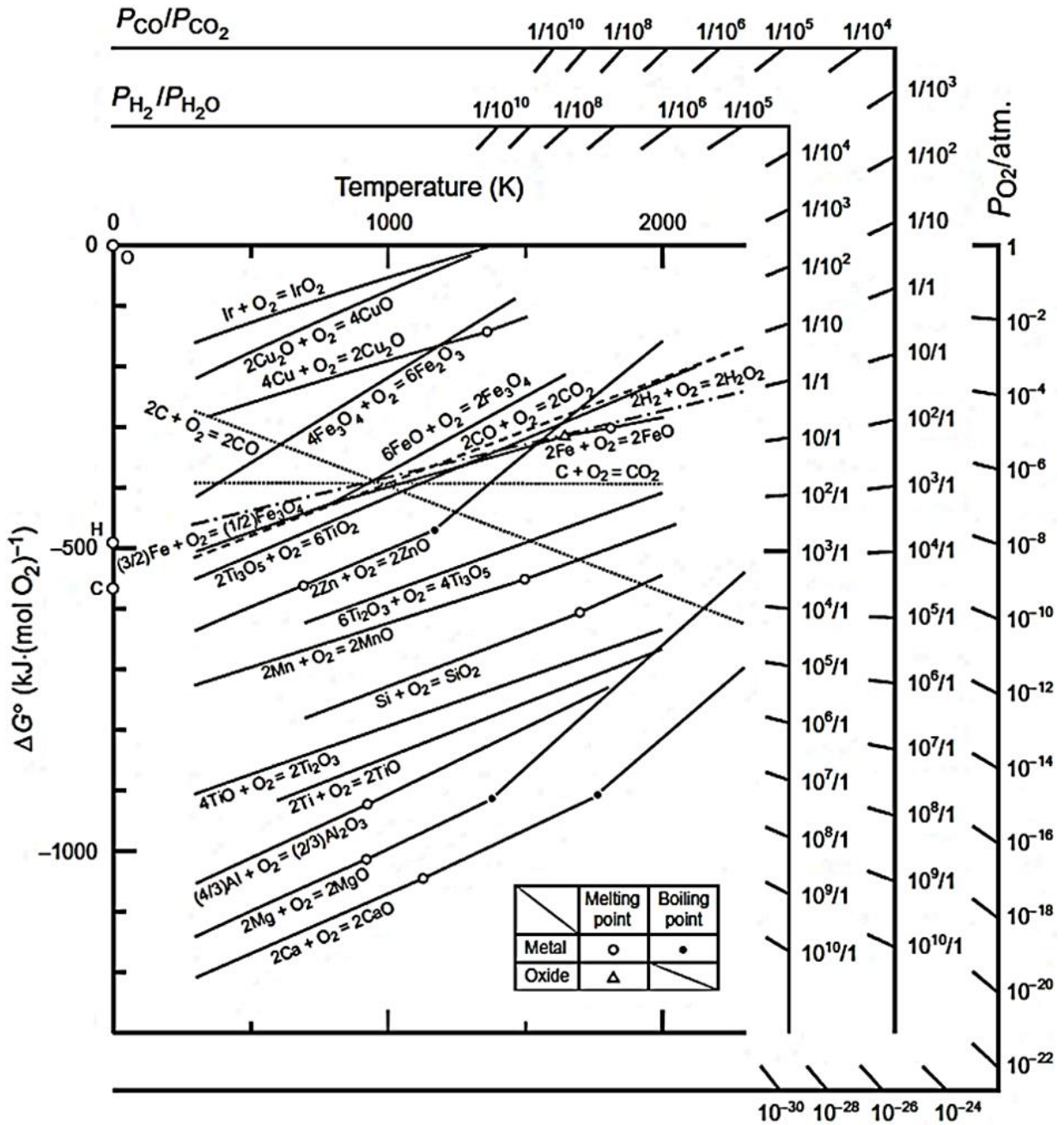


Figura 2.10. Diagrama de Ellingham-Richardson para algunos óxidos [15].

Termodinámicamente, el óxido se formará solo si la presión de oxígeno ambiental es mayor que la presión de disociación del óxido en equilibrio con su metal. Por lo tanto, debe tenerse en cuenta que los óxidos son defectuosos y exhiben desviaciones no estequiométricas.

2.3.2 Defectos en los óxidos

Una vez que se ha formado una película de óxido, las reacciones pueden proceder solo a través de la difusión en estado sólido de los reactivos a través del óxido. La difusión en estado sólido tiene lugar debido a la aparición de imperfecciones o defectos. Los defectos en los sólidos pueden dividirse en dos:

a) Defectos puntuales o de red: incluyen vacantes, átomos intersticiales y átomos fuera de lugar. En un compuesto MO los defectos puntuales pueden escribirse como; V_O vacancia de anión, V_M vacancia de catión, O_i intersticial de anión y M_i intersticial de catión. Los átomos en posiciones normales de la red se escriben O_O y M_M [13].

b) Defectos de línea o superficie: incluyen dislocaciones, límites de grano y superficies interiores y exteriores.

En compuestos con composición estequiométrica se forman defectos puntuales complementarios para conservar la equivalencia entre los átomos de M y O. Las dos estructuras de defectos más comunes se denominan Schottky y Frenkel ilustrados en la Figura 2.11 [13].

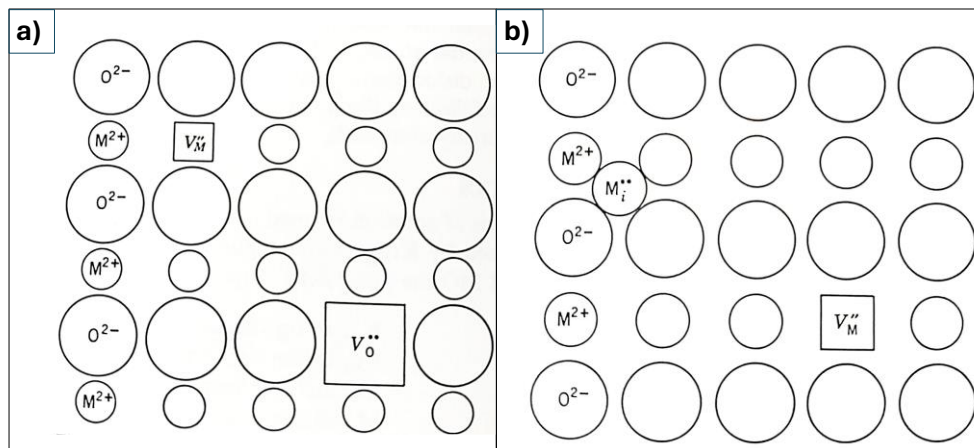


Figura 2.11. Ilustración esquemática de defectos en la estructura de MO. a) Defecto de Schottky. b) Defecto de Frenkel [13].

En compuestos con composición no estequiométrica a menudo se encuentra que los defectos están principalmente confinados al oxígeno o la red metálica.

a) Óxidos con defecto de anión: estos pueden tener un déficit o un exceso de oxígeno en relación con la composición estequiométrica.

- b) Óxidos con defectos de catión: estos pueden tener un déficit o un exceso del metal en relación con la composición estequiométrica.

La difusión tiene lugar debido a la presencia de imperfecciones o defectos en los sólidos. En los materiales policristalinos los tipos de difusión son una función de la temperatura, presión parcial de los componentes, el tamaño del grano, porosidad, etc. La difusión en los límites de grano tiene una energía de activación más pequeña que la difusión del volumen, y, como resultado se vuelve más importante cuanto más baja es la temperatura [13].

2.3.3 Formas de corrosión

Hay dos principales formas de corrosión, corrosión uniforme y corrosión localizada; en esta última existen diferentes formas de ataque.

Corrosión uniforme: Corrosión uniforme es una forma de corrosión que se produce en toda la superficie expuesta y, a menudo, deja una incrustación o depósito. En un sentido microscópico, las reacciones de oxidación y reducción ocurren aleatoriamente en la superficie.

Las formas más comunes de corrosión localizada son:

- a) Picaduras: Es un ataque de corrosión muy localizado en el que se forman pequeñas picaduras o agujeros. Por lo general, penetran desde la parte superior de una superficie horizontal hacia abajo en una dirección casi vertical. Una picadura puede ser iniciada por un defecto superficial localizado, como una raya o una ligera variación en la composición. De hecho, se ha observado que las muestras que tienen superficies pulidas presentan una mayor resistencia a la corrosión por picaduras [16, 17].

- b) Corrosión intergranular: Se produce preferentemente a lo largo de los límites de los granos para algunas aleaciones y en entornos específicos. El resultado neto es que una muestra macroscópica se desintegra a lo largo de sus límites de grano. Este tipo de corrosión es especialmente frecuente en algunos aceros inoxidable; cuando se calientan a temperaturas entre los 500 y 800 °C se cree que ocurre la reacción entre el cromo y el carbono, dando lugar a la formación de carburos del tipo $Cr_{23}C_6$ que se forman en los límites de grano. La difusión de estos elementos hacia los límites de grano deja zonas adyacentes empobrecidas de cromo que son susceptibles a la corrosión [16, 17].

c) Oxidación selectiva: La oxidación selectiva se encuentra en aleaciones en solución sólida y ocurre cuando un elemento o constituyente se elimina preferentemente como consecuencia de procesos de corrosión [16, 17].

2.3.4 Cinéticas de corrosión

Aunque una reacción determinada puede ser espontánea, no necesariamente se produce a una velocidad rápida. De hecho, la reacción puede avanzar lentamente, pero no se puede determinar esta diferencia solo con la termodinámica [14].

La velocidad de corrosión dada para un metal o aleación en su ambiente es crucial para determinar el tiempo de vida del material estructural y electrónico [14].

2.3.4.1 Unidades para las tasas de corrosión

Varias unidades han sido utilizadas para expresar la velocidad de corrosión. Estas incluyen pérdida de peso por unidad de área en función del tiempo, velocidad de penetración y velocidad electroquímica. No hay un estándar para las unidades, por lo que varias han sido utilizadas como se muestra en la siguiente Tabla 2.3 [14].

Tabla 2.3 Algunas unidades utilizadas para expresar la tasa de corrosión [14].

Pérdida de peso	Penetración	Densidad de corriente de corrosión
g/cm ² h	ipy (pulgadas por año)	
g/cm ² día	mpy (milésimas de pulgada por año)	μA/cm ²
g/m ² h		mA/cm ²
g/m ² día	mm/año	A/cm ²
mg/m ² s	μm/año	A/m ²
mdd (mg/dm ² día)		

2.3.4.2 Métodos para determinar la tasa de corrosión

La velocidad de corrosión de los metales que experimentan una corrosión uniforme se puede determinar mediante cualquiera de los siguientes métodos [14]:

- a. Pérdida de peso
- b. Ganancia de peso

- c. Análisis químico de solución
- d. Medición de espesor
- e. Técnicas electroquímicas

Uno de los métodos más utilizados para determinar la tasa de corrosión uniforme es medir la ganancia o pérdida de peso por unidad de área en función del tiempo como lo describe la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{m_f - m_i}{A} \frac{mg}{cm^2} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

2.3.5 Corrosión a alta temperatura

La corrosión es un ataque destructivo en el metal por su reacción con el ambiente. Elías y col. [4], definen la corrosión a alta temperatura como una corrosión acelerada por la presencia de sales contaminantes como Na_2SO_4 , NaCl y V_2O_5 que se combinan para formar depósitos fundidos que dañan el óxido protector de la superficie. La corrosión a alta temperatura puede dividirse en dos tipos, tipo I y tipo II.

Tipo I o corrosión a alta temperatura (*HTHC*): Este tipo de corrosión es principalmente observada en un rango de temperaturas de 800-950 °C y comienza con la condensación de sales de metales alcalinos líquidos en la superficie del componente. Esto lleva a un ciclo de reacciones químicas en donde inicialmente ataca la capa de óxido protectora del material y genera el agotamiento del elemento (formador del óxido protector) del sustrato del material. El agotamiento de este elemento acelera la oxidación del metal base y comienza a formarse una capa porosa [18]. Además, puede dar lugar a la formación de una capa no protectora o a inclusiones de óxidos que pueden generar desprendimientos o agrietamientos.

Tipo II o corrosión a baja temperatura (*LTHC*): Esta forma de corrosión es principalmente observada en un rango de temperaturas de 600-800 °C y las picaduras son la forma más típica; resulta de la formación de mezclas de baja fusión o eutécticos. Cada depósito podría retenerse y permitir que se produzcan cambios locales en la composición de sal [18].

Las aleaciones utilizadas en entornos prácticos, en particular las que involucran productos de combustión de combustibles fósiles, sufren un modo agresivo de ataque asociado con la formación de un depósito de sal (generalmente un sulfato) sobre la superficie del metal u óxido. Esta oxidación acelerada inducida por depósitos se denomina corrosión a alta temperatura. Este tipo de degradación de las aleaciones es especialmente grave cuando la fase condensada es líquida. Dependiendo del entorno se pueden formar varias fases condensadas. Se ha demostrado que la severidad de este tipo de ataque puede llegar a ser catastrófico y es sensible a una serie de variables que incluyen, la composición y cantidad del depósito, la composición del gas, los ciclos de temperatura y temperatura, la erosión, la composición de la aleación y la microestructura de la aleación [17].

Así mismo, estudios demuestran que, durante el funcionamiento de los componentes de las turbinas a alta temperatura, también suelen formarse depósitos de *CMAS* [5]. Lee K y col. [6], en su patente define un *CMAS* como un depósito de aluminosilicato calcio-magnesio resultante de la ingestión de minerales silíceos (polvo, arena, cenizas volcánicas, escombros de pista y similares) provenientes con la entrada de aire en motores de turbinas.

En los depósitos por sales fundidas como por *CMAS* la secuencia de degradación de una aleación puede describirse de la siguiente manera.

2.3.5.1 Secuencia de degradación de la corrosión a alta temperatura

La corrosión a alta temperatura de prácticamente todas las aleaciones susceptibles se produce en dos etapas (Figura 2.12): una etapa de inicio durante la cual la velocidad de corrosión es lenta y similar a la que se produce en ausencia del depósito, y una etapa de propagación en la que la corrosión es rápida y puede llegar a ser catastrófica [17].

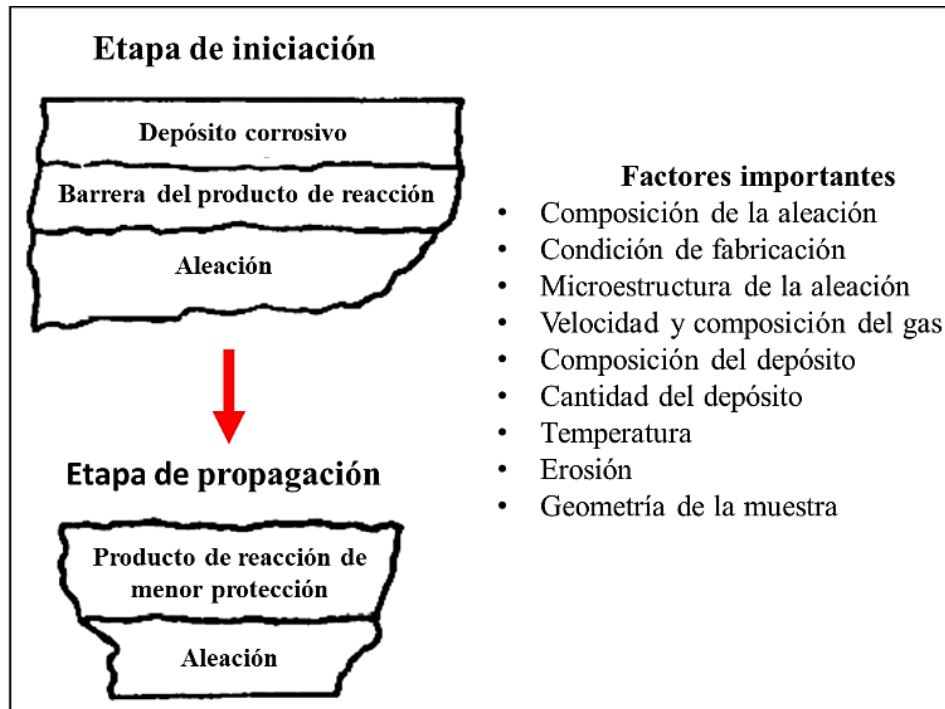


Figura 2.12. Diagrama representativo de las etapas de iniciación y propagación en el ataque de corrosión a alta temperatura [19].

a) **Etapa de iniciación:** La aleación y el depósito se modifican para hacer que la aleación sea susceptible de un ataque rápido. Esta alteración puede incluir el agotamiento del elemento responsable de formar la capa protectora en la aleación, la incorporación de un componente del depósito (por ejemplo, azufre) en la aleación, la disolución de óxidos en la sal y el desarrollo de grietas o desprendimiento de óxidos. Esta alteración generalmente da como resultado cambios en la composición del depósito hacia condiciones más corrosivas. La duración de esta etapa depende de factores propios de la aleación, el entorno, del depósito y puede variar de segundos a miles de horas [17].

Durante esta primera etapa, los elementos de la aleación se oxidan y los electrones se transfieren de los átomos metálicos a las especies reducibles en el depósito. Como se muestra en la Figura 2.13. Inicialmente, la especie reducible es el oxígeno que proviene del Na_2SO_4 y del ambiente gaseoso [17].

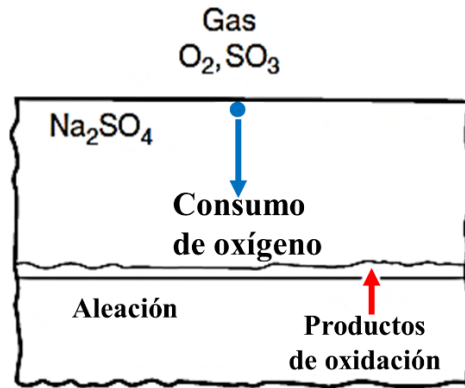


Figura 2.13. Diagrama esquemático que ilustra el consumo de oxígeno de la aleación durante la etapa de iniciación de corrosión a alta temperatura [19].

La barrera del producto de reacción que se forma debajo del depósito en la superficie de la aleación a menudo presenta características similares a las de la reacción gas-aleación en ausencia del depósito. Sin embargo, existen diferencias porque el azufre también ingresa a la aleación desde el depósito. Como resultado de tales reacciones con la aleación, el Na_2SO_4 especialmente adyacente a la aleación, comienza a cambiar de composición. El punto importante es que el depósito puede volverse más básico o ácido en comparación con la condición del depósito inicial. Los cambios en la composición del depósito comienzan a afectar la barrera del producto de reacción y puede verse comprometida por el depósito líquido [17].

El final de la etapa de iniciación sigue a la penetración local del depósito líquido a través de la barrera y la posterior propagación a lo largo de la interfaz de la barrera-aleación. La situación, en la que el depósito llega a sitios de baja actividad de oxígeno y está en contacto con una aleación empobrecida en Al o Cr, generalmente conduce al proceso de degradación o etapa de propagación rápida [17].

b) Etapa de propagación: Puede proceder de varios modos dependiendo de la aleación y las condiciones de exposición. Los modos de propagación se caracterizan por microestructuras bastante definitivas Figura 2.14 [17].

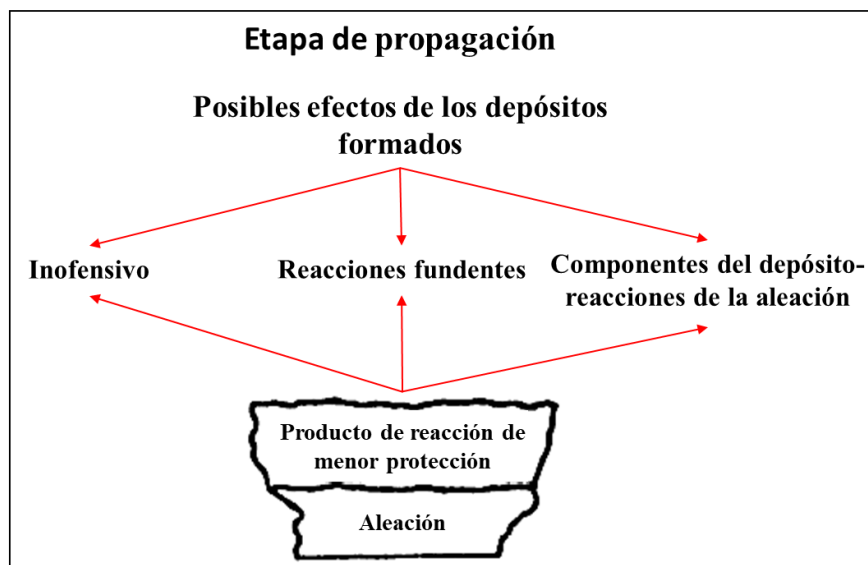


Figura 2.14 Diagrama esquemático de los posibles productos de reacción en una capa de menor protección durante la corrosión a alta temperatura [19].

Por último, Después de la propagación, se produce la falla. Cada aleación está diseñada para una función en específico y las formas de protección contra la corrosión a altas temperaturas dependerá del campo de desempeño. El efecto de algunos se elementos de la aleación en el proceso se describe a continuación:

- Efecto del contenido de Cromo (Cr): La resistencia a la corrosión depende del contenido de Cr. Cuanto mayor sea el porcentaje de cromo (Cr), mejor será la resistencia del material a la corrosión. Las aleaciones que tienen un contenido de Cr superior al 22% muestran un mejor rendimiento contra la corrosión durante las pruebas de laboratorio. Por otro lado, en las pruebas de campo, las aleaciones que tienen un contenido de Cr del 25% tienen un rendimiento satisfactorio [20].

- Efecto del molibdeno (Mo): El óxido de molibdeno puede reaccionar con Na_2SO_4 y dar lugar a la formación de un fundente ácido que, en última instancia, provoca la falla de los componentes. En la literatura, los autores han informado que el molibdeno acelera la corrosión a alta temperatura de las superaleaciones. Por lo tanto, se debe tener cuidado al usar aleaciones con altos niveles de Mo en su composición química [20, 21].

Para este trabajo de investigación se estudió la aleación base níquel Inconel 625® ya que es una de las más utilizadas en la industria aeroespacial, con la finalidad de comprender y caracterizar el comportamiento a la corrosión a alta temperatura.

CAPÍTULO 3

Procedimiento experimental

En el presente capítulo se detalla el procedimiento experimental realizado durante la investigación del comportamiento a la corrosión a alta temperatura por *CMAS* + Na_2SO_4 (aluminio silicatos de calcio-magnesio + sulfato de sodio) de la aleación Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva. Las muestras para los ensayos de corrosión a alta temperatura se trabajaron en condiciones de material recibido (MA) y con tratamiento térmico de solubilizado (TTS), este se describirá más adelante con mayor detalle en este mismo capítulo.

3.1 Diagrama de trabajo

En la Figura 3.1 se presenta el flujograma de trabajo que se siguió durante la investigación, en este se detallan las principales etapas desde la fabricación del material hasta la obtención de los resultados.

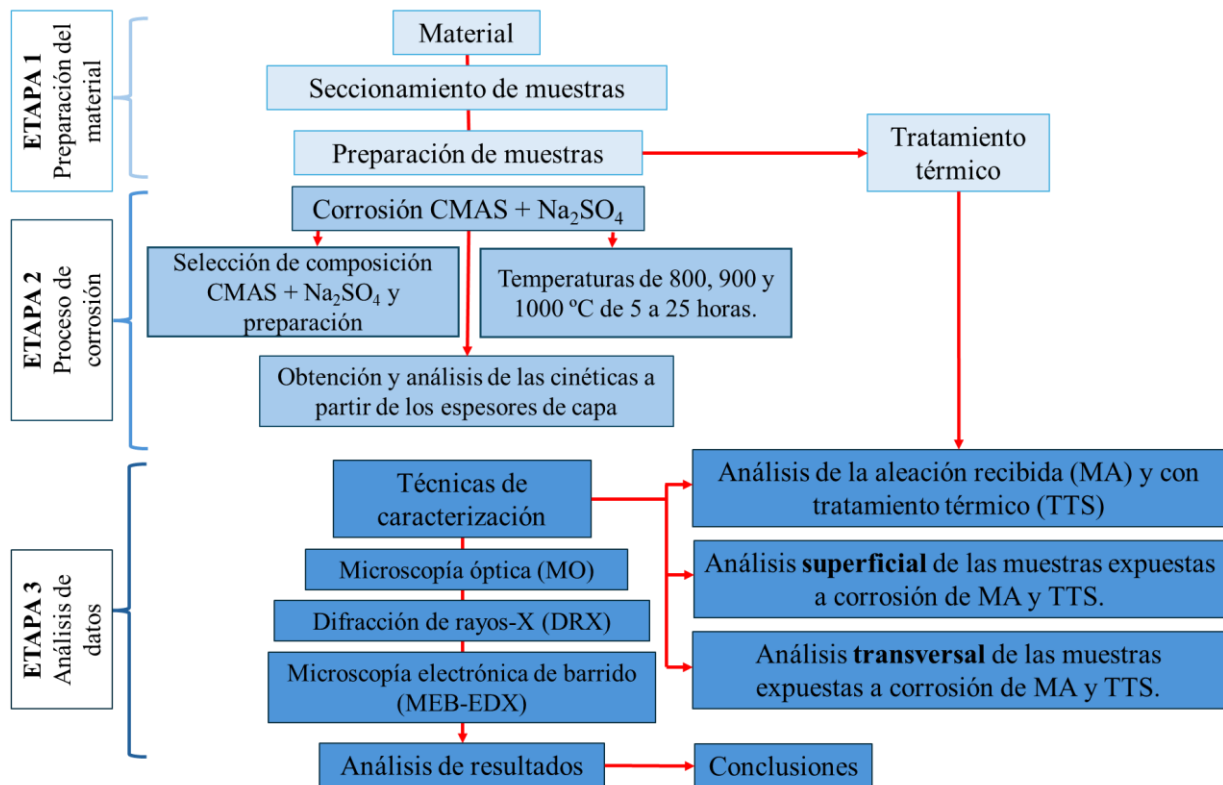


Figura 3.1. Diagrama de trabajo.

3.2 Material

El material utilizado en este estudio fue la aleación base níquel Inconel 625®. Esta aleación es ampliamente utilizada en la industria aeroespacial y aeronáutica.

La aleación fue fabricada por manufactura aditiva por la técnica de fusión Selectiva por Láser (SLM por sus siglas en inglés) en el Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI) de Querétaro. Las especificaciones de fabricación y parámetros fueron brindadas por el fabricante; Pineda-Arriaga y col. [1] detallan los parámetros utilizados para la fabricación de la aleación Inconel 625®. En la Tabla 3.1 y 3.2 se presenta la composición química nominal y la composición de los polvos utilizados para la aleación Inconel 625®. La composición química que se presenta en la Tabla 3.2 fue obtenida mediante espectroscopía de rayos-X, la cual al ser una técnica semicuantitativa brinda un valor aproximado de la composición química real.

Tabla 3.1 Composición química nominal de la aleación INCONEL625® [2].

Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Co	Al	Ti	C	Mn	Si	P	S
58.0	20.0- 23.0	8.0- 10.0	3.15- 4.15	5.0 máx.	1.0 máx.	0.4 máx.	0.4 máx.	0.1 máx.	0.5 máx.	0.5 máx.	0.015 máx.	0.015 máx.

Tabla 3.2 Composición química promedio evaluada mediante EDX de los polvos de la aleación Inconel 625®.

Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Co	Al	Ti	C	Mn	Si	P	S
41.45	26.78	11.18	4.56	0.825	0.77	0.043	2.85	0.74.	-	0.023	-	-

El material recibido (Figura 3.2), consistió en barras rectangulares como se muestra en la Figura 3.2 a, con las dimensiones de 10.5 x 10.5 x 18 mm (Figura 3.2-b). Mientras, que en la Figura 3.2 c, se aprecia un ejemplo de una muestra del material seccionado a una geometría de 10 x 10 x 3 mm. El corte se realizó utilizando un disco de diamante con espesor de 0.8 mm, por lo que se obtuvieron 4 muestras de cada barra.

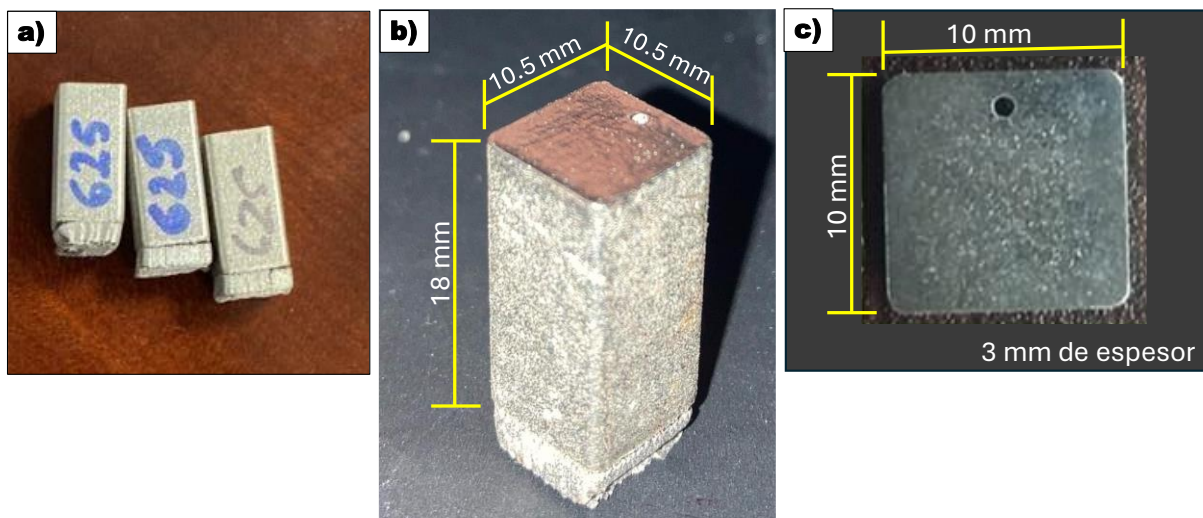



Figura 3.2. Forma y dimensiones de las barras del material recibido y seccionado.

3.2.1 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico utilizado se describe en la Tabla 3.3. Este tratamiento se realizó siguiendo las especificaciones brindadas por ficha técnica otorgada por el fabricante de la aleación [1].

Tabla 3.3. Tratamiento térmico utilizado en la aleación de estudio.

Inconel 625®	
	Material recibido (MA) Tratamiento térmico de solubilizado (TTS), a 1100 °C por 1 hora, seguido de enfriamiento en aire laboratorio.

El tratamiento térmico se realizó en un horno tubular de radiación marca Thermo Scientific (Lindberg blueM) y se utilizó un generador de atmósfera inerte de argón (Ar). La finalidad del generador de atmósfera fue la de evitar la contaminación o posible formación de óxidos sobre la superficie de las aleaciones.

3.3 Preparación de las muestras

La preparación y limpieza de las muestras antes de los estudios de corrosión a alta temperatura se desarrolló con base en la norma ASTM G1-03 “*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosión Test Specimens*”. Para el desbaste de las muestras de prueba, se

utilizaron papeles abrasivos de SiC de diferente granulometría incluyendo 800, 1200 y 2400; después, las muestras se pulieron hasta acabado espejo utilizando suspensión de diamante de 6 y 1 μm . Después de los procedimientos de desbaste y pulido, las muestras se limpiaron en un baño de ultrasonido por 5 min usando alcohol etílico para eliminar las impurezas de la superficie. El procedimiento anterior se utilizó también para las muestras que serían utilizadas con fines de caracterización metalográfica.

3.3.1 Ataque químico de las muestras

El ataque químico se realizó siguiendo la norma ASTM 407-87 que sugiere el uso del reactivo Gliceregia (10 ml NHO_3 , 20-50 ml HCl y 30 ml glicerina) y también utilizando la norma ASTM 407-12 que sugiere el ataque con un reactivo preparado con 20 ml NHO_3 y 60 ml HCl. El primer reactivo se utilizó para revelar la microestructura de las muestras de la condición de material recibido, mientras que el segundo reactivo se utilizó para los mismos fines, pero en las muestras con TTS; esta decisión se tomó con base en la experiencia desarrollada durante la investigación y con lo cual se obtuvieron mejores resultados.

3.4 Preparación del depósito inducido *CMAS* + Na_2SO_4 y pruebas de corrosión

La composición del polvo para la creación del depósito inducido *CMAS* utilizado en esta investigación proviene de estudios previos [3-5]. Adicionalmente en esta investigación se añadió la sal Na_2SO_4 , dando como resultado un polvo que contiene una mezcla *CMAS* + Na_2SO_4 , la composición se muestra en la Tabla 3.4. La preparación del depósito inducido se realizó de manera sintética mediante la mezcla de polvos a base de óxidos individuales de SiO_2 , CaO, MgO y Al_2O_3 (de pureza comercial), y en cantidades estequiométricas que corresponden a un 80% de *CMAS* y un 20% de sal (Na_2SO_4). Este último reactivo se añadió con grado de pureza de laboratorio. El tratamiento previo de los polvos se describe en la Figura 3.3. y básicamente incluyó procesos comunes de molienda, tamizado, secado y mezcla.

Tabla 3.4 Composición del *CMAS* + Na_2SO_4 , w% en peso.

SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Na_2SO_4
34.72	23.68	4.64	16.96	20

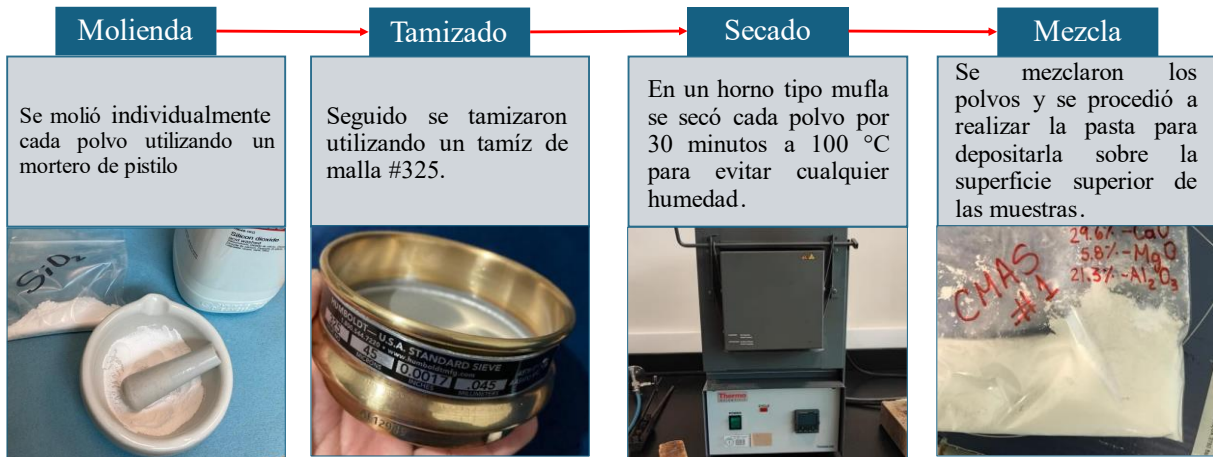


Figura 3.3. Procedimiento del trabajo previo de los polvos utilizados.

Este procedimiento se realizó con la finalidad de obtener un tamaño de partícula lo más homogéneo posible.

Una vez obtenida la mezcla, se fabricó una pasta con ella, usando alcohol etílico (C_2H_6O). Las muestras previamente preparadas para corrosión se colocaron siguiendo un orden específico (Figura 3.4); las superficies superiores se recubrieron con 10 mg/cm^2 con la pasta de *CMAS* + Na_2SO_4 . Luego de recubrirlas se secaron en un horno tipo mufla a 100°C , esto con el propósito de evitar la humedad al momento de exponerlas a la corrosión.

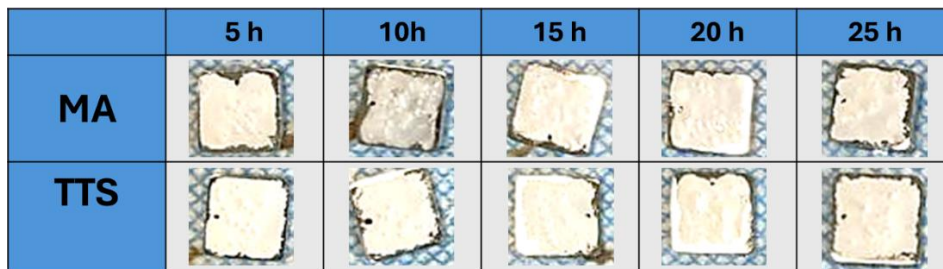


Figura 3.4. Muestras de Inconel 625 ® recubiertas con la pasta de *CMAS* + Na_2SO_4 .

3.4.1 Pruebas de corrosión

En este estudio, se realizaron pruebas isotérmicas de corrosión a 800, 900 y 1000°C , por tiempos de 5, 10, 15, 20 y 25 h. Estas condiciones se seleccionaron ya que las aleaciones en condiciones de trabajo reales son utilizadas desde temperaturas criogénicas hasta temperaturas cercanas a los 1050°C sin recubrimientos. En el caso de las industrias aeronáutica y aeroespacial se utilizan en un rango de temperatura que va desde los 700°C hasta aproximadamente 1000°C .

Las pruebas de corrosión se realizaron en un horno de radiación normal tipo mufla marca Thermolyne de Thermo Scientific. El horno se programó para llegar a la temperatura requerida a una razón de 20 °C por minuto. Una vez alcanzada la temperatura, se verificó utilizando un termopar tipo-k conectado a un termómetro digital marca Fluke 51 II (Figura 3.5).

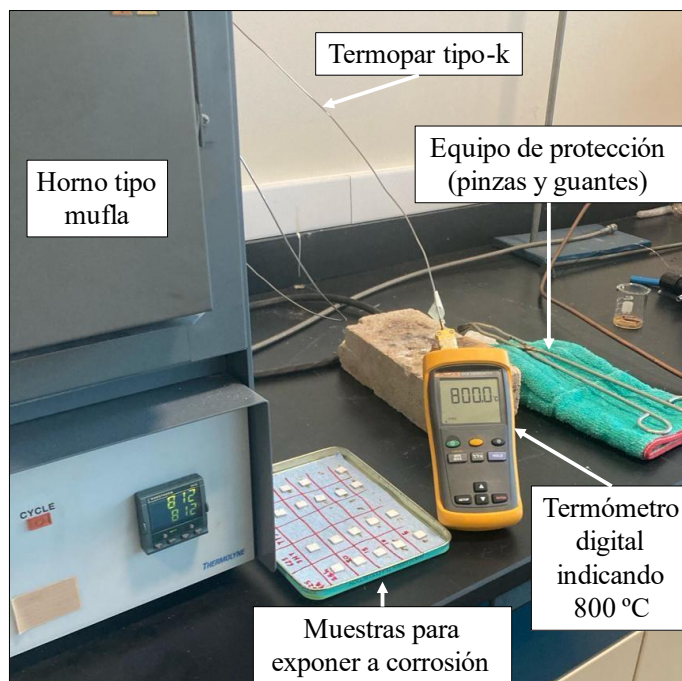


Figura 3.5. Esquema de conexión del termopar para verificar temperatura de trabajo y equipo utilizado.

El tiempo de calentamiento previo para que las muestras alcanzaran la temperatura de trabajo una vez dentro del horno, fue de 10 min, esto con la finalidad de asegurar un calentamiento uniforme de las muestras. Posteriormente, las muestras fueron expuestas a las temperaturas y tiempo de trabajo definidos.

Luego de cumplidos los tiempos de exposición (5, 10, 15, 20 y 25 h) de cada muestra, éstas se retiraron del horno y se enfriaron en aire laboratorio en un régimen de convección natural. Después de esto, la superficie de las muestras se expuso a una corriente de aire comprimido a alta velocidad con la finalidad de limpiarla y remover el remanente del polvo $CMAS + Na_2SO_4$ con el que las muestras se recubrieron. Posteriormente, se realizó una inspección visual del estado superficial utilizando un microscopio óptico con el propósito de seleccionar las muestras para el posterior análisis por medio de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos-X de energía dispersa (MEB-EDX).

3.4.2 Crecimiento de las capas de corrosión

El comportamiento de crecimiento de las capas de los productos de corrosión formados se realizó mediante la medición del espesor corroído sobre las muestras.

La medición de los espesores de la capa de corrosión para cada muestra se obtuvo mediante el análisis de la sección transversal y se realizó en distintas zonas de la superficie. Posterior, se obtuvo un promedio del espesor de capa para cada muestra dependiendo del tiempo, temperatura y condición de trabajo (MA o TTS) al que fueron expuestas.

Una vez obtenidos todos los valores promedio de espesor corroído, se procedió a graficarlos utilizando un programa de análisis de datos. Se graficaron los valores promedio de espesor (μm) como función del tiempo de exposición a alta temperatura (horas); con lo cual se obtuvieron las gráficas de la tendencia de crecimiento.

3.5 Caracterización metalográfica de las muestras y del fenómeno de corrosión

Los análisis de la aleación en condición de material recibido (MA), con tratamiento térmico de solubilizado (TTS) y de las muestras expuestas a corrosión se realizaron utilizando técnicas de caracterización convencionales.

Con la técnica de microscopía óptica (MO), se obtuvieron las microestructuras de las aleaciones en condiciones de material recibido y de tratamiento térmico; adicionalmente, para las muestras expuestas a corrosión por *CMAS* + Na_2SO_4 se realizó una inspección general del área de sección transversal de las probetas con el objetivo de identificar zonas de interés para su posterior análisis en el microscopio electrónico de barrido.

Así mismo, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (DRX), con la finalidad de determinar los componentes microestructurales de las aleaciones y la composición química de los productos de degradación al ser las muestras metálicas expuestas a la corrosión a alta temperatura bajo la influencia de la mezcla *CMAS* + Na_2SO_4 . En todos los casos se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance el cual está equipado con una radiación de cobre ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) la cual fue producida a 40kV and 30mA. Los análisis fueron desarrollados a lo largo de una longitud 2θ de 20 a 80° a una velocidad de 0.02°/min con la finalidad de realizar

análisis con la mejor definición. Los compuestos relativos a las reflexiones obtenidas fueron determinados con el software del instrumento y con el programa comercial Match® el cual contiene las bases de datos relativa a los compuestos presentes en las cartas generadas por el Centro Internacional de Datos de Difracción (*ICDD* por sus siglas en el idioma inglés)

Así mismo y como fue mencionado con anterioridad, las muestras se analizaron utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB). Más concretamente, esta técnica se utilizó para llevar a cabo el análisis superficial de las muestras, como el estudio de secciones metalográficas transversales de las mismas después de ser expuestas a las condiciones de corrosión. En todos los casos se utilizó un microscopio marca Tescan Vega 3. Durante los análisis se emplearon los detectores de electrones secundarios (*SE*) y retrodispersados (*BSE*) con diferentes voltajes de aceleración entre 10 y 20 kV y con distintas distancias de trabajo para lograr la mejor calidad de imagen. El análisis químico semicuantitativo en zonas de interés se realizó mediante espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDX) para identificar las características de los componentes microestructurales de la aleación en ambas condiciones, así como también la naturaleza química de los productos de corrosión mediante este análisis elemental.

CAPÍTULO 4

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación del comportamiento a la corrosión a alta temperatura por la mezcla *CMAS* + Na_2SO_4 de la aleación base níquel Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva. Se describe la caracterización de la aleación utilizada en condición de fabricación (MA) y con condición de tratamiento térmico de solubilizado (TTS). Posterior se muestran y explican los análisis correspondientes de la caracterización de las muestras expuestas a la corrosión.

4.1 Caracterización del material recibido y con tratamiento térmico

En las Figuras 4.1 a-b, se muestran las imágenes de las microestructuras obtenidas por microscopía óptica de la aleación Inconel 625®. La Figura 4.1 a, muestra la microestructura del material recibido en el plano XY; en donde se muestra que el ángulo de giro para la deposición de una capa respecto a la otra es de 67° , la cual se discute a detalle en el estudio desarrollado por Pineda-Arriaga y col. [1]. La Figura 4.1 b, muestra la microestructura del material con tratamiento térmico de solubilizado a $1100^\circ\text{C}/1\text{ h}$, en esta se aprecia que se obtiene una microestructura con granos maclados equiaxiales, similares a los obtenidos con el método de fabricación por forja o fundición y que es diferente a la microestructura inicial.

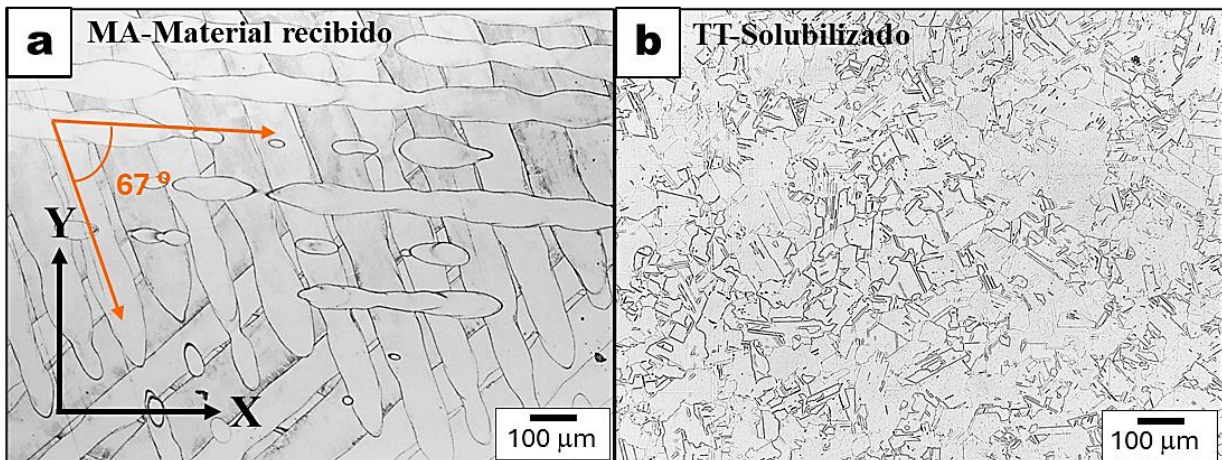


Figura 4.1. Microestructuras de la aleación Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico de solubilizado (TTS).

La caracterización también se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X (DRX). La Figura 4.2, muestra los difractogramas para la aleación en condición de material recibido (MA) y en condición de tratamiento térmico (TTS). Los difractogramas corresponden a la matriz gamma- γ níquel de la aleación. Más específicamente, este componente microestructural difracta en los ángulos 2θ de 43.6, 50.7 y 74.5°, para los planos (111), (200) y (202) respectivamente. Al comparar ambos difractogramas, se observa que en MA como en TTS la reflexión que presenta una mayor intensidad se da en el ángulo de 43.6°; lo anterior sugiere que la orientación preferencial de los granos se da en el plano (111). Por otra parte, las reflexiones del difractograma obtenido para la condición de TTS muestran una ligera disminución en el ensanchamiento de los picos; también, específicamente para los ángulos de 50.7 y 74.5°, se observa una disminución en la intensidad de las reflexiones respecto a la condición de material recibido. Lo anterior sugiere que al aplicar el tratamiento térmico de solubilizado a 1100 °C se logra una recristalización parcial de la microestructura del material.

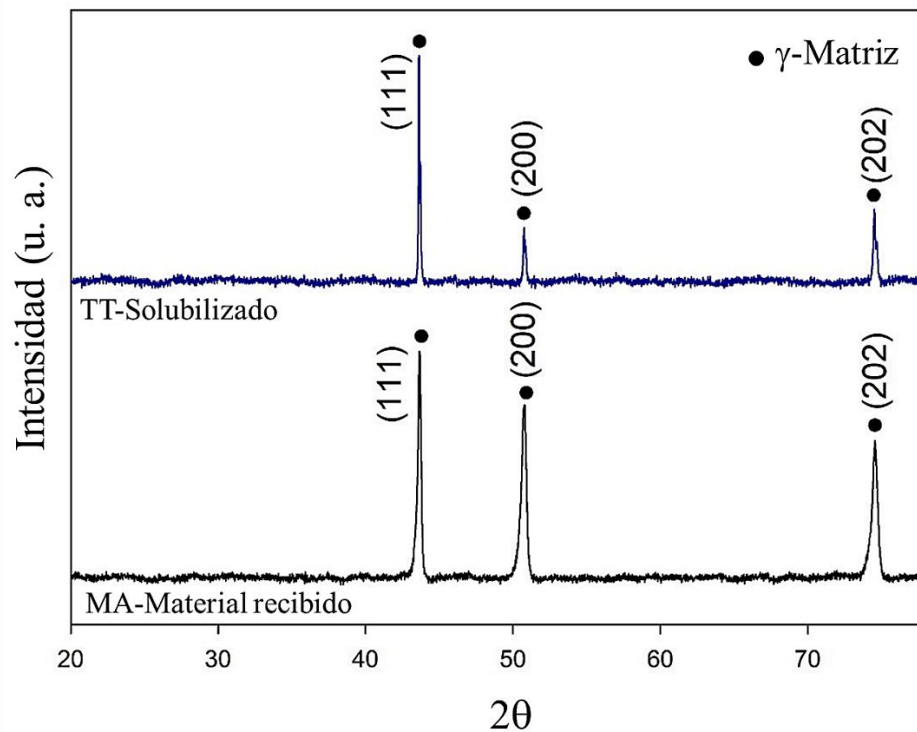


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos-X de la aleación Inconel 625® en condición de material recibido (MA) y con tratamiento térmico (TTS).

Para complementar la caracterización de la aleación, en las Figuras 4.3 a-b, se muestran las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido para la aleación del material recibido (MA) y con tratamiento térmico (TTS).

En la Figura 4.3 a, se muestran las micrografías para la aleación en condición de MA. En estas, se puede apreciar que la microestructura obtenida por manufactura aditiva se compone de granos columnares con estructura generalmente dendrítica-celular. Las dendritas están mayormente orientadas en distintas direcciones en el plano XY (marcadas con las flechas), también es posible observar que hay algunas que salen de este plano (marcadas con el círculo y que tienen morfología celular). Se ha reportado que en los límites interdendríticos se propicia una alta segregación de elementos como el Nb y Mo; esto da lugar a una distribución heterogénea de los elementos en la matriz [2]. Otra desventaja de las zonas con alta segregación de Nb o Mo es que las fases tipo “laves” siempre están presentes ya que están influenciadas por el grado de segregación [3]. Como consecuencia de lo anterior, la formación o crecimiento de la fase fortalecedora gamma segunda (γ'' -Ni₃(Nb, Mo)) o la fase delta (δ -Ni₃(Nb, Mo)) puede verse limitada y afectar el desempeño de la aleación en condiciones reales de trabajo [3,4].

En la Figura 4.3 b, se muestra la micrografía de electrones retro-dispersados para el material en condición de tratamiento térmico. En esta se aprecia al igual que en microscopía óptica granos equiaxiales maclados que al comparar con MA son totalmente distintos. Marchese y col [5] en su estudio demuestran que, para un tratamiento térmico desarrollado a 1080 °C se logró una recristalización que consistió principalmente en disolver las fases “laves” y la fase delta (δ). Por lo tanto, al obtener este tipo de microestructura y asociando los patrones de DRX con ella, se puede sugerir que con el tratamiento térmico desarrollado a 1100 °C se alcanza una recristalización parcial de la aleación Inconel 625®.

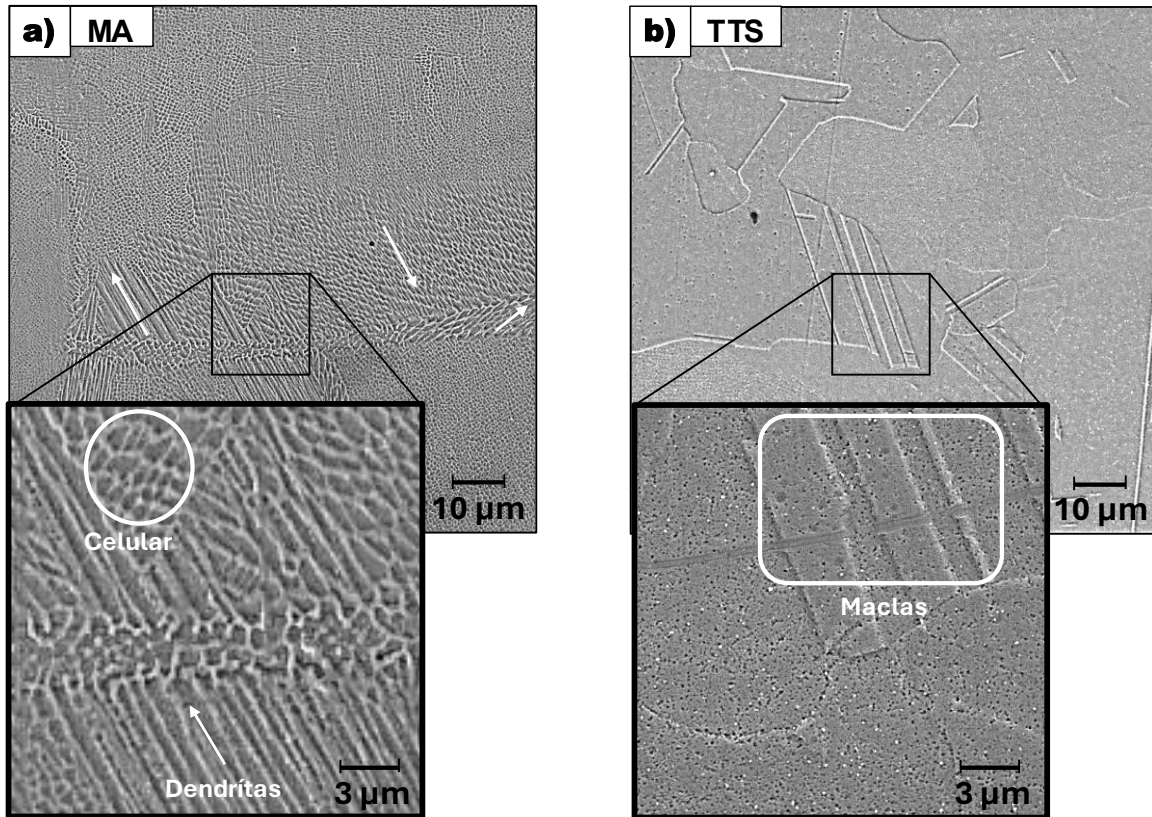


Figura 4.3. Micrografías MEB de la aleación Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Además, se ha reportado que la aleación fabricada por manufactura aditiva requiere un tratamiento térmico no solo de solubilizado, sino también un envejecido que, aunque se conoce que esta aleación es endurecida por solución sólida, el envejecido como tratamiento térmico para MA aporta resultados que favorecen las propiedades mecánicas (como lo describe la norma ASTM B443) y de resistencia a la corrosión [6, 7]. Sin embargo, en esta investigación solo se estudia en el efecto del tratamiento térmico de solubilizado para seguir las recomendaciones del fabricante de la aleación.

4.2 Resultados de los estudios de corrosión

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas de corrosión ($CMAS + Na_2SO_4$) a temperaturas de 800, 900 y 1000°C, obtenidos durante el estudio para la aleación Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva en condición de material recibido y con tratamiento térmico de solubilizado.

4.2.1 Crecimiento de las capas de los productos de corrosión sobre la superficie.

En las Figuras 4.4 a-b, se presentan las gráficas de la tendencia del crecimiento de los espesores de capa de los productos de corrosión, que se formaron sobre las superficies de las muestras expuestas hasta 25 h a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C. Las gráficas muestran un crecimiento de capa con tendencia de tipo parabólica hasta las 25 h de exposición a la corrosión *CMAS* + Na_2SO_4 para todas las temperaturas de estudio. Como puede observarse en las cinéticas del material recibido de la Figura 4.4 a, que a 1000 °C se obtienen los mayores espesores de capa y a 800 °C los menores, este comportamiento es normal debido a que la corrosión en un proceso térmicamente activado y por ende al incrementar la temperatura la difusión, el movimiento iónico y electrónico que favorecen el crecimiento del producto de corrosión se facilita. Además, los espesores de capa para las temperaturas de 900 y 1000 °C crecen conforme aumenta el tiempo de exposición a la corrosión, mientras que a 800 °C el espesor se mantiene casi estable.

Así mismo, para el material tratado térmicamente (Figura 4.4 b) el comportamiento respecto a la influencia de la temperatura en los espesores de capa es el mismo que para MA, dado que los mayores espesores de corrosión fueron obtenidos a 1000 °C y los menores a 800 °C. De igual manera, al comparar cada temperatura, se observa que a 800 °C los espesores en ambas condiciones de la aleación son similares de aproximadamente 3 μm al tiempo máximo de 25 h. Por el contrario, a 900 y 1000 °C estos espesores fueron menores para la aleación con tratamiento térmico de aproximadamente 5 y 20 μm respecto a los obtenidos del material recibido de 11 y 35 μm respectivamente. Por lo tanto, los análisis de los datos anteriores permiten establecer que el proceso de corrosión es más acelerado para la condición de material recibido que con tratamiento térmico.

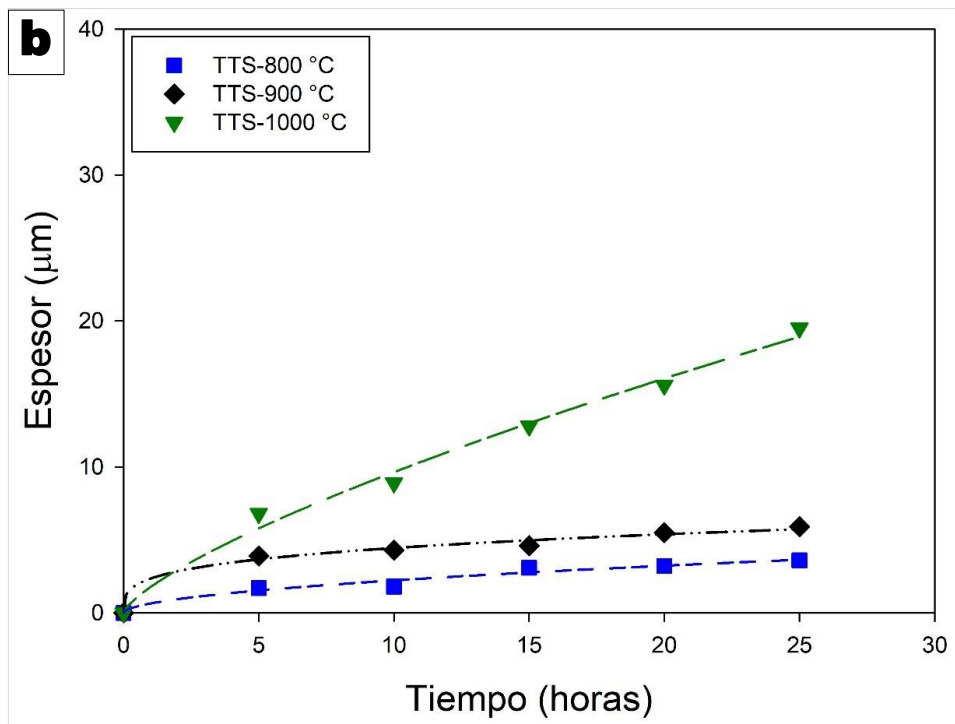
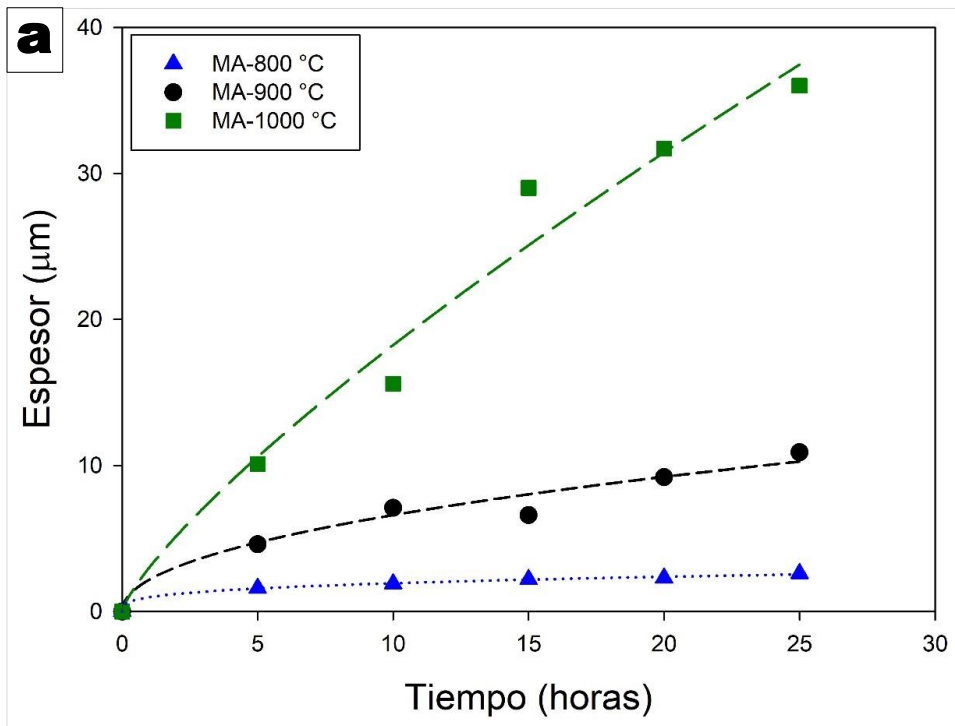
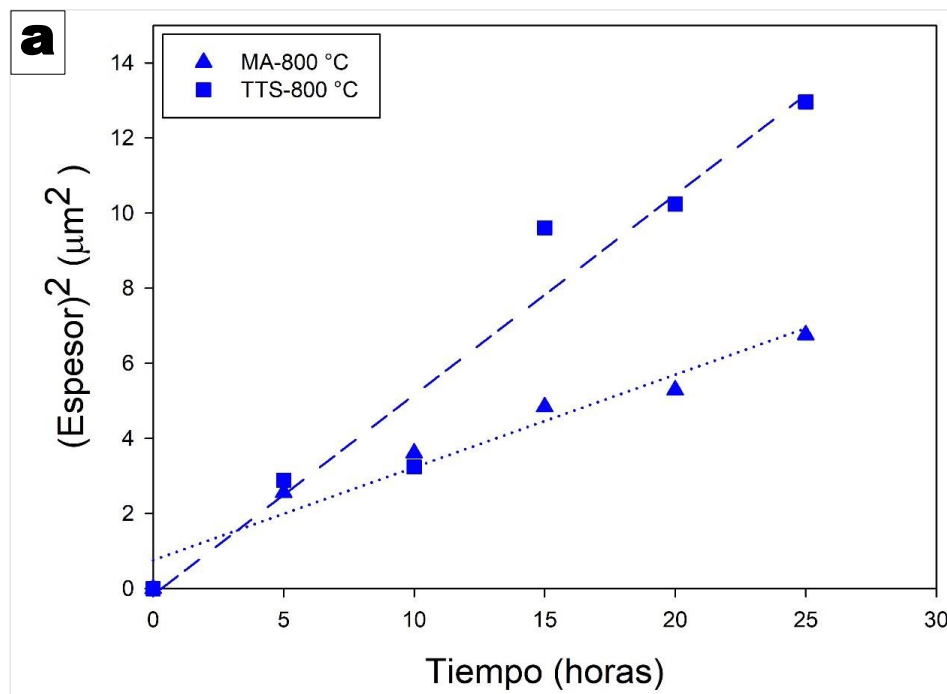


Figura 4.4. Cinéticas de corrosión a alta temperatura por depósitos de $CMAS + Na_2SO_4$ de la aleación Inconel 625® a 800, 900 y 1000 °C por 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico de solubilizado.

Siguiendo la Ecuación 4.1 que rige la velocidad parabólica, las Figuras 4.5 a-c, muestran las curvas de los valores al cuadrado del cambio de espesor de capa en función del tiempo. Se puede apreciar que las curvas cinéticas de corrosión a alta temperatura de la aleación Inconel 625® en condición de tratamiento térmico (TTS) para todas las temperaturas, muestran un ajuste adecuado a las relaciones lineales con los datos adquiridos de los espesores de capa de las pruebas experimentales, obedeciendo así a un comportamiento de ley parabólica. Mientras que, el ajuste para la condición de material recibido (MA) puede considerarse aproximado a que sigue un comportamiento parabólico. Los valores obtenidos de las constantes de velocidad parabólica para cada condición de la aleación y temperatura se presentan en la Tabla 4.1.

$$x^2 = k_p t \quad (4.1)$$

Donde x (μm) representa el espesor de la capa de los productos de corrosión formados sobre la superficie, k_p ($\mu\text{m}^2/\text{h}$) es la constante de velocidad parabólica y t (h) es el tiempo.



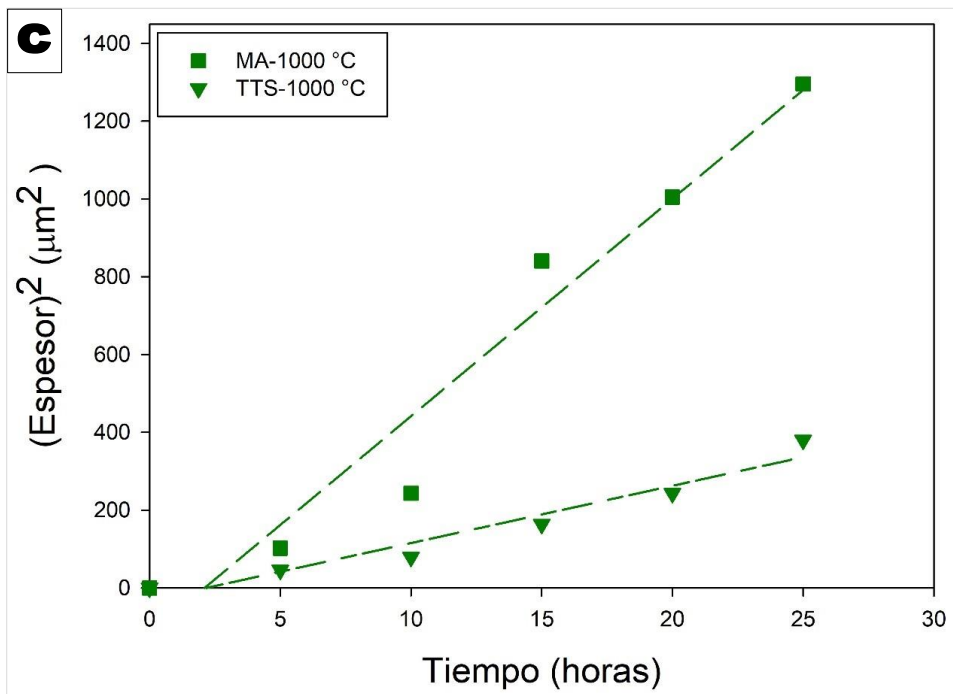
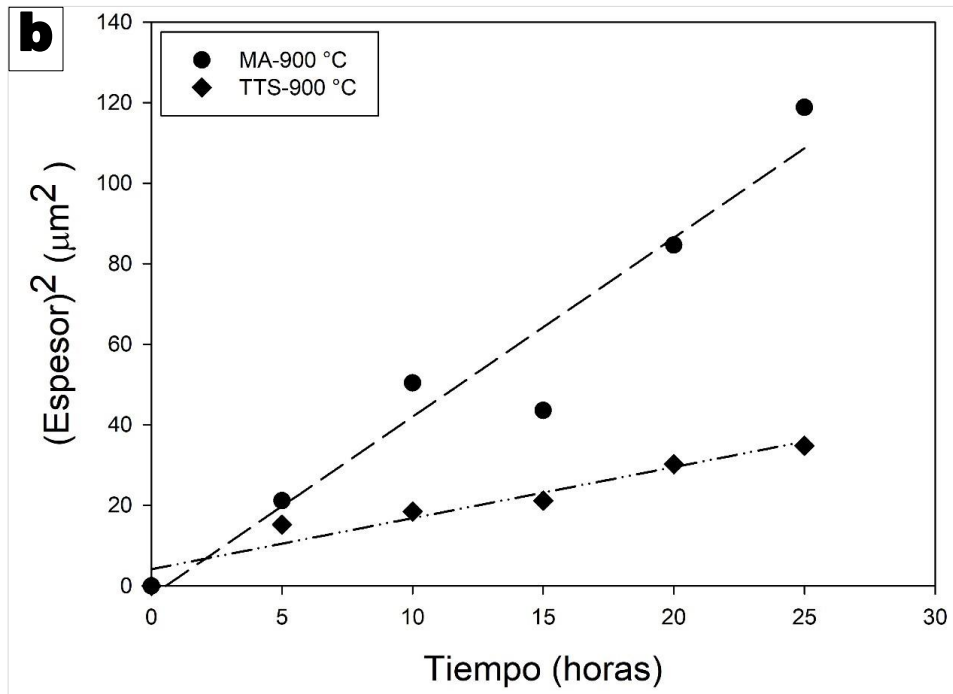


Figura 4.6. Relación entre el cuadrado del espesor de capa y el tiempo por corrosión a alta temperatura por depósitos de $CMAS + Na_2SO_4$ de la aleación Inconel 625® en condiciones de MA y TTS. a) 800 °C, b) 900 °C y c) 1000 °C.

El análisis de los datos de la Tabla 4.1 sugiere que, para esta investigación, a 800 °C la aleación en condición de tratamiento térmico fue corroída más rápido respecto a la de material

recibido; en mientras que, a 900 y 1000 °C, la condición de MA fue corroída más rápido respecto a TTS.

Tabla 4.1. Constantes de velocidad de corrosión (k_p) a alta temperatura por CMAS + Na₂SO₄ de Inconel 625®.

Temperatura	MA-Material recibido k_{pMA} (μm ² /h)	TTS-tratamiento térmico de solubilizado k_{pTTS} (μm ² /h)
800 °C	0.247	0.553
900 °C	4.444	1.268
1000 °C	55.922	14.727

Las constantes de velocidad de corrosión a alta temperatura k_p fueron expresadas en las gráficas de Arrhenius de la Figura 4.6. con los datos de las pendientes, se calcularon los valores de las energías de activación (Q) como se muestra en la Ecuación 4.2.

$$Q = m * R \quad (4.2)$$

Donde m es la pendiente de la gráfica y R es la constante universal de los gases 8.31 J/mol*K.

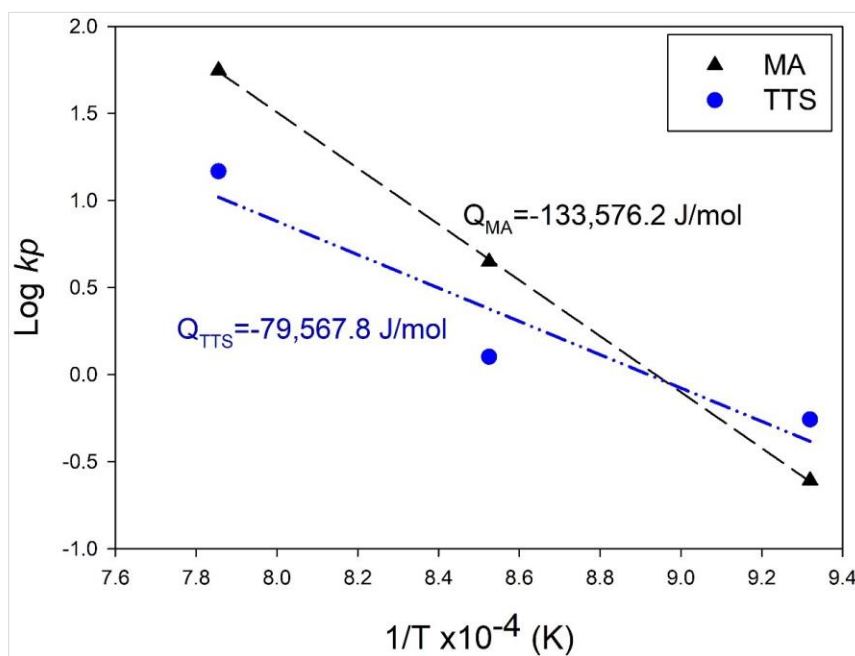


Figura 4.6. Gráfica de Arrhenius de la aleación Inconel 625® en condición de material recibido y con tratamiento térmico de solubilizado (MA y TTS).

Las energías de activación sugieren que en el rango de temperaturas estudiado en esta investigación (800, 900 y 1000 °C) se requiere menor energía para activar la corrosión de la

aleación en condición de material recibido respecto a tratamiento térmico. Por lo tanto, se sugiere que la corrosión a alta temperatura por depósitos de *CMAS* +Na₂SO₄ será más rápida para MA en comparación con TTS.

4.2.2 Difracción de rayos X.

El análisis de difracción de rayos-X se llevó a cabo para identificar las fases que se formaron debido a la corrosión a alta temperatura por la mezcla de *CMAS* + Na₂SO₄, a 800, 900 y 1000 °C de la aleación Inconel 625® en condición de material recibido (MA) y con tratamiento térmico (TTS).

Los difractogramas obtenidos de las muestras expuestas al tiempo máximo de 25 h, que muestran la influencia de la temperatura en el comportamiento de corrosión para el material recibido y con tratamiento térmico, se presentan en las Figuras 4.7 y 4.8 respectivamente. Para ambas condiciones, las reflexiones relativas a la matriz γ -gamma (Figuras 4.7 y 4.8), disminuyen con el incremento de la temperatura. Lo anterior indica que los productos de corrosión se están formando sobre la superficie de la aleación. Por otra parte, las señales relativas a la fase delta (δ -Ni₃(Nb, Mo)), en ninguna de las condiciones aparece a 1000°C; lo anterior sugiere que a esta temperatura la fase delta- δ se disuelve en la matriz de acuerdo con el diagrama TTT por lo que es poco probable observarla mediante esta técnica de caracterización [8].

Para el material recibido de acuerdo con la Figura 4.7, las principales reflexiones asociadas a los productos de corrosión que aparecen son relativas al óxido cromia (Cr₂O₃) en todas las temperaturas; por otra parte, las reflexiones que corresponden a los espineles NiCr₂O₄ y CrNbO₄ aparecen solo a 900 y 1000 °C. Al igual que para la condición de MA de la aleación, los patrones de DRX para el material con tratamiento térmico (Figura 4.8), presentan reflexiones relativas al óxido cromia (Cr₂O₃) a todas las temperaturas, pero a 900 y 1000 °C son acompañadas solamente de la fase de óxido NiCr₂O₄ como productos principales de corrosión.

Es importante mencionar que, al comparar ambas condiciones de estudio de la aleación (Figuras 4.7 y 4.8), el número y la intensidad de las reflexiones que son relativas a los productos de corrosión para todas las temperaturas, son mayores para la aleación en condición de MA respecto a TTS. Lo anterior se asocia a los resultados obtenidos en las cinéticas de crecimiento de los productos de corrosión sobre la superficie de las muestras discutidos en la sección 1.2.1.

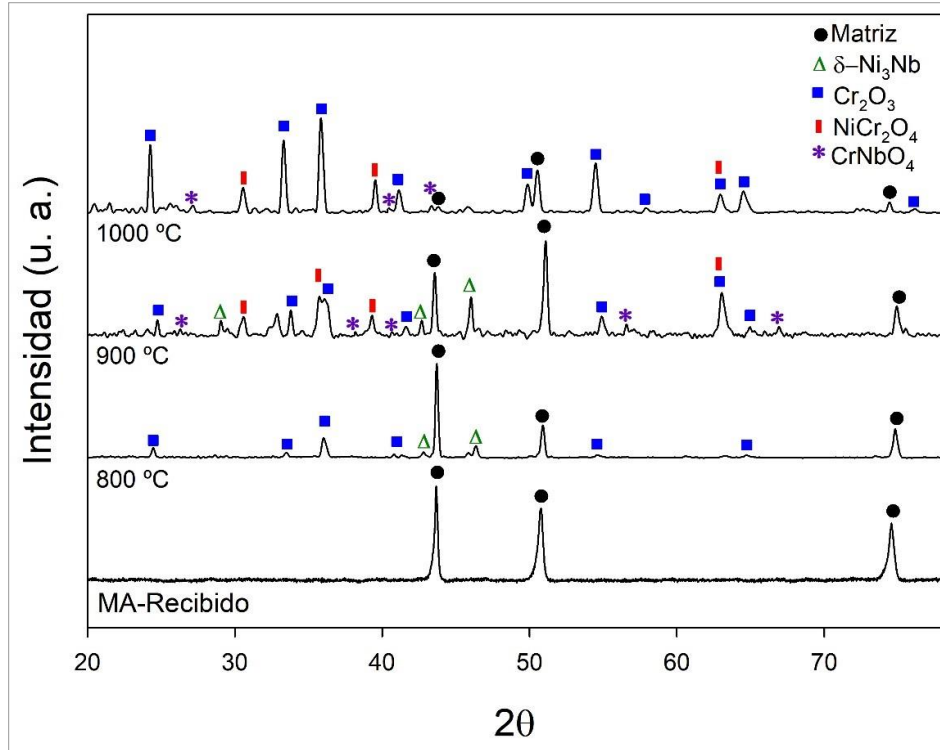


Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos-X, tomados de las muestras del material recibido y corroídas a alta temperatura por 25 h a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C.

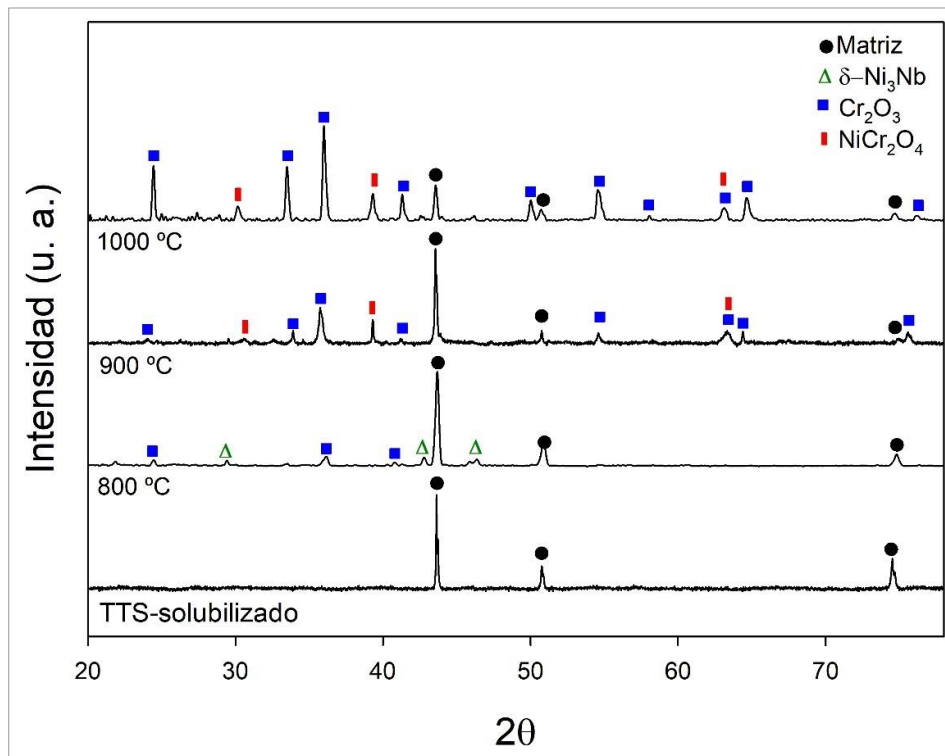


Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos-X, tomados de las muestras del material con tratamiento térmico y corroídas a alta temperatura por 25 h a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C.

Los siguientes patrones de difracción de rayos-X (Figuras 4.9, 4.10 y 4.11), muestran la influencia del tiempo en el comportamiento de corrosión de la aleación en ambas condiciones (MA y TTS) para cada una de las temperaturas (800, 900 y 1000 °C).

A 800 °C las Figuras 4.9 a-b, muestran los patrones de difracción de rayos-X en función de los tiempos de exposición a corrosión, para la aleación del material recibido y con tratamiento térmico. En ambos casos el producto de corrosión consiste solamente en la fase de óxido cromia (Cr_2O_3); estas reflexiones tienden a incrementarse en número e intensidad para un tiempo de exposición de 25 h si se compara con respecto a 15 h. De igual manera, las reflexiones referentes a la matriz γ níquel se observan muy definidas para MA y TTS expuestas a 25 h. Específicamente para el material recibido (Figura 4.9 a), se observa que las reflexiones que corresponden a la matriz presentan un cambio en la orientación preferencial de los granos respecto al tiempo de exposición de 15 h. Este cambio puede asociarse a que la aleación presenta una microestructura susceptible a factores como la temperatura y tiempo debido al proceso de fabricación por manufactura aditiva. Se ha reportado, que a temperaturas cercanas a 800 °C la aleación reduce los esfuerzos residuales; además, se propicia la formación de precipitados de la fase delta- δ y laves desde las 5 h [8,9]. Esto también explica las reflexiones de esta fase delta- δ que se observan a 15 y 25 h.

A diferencia de la aleación en condición de MA, en la de tratamiento térmico TTS (Figura 4.9 b), las reflexiones de la matriz muestran un comportamiento más estable. Además, el número de reflexiones que corresponden a Cr_2O_3 son menores para todos los tiempos en comparación con las del material recibido. Las señales que difractaron de la fase delta- δ aparecen en el patrón para 15 h e incrementan en número e intensidad para el tiempo de exposición de 25 h. Al comparar los difractogramas de ambas condiciones, se puede apreciar que las intensidades son casi similares, esto sugiere el desarrollo de un proceso de corrosión similar tanto para la aleación en condición de MA como para la TTS. Este análisis también es asociado con la similitud que presentan las cinéticas de los espesores de capa a 800 °C de la sección 1.2.1.

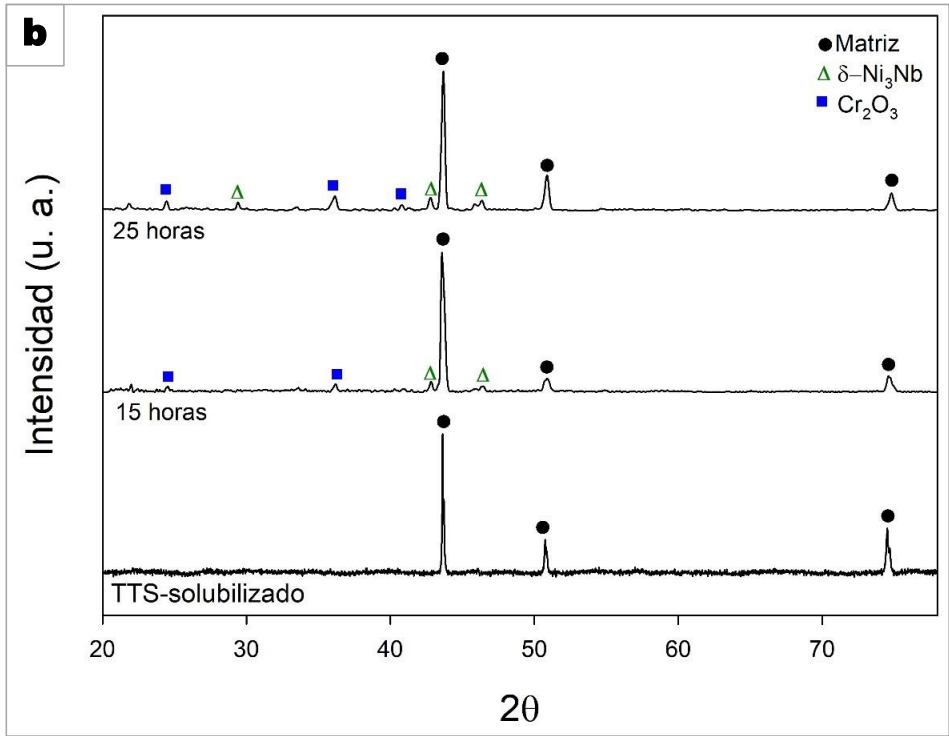
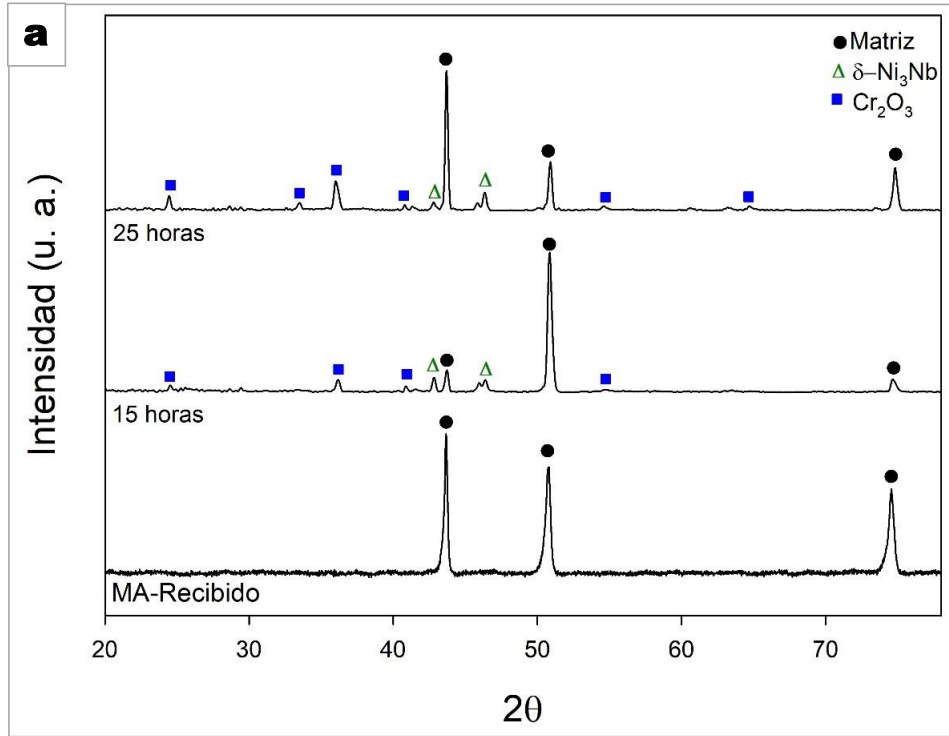


Figura 4.9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras corroídas a 800 °C., por tiempos de 15 y 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico.

De igual manera, en las Figuras 4.10 a-b, se presentan los patrones de difracción de rayos-X para el material recibido y con tratamiento térmico de la aleación corroída a 900 °C en función de los tiempos de exposición. Se identificaron tres tipos de fases como productos debido a la corrosión para la aleación en condición de material recibido (Figura 4.10 a); las principales reflexiones corresponden al óxido cromia Cr_2O_3 , seguido del espinel NiCr_2O_4 y, por último, la fase CrNbO_4 . Al comparar las reflexiones de Cr_2O_3 y de NiCr_2O_4 a 25 h respecto a las obtenidas a 15 h, se puede apreciar que estas presentan una mayor intensidad, esto indica el crecimiento simultáneo de ambas fases respecto al tiempo de exposición. El caso contrario fue para la fase CrNbO_4 en la cual se observa que sus reflexiones son similares a 15 y 25 h, este comportamiento se basa en el desarrollo de la fase de óxido cromia que es un óxido protector y reduce la tasa de difusión de Nb hacia la superficie o en su caso, el agotamiento de las fases primarias que forman dicho espinel.

Por otra parte, para el material tratado térmicamente en la Figura 4.10 b, se puede apreciar que de igual manera que para MA, la principal fase a 15 y 25 h corresponde a Cr_2O_3 , seguido del espinel NiCr_2O_4 ; la intensidad de estas reflexiones se incrementa con el tiempo de exposición; lo anterior indica el crecimiento de los productos de corrosión sobre la superficie de la aleación. A diferencia de MA, la fase CrNbO_4 no aparece a ninguno de los tiempos en TTS; lo cual puede explicarse mediante dos casos, el primero puede que no se haya formado dicho espinel o caso contrario que se haya formado, pero no se logra detectar mediante esta técnica de caracterización debido al espesor tan pequeño. Esta última la más probable, debido a que, si se comparan los espectros de MA con TTS se observa que estos últimos están más definidos y con menor intensidad. Además, de las cinéticas del crecimiento de los espesores de capa se asume que el proceso cinético de corrosión es más lento para TTS respecto de MA.

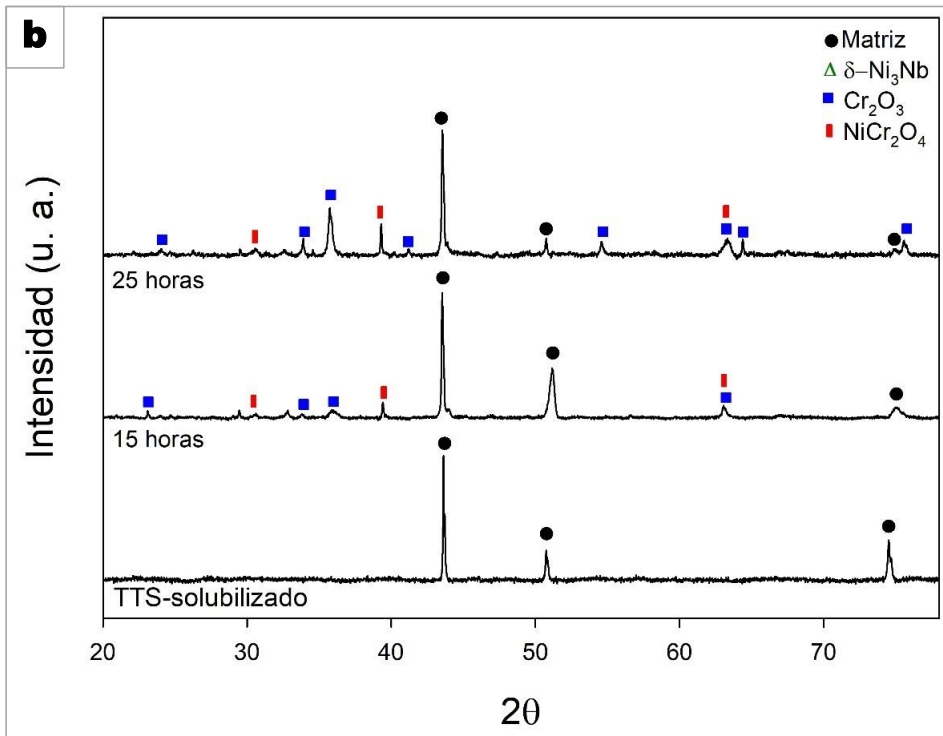
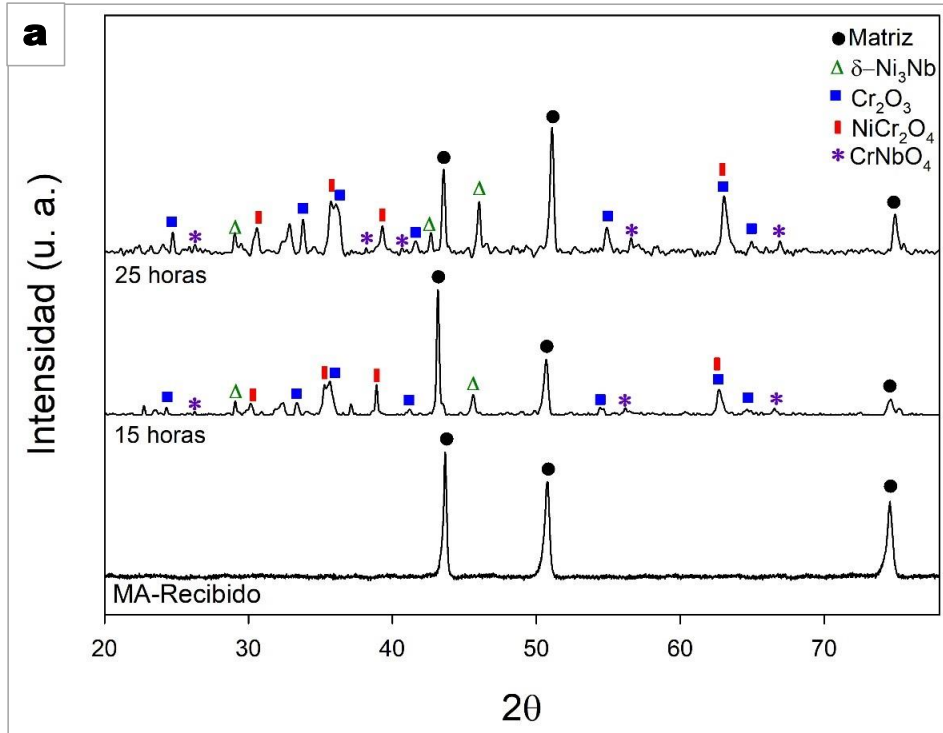


Figura 4.10. Patrones de difracción de rayos X de las muestras corroídas a 900 °C., por tiempos de 15 y 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico.

Por último, los patrones de difracción de rayos-X obtenidos de las muestras en condición de material recibido y con tratamiento térmico expuestas a 1000 °C en función del tiempo de corrosión se muestran en las Figuras 4.11 a-b. Al igual que a 900 °C, a 1000 °C para MA y TTS también el principal óxido detectado es relativo a la cromia Cr_2O_3 y, en segundo lugar, al espinel NiCr_2O_4 de las muestras expuestas a corrosión durante 15 y 25 h. Además, para la condición de la aleación recibida (Figura 4.11 a) se encontraron reflexiones relativas a CrNbO_4 desde las 15 h; es importante mencionar que estas reflexiones aumentan en cantidad a las 25 h, pero, su intensidad no varía respecto a las de 15 h, esto sugiere que la fase no presenta un mayor crecimiento respecto al tiempo de exposición. Es importante observar que las reflexiones de la matriz disminuyen de intensidad desde las 15 h respecto a la aleación sin corrosión, lo que sugiere un rápido crecimiento de los productos de corrosión sobre la superficie durante las primeras horas de exposición a la corrosión.

Para la aleación tratada térmicamente (Figura 4.11 b), la fase CrNbO_4 no fue detectada; su comportamiento puede ser similar al de las muestras de 900 °C explicado de la Figura 4.10 b. Las reflexiones referentes a la matriz a diferencia de MA, para TTS no muestran disminución en la intensidad a 15 h; sin embargo, a 25 h, aunque siguen siendo apreciables muestran disminución con el aumento al tiempo de exposición a la corrosión. Por otra parte, las señales delta- δ comunes para este tipo de aleaciones, no fueron detectadas en ninguna de las condiciones, que como se explicó anteriormente este fenómeno puede asociarse directamente al comportamiento propio de la aleación, que sugiere que la fase δ no es estable a 1000 °C y tiende a disolverse en la matriz por lo que mediante DRX se dificulta detectarla [8].

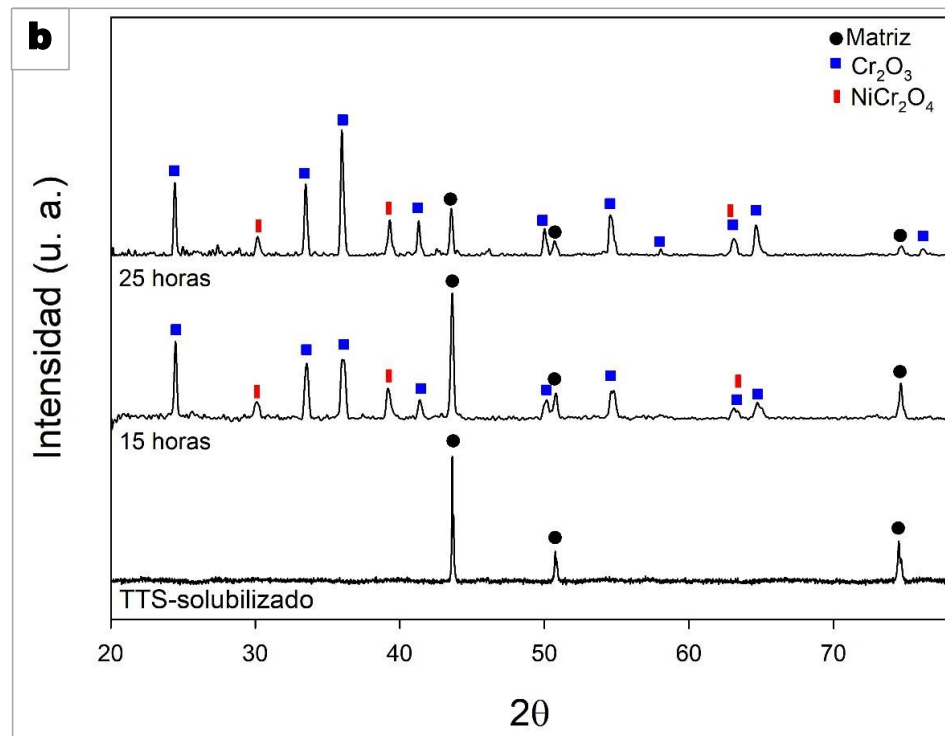
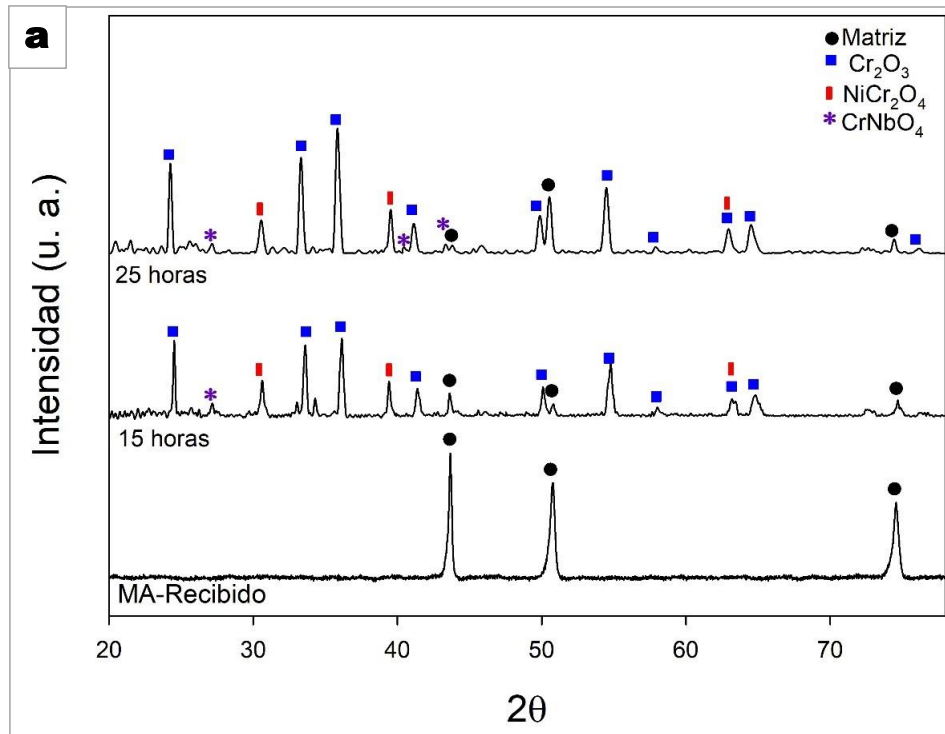


Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras corroídas a 1000 °C., por tiempos de 15 y 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico.

4.2.3 Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

En esta sección primeramente se presenta un análisis general del efecto de la temperatura en las superficies de las muestras corroídas por el depósito *CMAS* + Na₂SO₄ para el material recibido y con tratamiento térmico. Seguido, se presenta un análisis detallado por cada temperatura de exposición 800, 900 y 1000 °C por tiempos de 15 y 25 h para ambas condiciones de la aleación, los cuales fueron los tiempos más representativos que pueden usarse para caracterizar el fenómeno de degradación.

4.2.1.1 Análisis general del efecto de la temperatura en las superficies de las muestras corroídas

En las Figuras 4.12 y 4.13, se muestran las micrografías de electrones retro-dispersados obtenidas de las superficies de las muestras corroídas de la aleación Inconel 625® (tomadas a 250x) en condición de material recibido (MA) y con tratamiento térmico de solubilizado (TTS) respectivamente, para las temperaturas de 800, 900 y 1000 °C, a tiempos de 15 y 25 h. En estas imágenes se muestran las superficies expuestas a corrosión y su cambio respecto al tiempo y temperatura de exposición. En ellas se pueden apreciar tres tipos de tonalidades, claras, grises y oscuras. Las tonalidades claras, están asociadas a elementos más pesados como el Nb y Mo; las tonalidades grises, se asocian a elementos menos pesados como el Cr y Ni. En ambos casos, la presencia de estos elementos sobre las superficies corroídas proviene del material, ya que su porcentaje de peso en la aleación es considerable respecto a otros elementos. Por último, las tonalidades oscuras se asocian a elementos ligeros (Al, Si, Mg y Ca) que sugieren la presencia de restos del depósito *CMAS* incrustados sobre las superficies, esto debido al crecimiento de los productos de corrosión.

Específicamente en la Figura 4.12 a-f, se muestran las micrografías superficiales en función del tiempo y temperatura de exposición para las muestras de la aleación recibida. En las Figuras 4.10 a-b para la temperatura de 800°C, se logra apreciar que a 15 y 25h los productos de corrosión sobre las superficies son uniformes y sin desprendimiento; las tonalidades grises se asocian a la presencia de los elementos Cr y Ni; se sugiere la formación de la fase de Cr₂O₃ encontrada en los análisis de DRX (Figura 4.9 a). de igual manera se observan incrustaciones del depósito *CMAS* sobre las superficies para ambos tiempos. A 900 °C (Figuras 4.10 c-d), se observa el desprendimiento de productos de corrosión desde 15 h (Figura 4.12 c) que se marca

en la zona señalada. Además, ambas micrografías (c-d) muestran diferencias en las tonalidades, esto depende de los elementos presentes sobre la superficie, siendo a 25h (Figura 4.12 d) la que presenta una mayor presencia de zonas claras que se asocian a los elementos Nb y Mo; o a la fase CrNbO_4 encontrada mediante DRX (Figura 4.10 a). Esto no es favorable para la aleación en general, debido a que, estos elementos son los responsables del endurecimiento por solución sólida de la aleación y a la formación de la fase fortalecedora (γ'' - $\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Mo})$) y de la fase δ - Ni_3Nb que evita el deslizamiento de los granos. También en ambos casos se observan las incrustaciones del depósito *CMAS*.

Siguiendo la descripción del análisis superficial de las muestras corroídas del material recibido, las Figuras 4.12 e-f muestran las superficies de las muestras expuestas a 1000 °C. Se observa desprendimiento de los productos de corrosión tanto a 15 como a 25 h. En relación con las tonalidades de la capa superficial, estas son más claras (en la escala de grises) en las zonas donde no hay desprendimiento y se asocian a una mayor presencia de óxidos ricos en Nb y Mo acompañado de incrustaciones del depósito *CMAS*. Las zonas de desprendimiento se asocian a áreas ricas en óxidos de Cr y Ni. Lo anterior indica diferencia en las composiciones químicas y se relacionan con las fases de óxido encontradas en los análisis de DRX (Figura 4.11 a), Cr_2O_3 y NiCr_2O_4 para las zonas con desprendimiento y, CrNbO_4 para las zonas sin desprendimiento.

Las micrografías del análisis superficial en función del tiempo y temperatura, de las muestras con tratamiento térmico corroídas se presentan en la Figura 4.13 a-f. A 800 °C (Figura 4.13 a-b), las tonalidades de los productos de corrosión son similares a los encontrados en MA y relacionados a una mayor presencia de los elementos Cr y Ni; se sugiere principalmente la formación de la fase Cr_2O_3 como fue sugerido mediante la información obtenida por DRX (Figura 4.9 b). El análisis a 900 °C (Figuras 4.13 c-d), muestra el desprendimiento de óxidos a 15h (Figura 4.13 c); las zonas de desprendimiento se marcan como zona A, B y C. La zona A, interactúa directamente con el depósito *CMAS* y se asocia a la presencia de elementos como el Nb y Mo por su tonalidad; zona B, o zona intermedia del desprendimiento asociada a la presencia de los elementos Cr y Ni; y, zona C (zona próxima a la matriz de la aleación) que sugiere la presencia principalmente del elemento Cr por su tonalidad gris oscuro. Es importante mencionar que el desprendimiento que se presentó a 25 h (Figura 4.13 d) es mecánicamente similar al desprendimiento encontrado a 15 h. Las fases asociadas a esta temperatura de prueba

son los óxidos Cr_2O_3 y NiCr_2O_4 como lo sugieren los patrones de DRX obtenidos para esta condición (Figura 4.10 b). Por último, a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Figuras 4.13 e-f) las muestras en ambos tiempos de 15 y 25 h presentaron desprendimiento parcial de los óxidos superficiales en contacto directo con el depósito *CMAS*. Por las tonalidades grises se sugiere una mayor presencia de elementos como el Ni y Cr, esto se relacionan a las fases Cr_2O_3 y NiCr_2O_4 encontradas mediante DRX (Figura 4.11 b). Es importante mencionar que las incrustaciones del depósito *CMAS* se observan para todas las condiciones; las incrustaciones pueden propiciar el inicio de grietas y favorecer el desprendimiento de óxidos.

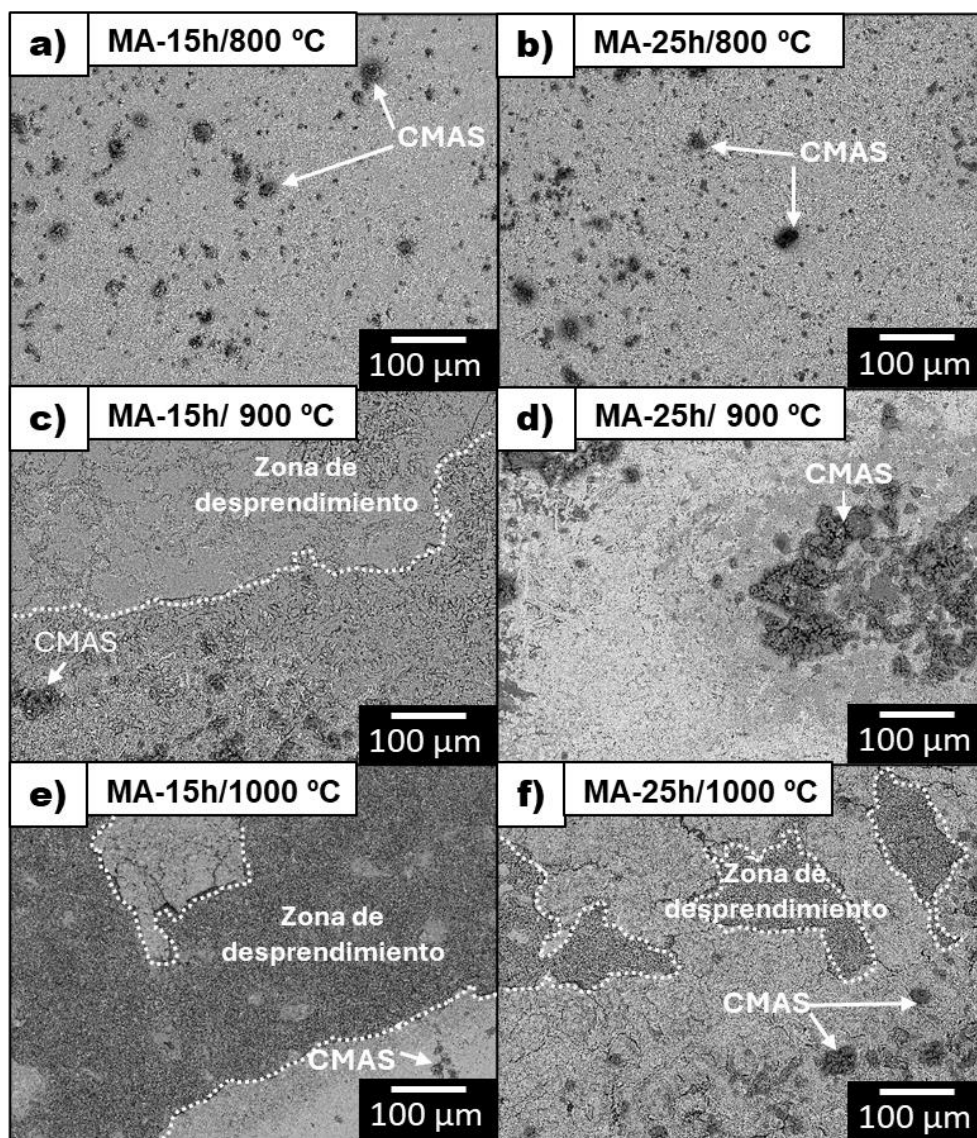


Figura 4.12. Superficies observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625® en condición de material recibido (MA) a temperaturas de 800, 900 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos.

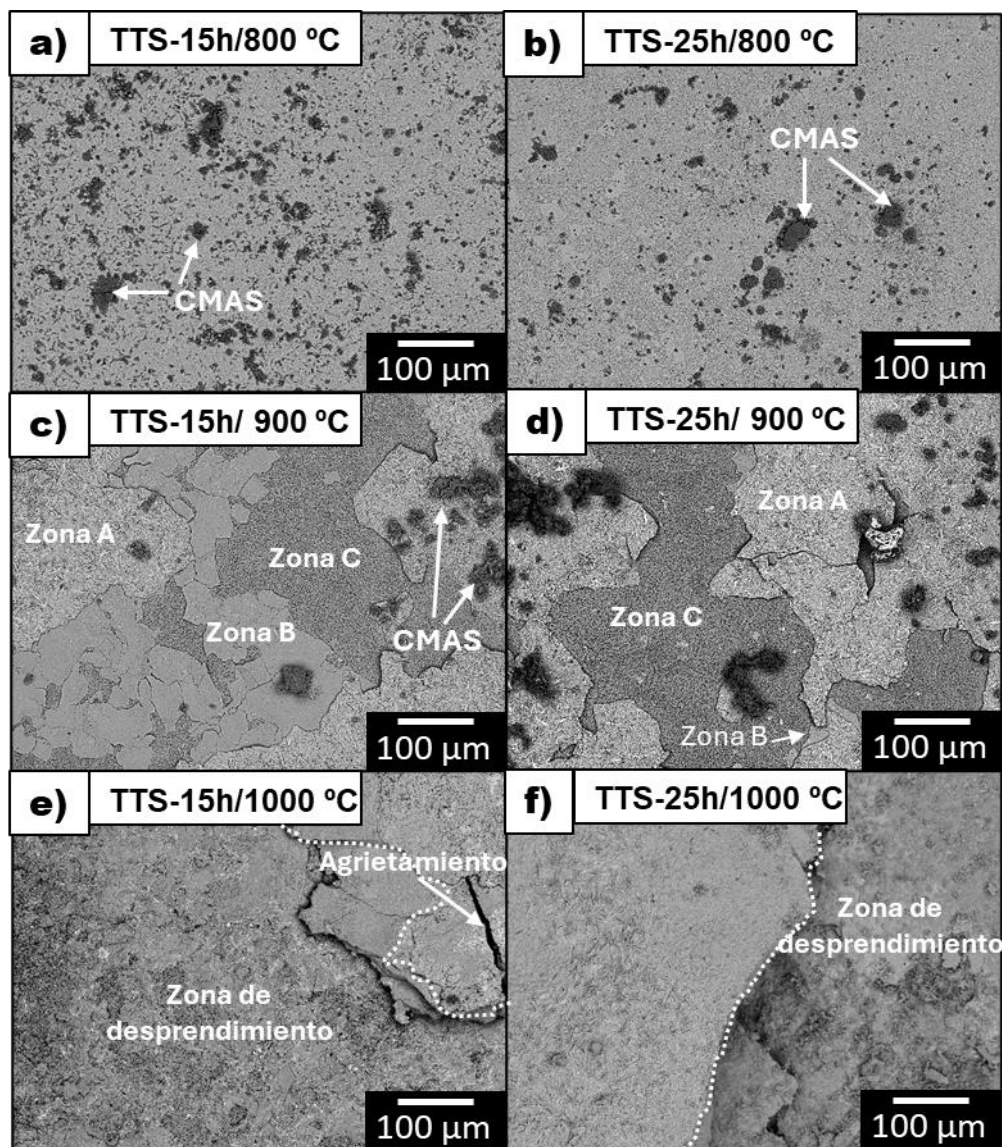


Figura 4.13. Superficies observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625® en condición tratamiento térmico TTS a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C a diferentes tiempos.

En ambas condiciones de la aleación Inconel 625® de material recibido y con tratamiento térmico, el desprendimiento de los productos de corrosión sobre la superficie es favorecido a 900 y 1000°C.

A partir de estos resultados, para comprender mejor el fenómeno de degradación por el depósito $CMAS + Na_2SO_4$, se realizó un análisis detallado por cada temperatura (800, 900 y 1000 °C por tiempo de 15 y 25 h); cada análisis incluye dos aspectos importantes; el primero, caracterización morfológica superficial y, segundo, análisis de las secciones transversales para las condiciones especificadas anteriormente.

4.2.1.2 Análisis de muestras corroídas a 800 °C

A continuación, se presentan los análisis de la caracterización de las morfologías superficiales y de las secciones transversales, realizados a las muestras de la aleación Inconel 625®, para la condición de material recibido y con tratamiento térmico expuestas a 800 °C por 15 y 25 h.

A) Análisis morfológico superficial a 800 °C

Como se mencionó en los análisis superficiales de las Figuras 4.12 a-b y en las Figuras 4.13 a-b, para MA y TTS respectivamente, de las muestras expuestas a 800 °C, las micrografías mostraron diferentes tonalidades y no se observó desprendimiento de los productos de corrosión. El análisis detallado de las superficies en las micrografías de las Figuras 4.14 y 4.15 obtenidas mediante el uso del detector de electrones retro-dispersados, muestran las principales morfologías de los productos de corrosión superficial encontradas a 800°C por tiempos de 15 y 25 h para ambas condiciones de la aleación. Los análisis elementales se asocian a las fases encontradas mediante DRX de la Figura 4.9.

Las Figuras 4.14 a-d, muestran las morfologías de las muestras corroídas para la condición de material recibido MA expuesto a 800°C por 15 y 25h. Las principales morfologías encontradas a 15 h (Figura 4.14 a), corresponden a cristales, hojuelas y agujas (estas morfologías se pueden apreciar con mayor detalle en las Figuras 4.12 b-c). Además, se aprecian restos del depósito CMAS anclados en la superficie de la muestra. El análisis de EDX (P1), realizado a la zona de los cristales a 15 h; muestra que estas zonas son correspondientes a un óxido rico en el elemento Ni [NiO (% atómico de 53.67-Ni y 37.09-O)], estos cristales tienen un tamaño menor a 1µm (Figura 4.14 b). También, hay zonas con una apariencia más compacta (indicada como punto P2 en la micrografía) de óxidos mixtos ricos en, Ni, Cr, Nb, Mo y Ti [Cr₂O₃ y NiO principalmente (% atómico de 8.36-Ni, 40.7-Cr y 37.01-O)]. En segundo lugar, el análisis para las morfologías de hojuelas (indicada con el punto P3), sugieren que estas contienen óxido rico en los elementos Mo y Ca. Por último, la morfología de agujas-hojas (indicada en el punto P4 en la micrografía) contienen óxido rico en Nb y Ca. A 25 h (Figura 4.14 d), las morfologías son similares en la superficie respecto a las de 15h; sin embargo, la morfología de hojuelas no se observó a este tiempo de exposición a alta temperatura.

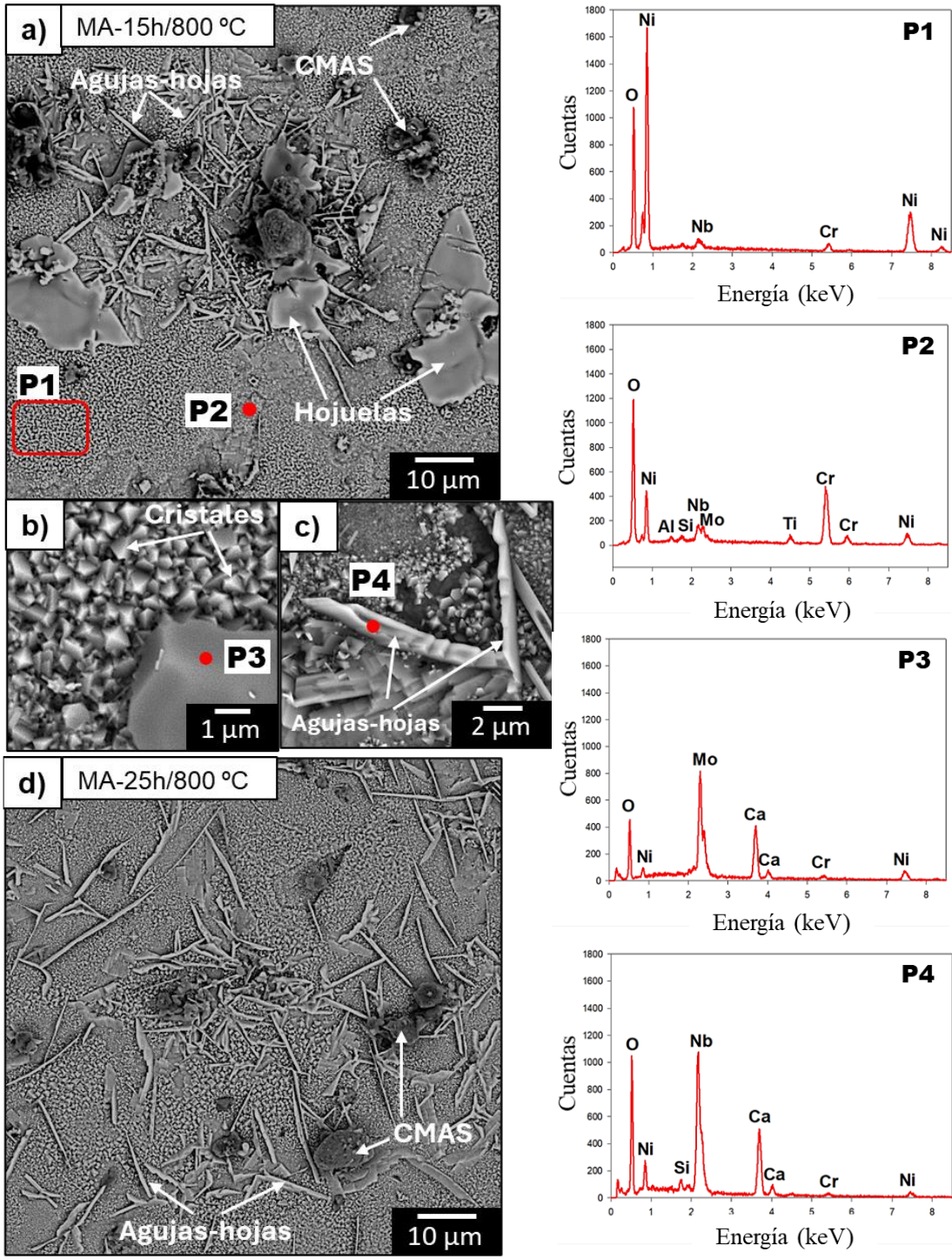


Figura 4.14. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

Para la condición de tratamiento térmico en las Figuras 4.15 a-d, se muestran las morfologías encontradas a 15 y 25 h de las muestras expuestas a 800 °C. Se observa que las morfologías son similares a la condición de MA, cristales equiaxiales cubriendo la mayor parte de la superficie, hojuelas y agujas-hojas para ambos tiempos. Los análisis realizados a 15h (Figuras 4.15 a-b) demuestran que las composiciones elementales también son similares a las encontradas en MA. Los análisis semicuantitativos desarrollados en el MEB en distintas zonas indican que los cristales encontrados (indicados mediante el punto P1 en la micrografía), sugieren óxidos ricos en Ni [NiO (% atómico de 41.14-Ni y 44.52-O)], las hojuelas (indicadas mediante el punto P2 en la micrografía) contienen óxido rico en Mo y Ca y, las agujas-hojas (indicadas mediante el punto P3 en la micrografía) que contienen óxidos ricos en Nb y Ca. Con el incremento del tiempo a 25 h (Figura 4.15 c) se observa un mayor crecimiento de los óxidos que contienen los elementos Nb, Mo y Ca sobre la superficie. También, se observan restos del depósito *CMAS* anclados debido al crecimiento de los óxidos en ambos tiempos.

No se detectó directamente un óxido rico solamente en Cr, esto podría deberse a que sobre la superficie durante las primeras horas se forma NiO por lo que no se detecta cromia Cr₂O₃ directamente en los análisis de EDX desarrollados en modo puntual.

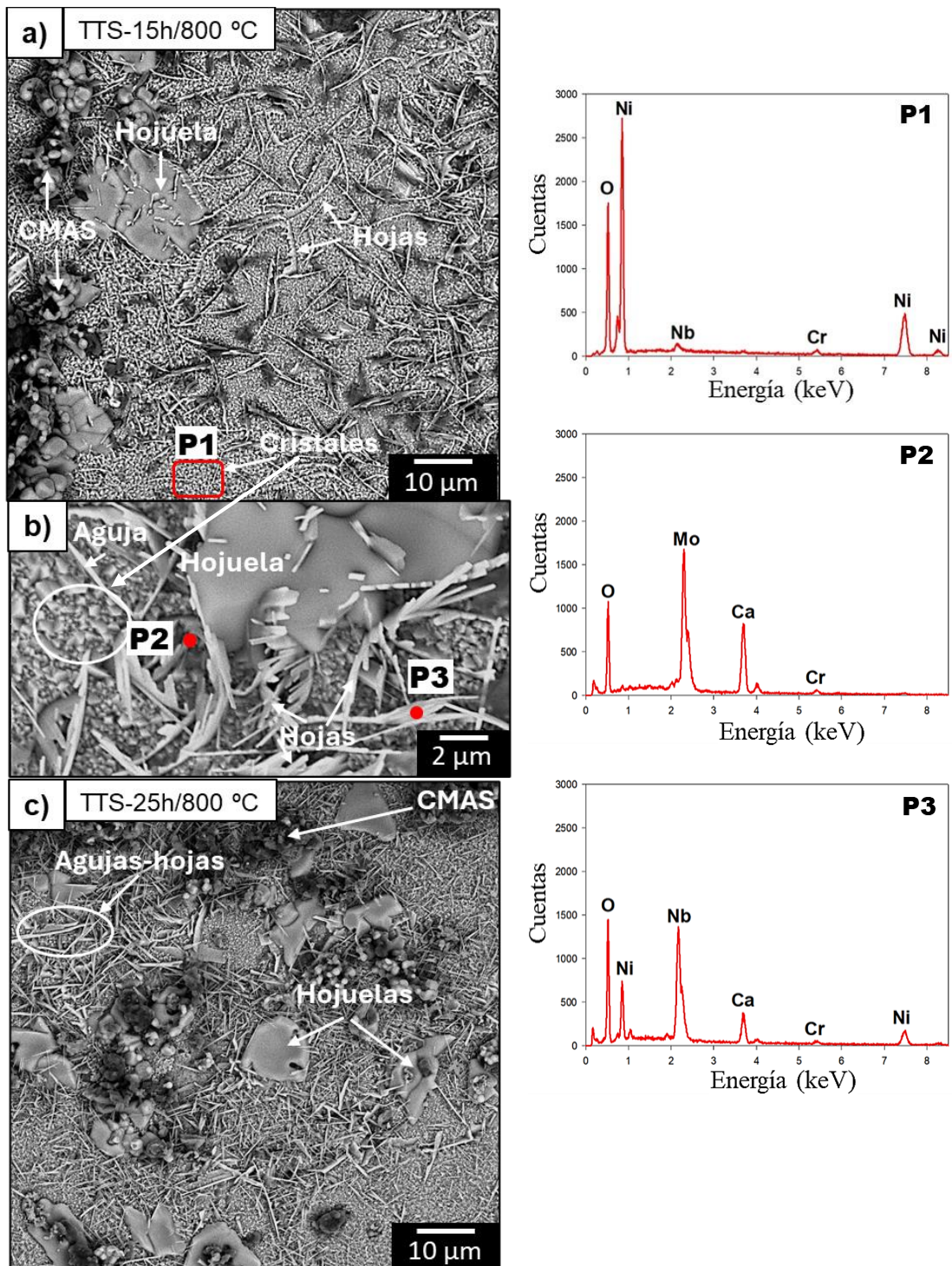


Figura 4.15. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) 15 h a alta magnificación. c) 25 h.

Los mapeos elementales que se muestran en las Figuras 4.16 a-b, se realizaron con la finalidad de verificar las composiciones elementales de los productos de corrosión, que se formaron sobre las superficies de la aleación en condición de MA y TTS expuestas a 800°C al tiempo máximo de 25 h. Las superficies de ambas condiciones se observan completamente cubiertas por óxidos. El mapeo elemental del material recibido (Figura 4.16 a), demuestra que los óxidos que cubren la mayor parte de la superficie son cristales que se componen principalmente de los elementos Ni y Cr (asociados a las fases NiO y Cr₂O₃). Seguido de óxidos ricos en los elementos Nb, Mo, Ca y S para las morfologías de agujas. Estas composiciones elementales son similares a las encontradas a 15 h de la Figura 4.14 a, a excepción de las morfologías de hojuelas que no se encontraron a 25 h.

Para la condición de TTS (Figura 4.16 b), se observa que al igual que MA, la superficie se encuentra cubierta principalmente por cristales de óxidos que contienen los elementos Ni y Cr, y que se asocian con la presencia de los óxidos NiO y Cr₂O₃. Además de óxidos con morfología de agujas-hojas que contienen los elementos Nb, Ca y S seguido de hojuelas de óxidos que contienen los elementos Mo, Ca y S principalmente.

Aunque el NiO no fueron detectados mediante los análisis de DRX, los análisis puntuales de composición elemental por medio de EDX (Figuras 4.14 y 4.15) sugieren su formación, y caso contrario, Cr₂O₃ no se detectó con los análisis puntuales, pero si mediante DRX (Figuras 4.9 a-b) y el presente mapeo elemental. Las morfologías de hojuelas y agujas-hojas demuestran que, las primeras, se forman de óxidos de niobio y las segundas de óxidos ricos en molibdeno respectivamente y en ambos casos acompañados de los elementos Ca y S que puede partir de la reacción con el depósito *CMAS*.

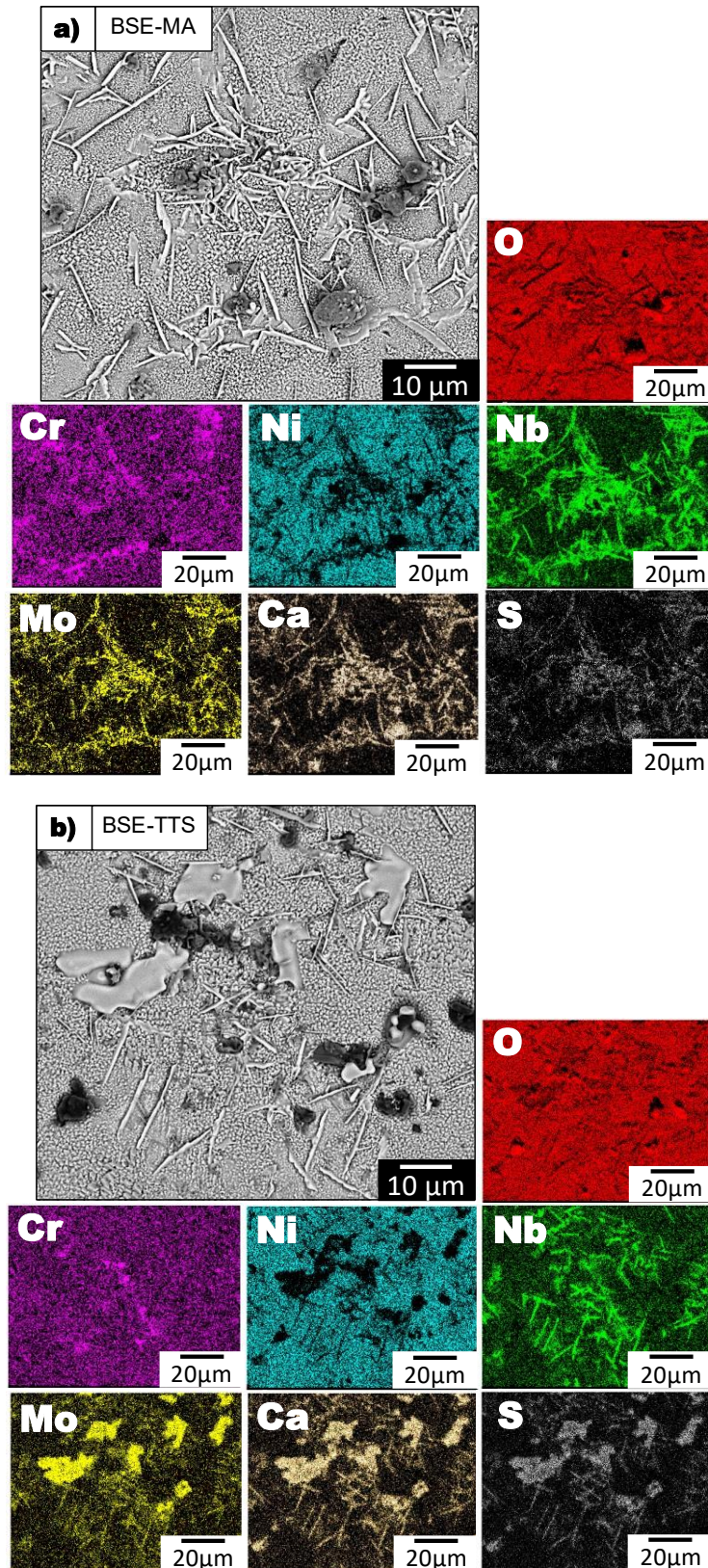


Figura 4.16. Mapeos elementales de las superficies corroídas a 800°C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

De los análisis realizados para las muestras expuestas a 800°C de ambas condiciones de la aleación Inconel 625® MA y TTS solamente se encontró evidencia de la presencia del elemento azufre S asociado a Na₂SO₄. Esto puede explicarse debido a que la señal K α _S= 2.306 del azufre se traslapa con la señal L α _{Mo}= 2.293 del molibdeno, esta última tiende detectarse con mayor facilidad en los EDX puntuales por el alto contenido de Mo respecto al del azufre. Además, no se espera la presencia de S en un óxido, ya que el punto de fusión de Na₂SO₄ es cercano a 873°C, punto que está 73 grados arriba de la temperatura de trabajo para estas pruebas.

B) Análisis de sección transversal a 800 °C

En la Tabla 4.2, se muestran los datos del daño por corrosión en la aleación para la condición de material recibido y con tratamiento térmico expuesta a 800 °C por 25 h. Los datos indican que el crecimiento de las capas (**a** y **b**) superficiales debido a la corrosión fue mayor en las muestras contratamiento térmico; por el contrario, el daño por corrosión interna fue 0.3 μ m menor en TT respecto a la condición de MA. Por lo tanto, el daño total por corrosión a 800 °C es mayor para la condición de tratamiento térmico con 0.7 μ m arriba de la condición de material recibido.

Tabla 4.2. Datos comparativos del daño por corrosión a 800 °C/25 h.

800 °C/25 horas	Material recibido	Tratamiento térmico
Capa- a (μ m)	1	1.3
Capa- b (μ m)	1.6	2.3
Corrosión Interna (μ m)	4.9	4.6
Daño total por corrosión (μm)	7.5	8.2

Los análisis de la sección transversal para el material recibido expuesto a 800 °C por 15 y 25 h que se muestran en las Figuras 4.17 a-b. A 15 h (Figura 4.17 a) indica que se forman dos posibles capas marcadas como **a** y **b**, estas capas pueden llegar a tener un espesor de 1.3 μ m y 2.1 μ m respectivamente. En el análisis lineal tomado en la zona que se representa por el punto P1 en la imagen, se muestra que para aproximadamente los primeras 2 μ m de espesor de la capa se componen principalmente de óxido rico en níquel (asociado a NiO) acompañado de los óxidos que contienen los elementos Cr y Nb. Después, los valores de Ni disminuyen mientras los de Cr

se incrementan, alcanzando su punto máximo en aproximadamente 3 μm de espesor que es valor cercano a la interfaz formada entre la capa de óxido y la matriz de la aleación (relacionado con el óxido Cr_2O_3) siempre acompañados del elemento Nb. Luego, los valores del elemento Cr disminuyen hasta 4 μm de espesor y comienzan de nuevo a incrementarse, esto sugiere una zona de agotamiento de cromo de aproximadamente 2 μm en la matriz de la aleación debido al crecimiento de la capa de óxido Cr_2O_3 . Además de los óxidos mencionados, también se acompaña el crecimiento de óxidos ricos en los elementos Nb, Mo y Ca (hasta aprox. 3 μm). De igual manera, se observa la presencia de azufre hacia adentro de la matriz de la aleación. Para la corrosión interna (zona indicada mediante el punto P2 en la micrografía) los óxidos contienen los elementos Al y Ti, los cuales se asocian con el desarrollo de los compuestos Al_2O_3 y TiO_2 [1, 10]; la presencia de los demás elementos puede deberse a que el área analizada también toma parte de la matriz la cual es captada por el volumen de interacción del haz de electrones y de los rayos-X durante el análisis. El incremento del tiempo de exposición a 25 h (Figura 4.17 b), muestra valores de espesor de capa menores que los encontrados a 15 h. Este comportamiento puede explicarse de dos maneras, la primera, sugiere que la capa que se forma no tiene un espesor uniforme sobre la superficie de la aleación dando lugar a los datos obtenidos en la zona de análisis; y, la segunda, puede deberse a que la capa exterior presenta desprendimiento debido al trabajo mecánico que se realizó para su posterior análisis en MEB-EDX puntual en la capa **a** (indicado con el punto P3 de la micrografía b), muestra que es un óxido rico en el elemento Ni acompañado de los elementos Nb y Cr igual que el obtenido a 15 h y la capa **b** (indicada en el punto P4 de la micrografía) contiene principalmente óxido rico del elemento Cr seguido de los elementos Ni y Nb. Los óxidos asociados corresponden principalmente a NiO, Cr_2O_3 y el espinel NiCr_2O_4 . Aunque mediante DRX (Figura 4.9 a) no se detectaron los óxidos NiO y NiCr_2O_4 , el análisis indica que es posible su formación, ya que también fue encontrado durante los análisis de superficie (Figura 4.14).

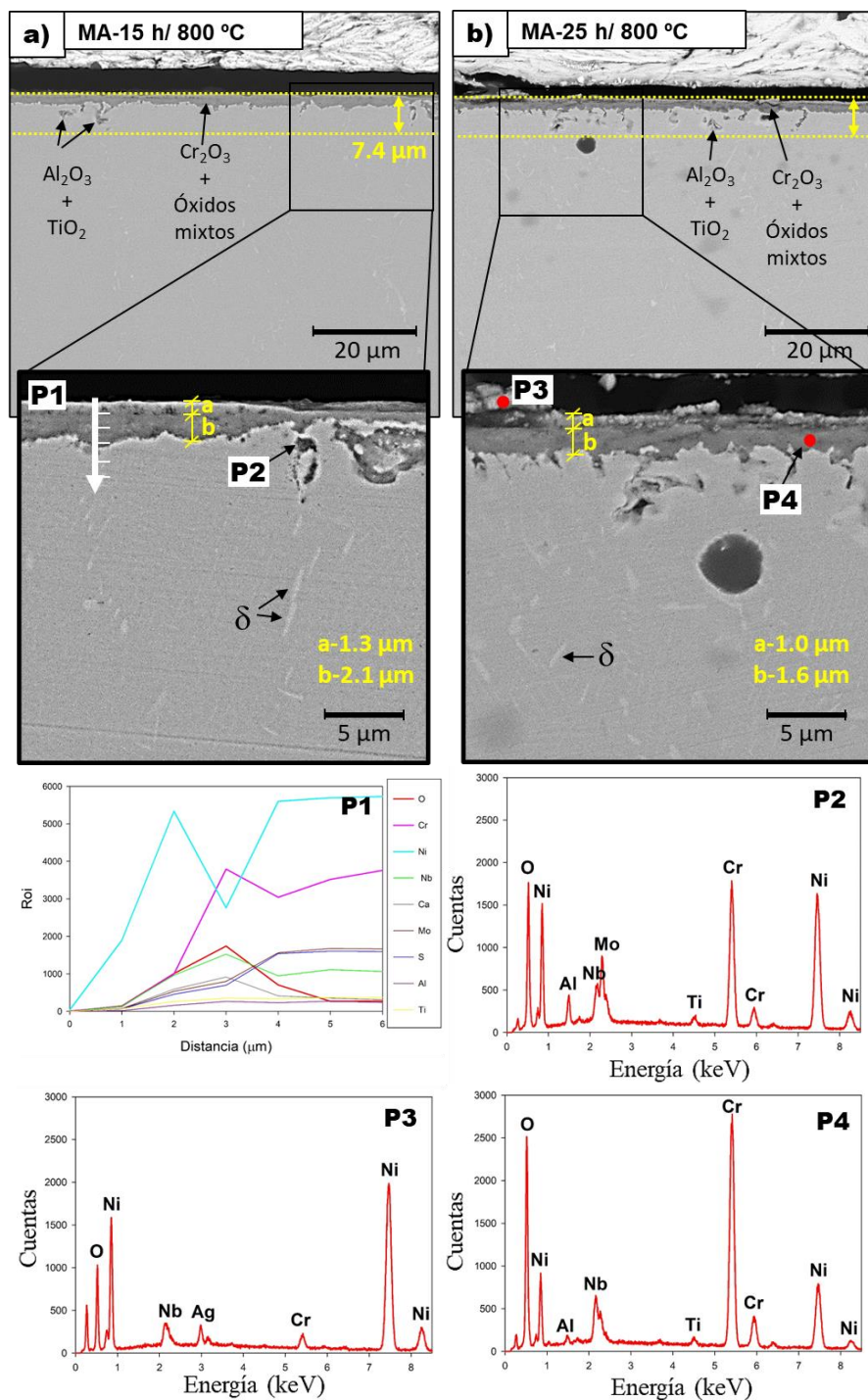


Figura 4.17. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) 25 h.

En las Figuras 4.18 a-b, se muestran los resultados obtenidos para las muestras en condición de tratamiento térmico expuestas a 800 °C por 15 y 25 h. En ambos tiempos se observa que se forman dos capas de óxido (a y b); la capa a que se forma no muestra ser uniforme en ninguno de los tiempos, estas pueden alcanzar espesores similares de 1.4 μm y 1.3 μm para 15

y 25 h respectivamente. Sin embargo, la capa **b** muestra un crecimiento mayor de 0.6 μm más a 25 h respecto a 15 h. El daño total por corrosión se muestra en la Tabla 4.2. Los análisis puntuales muestran que, a 15 h (Figura 4.18 a) la capa **a** (indicada con el punto P1 en la micrografía) está formada por una variedad de óxidos mixtos que contienen los elementos Cr, Ni, Nb, Ti y Fe, acompañados de reflexiones que corresponden al depósito *CMAS*. Mientras que la capa **b** (indicada con el punto P2), contiene Principalmente al óxido que contiene cromo seguido de los elementos Ni y Nb. La corrosión interna (indicada con el punto P3) contiene principalmente óxidos que contienen elementos de Al y Ti; las señales de los elementos Cr, Ni, Nb y Mo en este punto se asocian a que es posible que el área analizada también alcanza señales de la matriz de la aleación. Al incrementar el tiempo de exposición a 25 h (Figura 4.18 b), se observa que el óxido que favorece su crecimiento en la capa **a** (indicada con el punto P4) a 800 °C en la condición de TT, es el óxido que contiene principalmente al elemento Ni asociado a NiO. Mientras que en la capa **b** (indicada con el punto P5), se favorece el crecimiento de óxido que contiene principalmente los elementos Cr y Ni seguido del elemento Nb. Estos resultados son similares a los obtenidos en los análisis superficiales para esta condición (Figura 4.15).

Al comparar ambas condiciones, a 15 h en MA el óxido de la capa **a** se asocia principalmente con el compuesto NiO, mientras que, para la condición de TT es una variedad de óxidos mixtos principalmente que contienen los elementos Cr y Ni; en ninguno de los casos la capa es uniforme. Para la capa **b** a 15 h en ambas condiciones, se favorece el crecimiento de óxido rico en el elemento Cr. Ambas capas muestran la presencia del elemento Nb. Estos resultados son similares a los encontrados durante el análisis de superficies y que fueron mostrados en las Figuras 4.14 y 4.15.

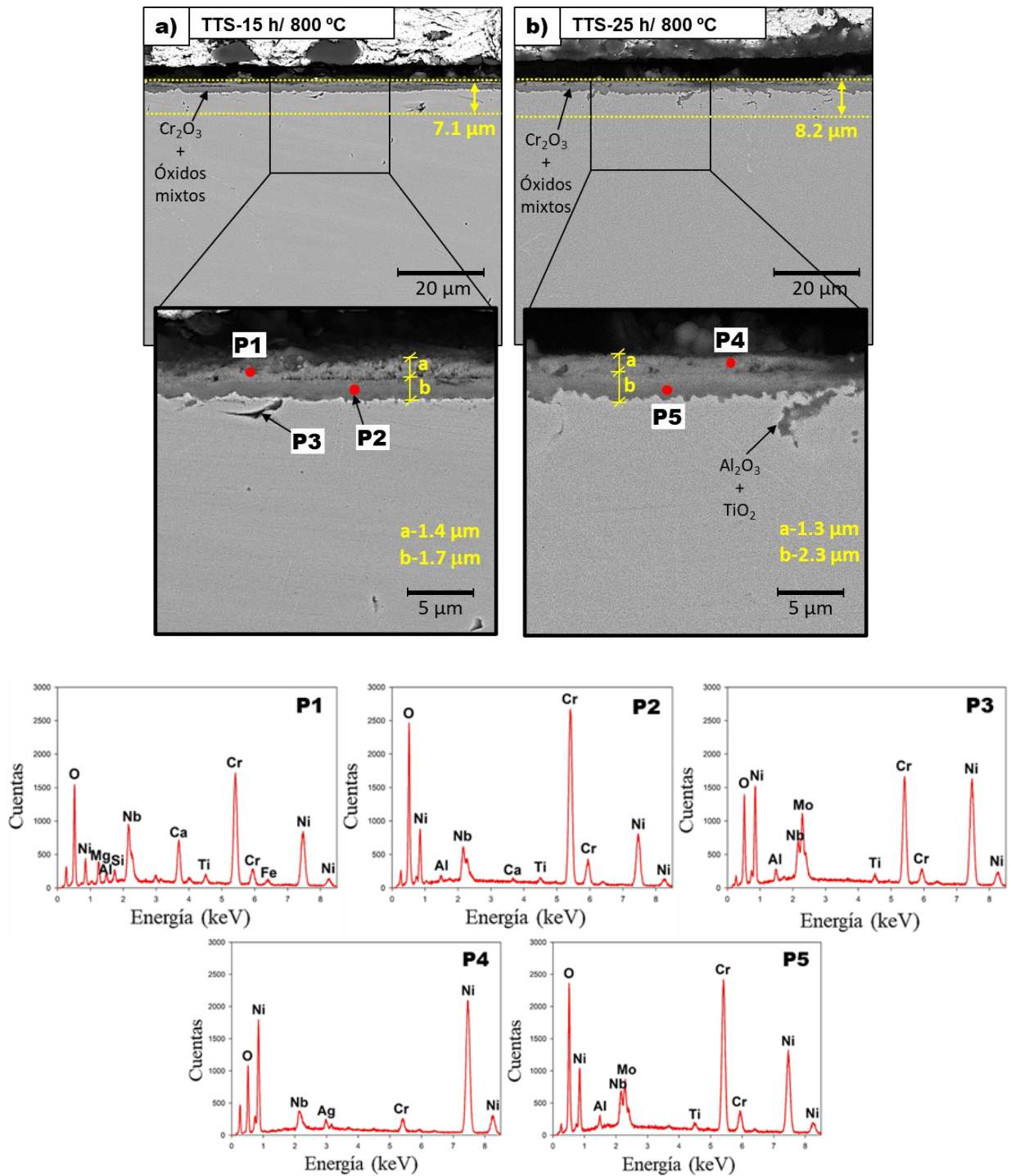


Figura 4.18. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) 25 h.

Para estudiar el comportamiento a 25 h, se realizaron los mapeos elementales de secciones transversales de las Figuras 4.19 a-b, para el material recibido y con tratamiento térmico expuesto a 800 °C por 25 h. En el material recibido de la Figura 4.19 a, se observa que efectivamente se forman dos óxidos principales, el primero rico en el elemento Ni asociado al

óxido NiO y el segundo contiene el elemento Cr que sugiere la formación de cromia Cr₂O₃ en la interfaz entre NiO y la matriz de la aleación. Ambos óxidos son acompañados de óxidos que contienen Nb, Al y Ti; en el caso de los óxidos ricos en aluminio y titanio, crecieron preferencialmente como óxidos internos; además, también se encontró que Cr₂O₃ se formó en zonas internas de la aleación. La fase delta δ -Ni₃Nb con morfología de agujas se formaron en la matriz de la aleación, las de longitud mayor a 3 μ m tendieron a precipitar hasta aproximadamente 16 μ m debajo de la superficie. El material con tratamiento térmico (Figura 4.19 b), mostró que a 25 h se forman dos capas densas en comparación con MA, la capa-**a** superior contiene principalmente el elemento Ni y la capa-**b** contiene el elemento Cr. Al igual que para la muestra fabricada por MA ambas son acompañadas de óxidos mixtos que contienen al elemento Nb, como también fue encontrado durante los análisis superficiales de la Figura 4.16 b. Es importante destacar que la zona de agotamiento de cromo en la matriz de la aleación cercana a interfaz en contacto con los óxidos es mayor en el material recibido respecto a la de tratamiento térmico; las zonas con mayor agotamiento del elemento Cr (aproximadamente de 2 a 4 μ m), se da en las zonas donde el Cr₂O₃ se forma como óxido interno y externo.

En resumen, a 800 °C el daño por corrosión total fue mayor en el material con tratamiento térmico respecto a el material recibido; el caso contrario se presentó a 900 y 1000 °C. En ambas condiciones se formaron dos capas (**a** y **b**); la capa-**a** externa asociada al óxido NiO y la segunda, capa-**b** próxima a la matriz rica en el óxido Cr₂O₃, ambas capas contienen óxidos mixtos que contienen los elementos Nb, Al y Ti, pero principalmente niobio. La capa-**b** que contiene el óxido Cr₂O₃ se muestra más densa y uniforme para la condición de TT. Las morfologías superficiales fueron similares en ambas condiciones, siendo las principales los cristales que contienen los elementos Cr y Ni, hojuelas ricas en el elemento Mo y Ca y, por ultimo las morfologías de agujas-hojas que contienen los elementos Nb, Mo y Ca. A 15 h en el material con tratamiento térmico estas morfologías presentaron una mayor aglomeración respecto a MA; esto pudo jugar un papel importante en el mayor espesor de capa para TT ya que al tener diferentes morfologías y una mayor aglomeración se tienen más fronteras o zonas preferenciales para la difusión de oxígeno y especies corrosivas hacia la matriz de la aleación o viceversa. Por el contrario, la corrosión interna fue tan solo de 0.3 μ m menor en TTS respecto a MA.

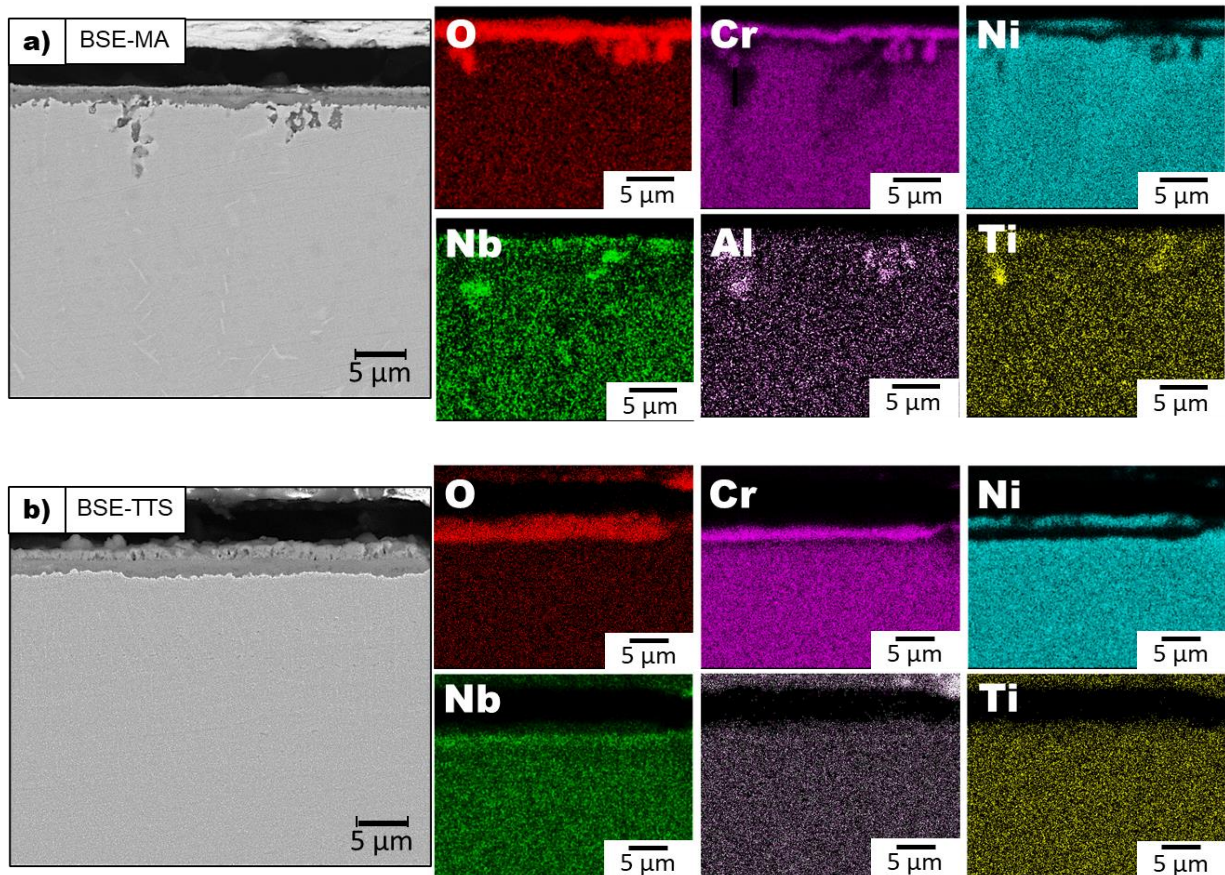


Figura 4.19. Mapeos elementales de las secciones transversales corroídas a 800 °C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

4.2.1.3 Análisis de muestras corroídas a 900 °C

Los análisis superficiales y de sección transversal realizados a las muestras de MA y TTS corroídas a 900 °C por 15 y 25 h se presentan en esta sección.

A) Análisis morfológico superficial a 900 °C

Las Figuras 4.20 y 4.21 se obtuvieron mediante el detector de electrones retrodispersados-EDX para la aleación en ambas condiciones MA y TTS, que se expuso a corrosión a 900°C por tiempos de 15 y 25h.

Las morfologías y el análisis de EDX que se muestran en las Figuras 4.20 a-d, se obtuvieron de las muestras corroídas de material recibido expuesto a 900°C. Para 15h (Figuras 4.20 a-c), se aprecian tres tipos de morfologías, cristales, varillas y agujas-hojas. Los cristales y las varillas (indicado con el punto P1), son óxidos que contienen los elementos Ni y Cr asociados al espinel NiCr_2O_4 que se encontró en los espectros de DRX (Figura 4.10 a). Las morfologías

de agujas-hojas (indicadas con el punto P2), contienen principalmente los elementos Nb, Mo, Ca y Cr. En las zonas con desprendimiento (Figura 4.20 c), se observan dos tipos de tonalidades; las zonas claras (indicadas con el punto P3) que contienen óxidos mixtos de los elementos Mo, Nb y Ca, y, las zonas grises (indicadas con el punto P4) con óxidos ricos principalmente en el elemento Ni y Cr al igual que el punto P1. Por lo tanto, las zonas representadas por los puntos P1 y P4 corresponden a zonas de óxidos que contienen los elementos Ni y Cr, sin embargo, en la zona que incluye el punto P4 (zona con desprendimiento) se observa que las señales relativas al elemento Ni disminuyen mientras que, las señales relativas al elemento Cr aumentan con respecto a la información que corresponde al punto P1 y aunque estas mediciones pueden asociarse con la presencia del espinel NiCr_2O_4 también pueden con la presencia del óxido Cr_2O_3 , sugiriendo del desarrollo de una zona de óxidos mixtos o el establecimiento de una interfaz óxido/óxido, similar a lo encontrado en el análisis superficial de las Figura 4.12 b.

A 25 h en la Figura 4.20 d, la micrografía muestra que las morfologías siguen siendo similares a las de 15 h, con un mayor crecimiento de los óxidos con forma de agujas-hojas y de varilla orientados en distintas direcciones. Las fases asociadas en esta condición fueron obtenidas por DRX (Figura 4.10 a)

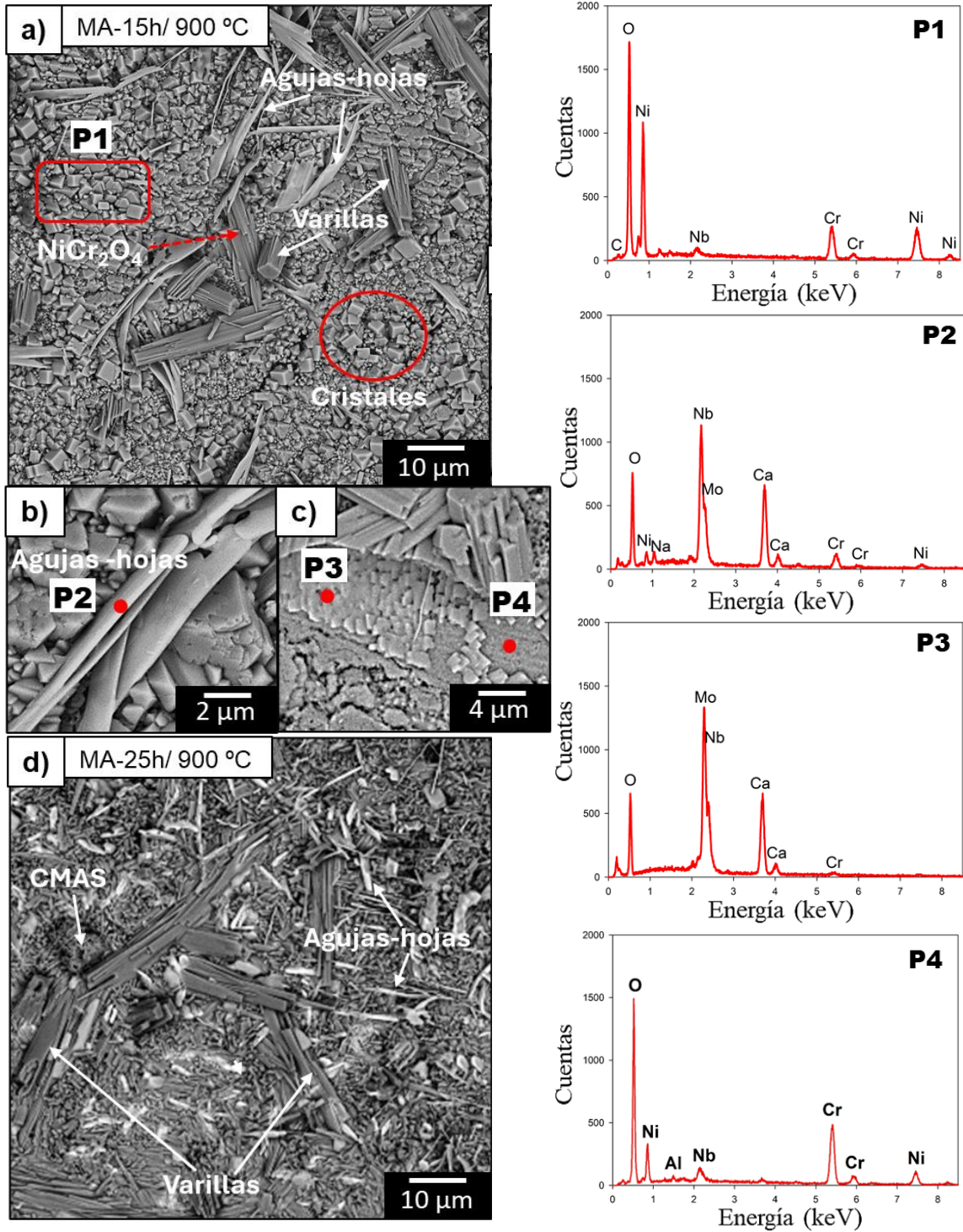


Figura 4.20. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

Los análisis superficiales obtenidos por electrones retrodispersados y EDX para las muestras en condición de tratamiento térmico expuestas a 900°C, se aprecian en las Figuras 4.21 a-c. Particularmente para esta condición a 15h (Figuras 4.21 a-b) las morfologías de cristales cubren la mayor parte de la superficie, seguido de las zonas que contienen, morfologías de agujas-hojas. El análisis de EDX de estas zonas, demuestra que los cristales son óxidos ricos en los elementos Ni y Cr (indicado con el punto P1) , mientras que las agujas son óxidos ricos en los elementos Nb y Ca (punto P2). Las zonas de desprendimiento (Figura 4.21 b), contiene el elemento Cr lo que sugiere el desarrollo de un óxido y como se muestra en la zona (indicada con el punto P3). Las fase asociada en la superficie que se representa por el punto P1, corresponde al desarrollo del espinel NiCr_2O_4 y en la zona con desprendimiento a Cr_2O_3 que se describen en el análisis de DRX para TTS (Figura 4.10 b). Las morfologías a 25 h de la Figura 4.21 c, son similares a las de 15 h como se indican en las imágenes. En ambos tiempos hay desprendimiento y zonas de agrietamiento. Además, en ambas condiciones (MA y TTS) se encontraron restos del depósito *CMAS* anclados esto, debido al crecimiento de los óxidos.

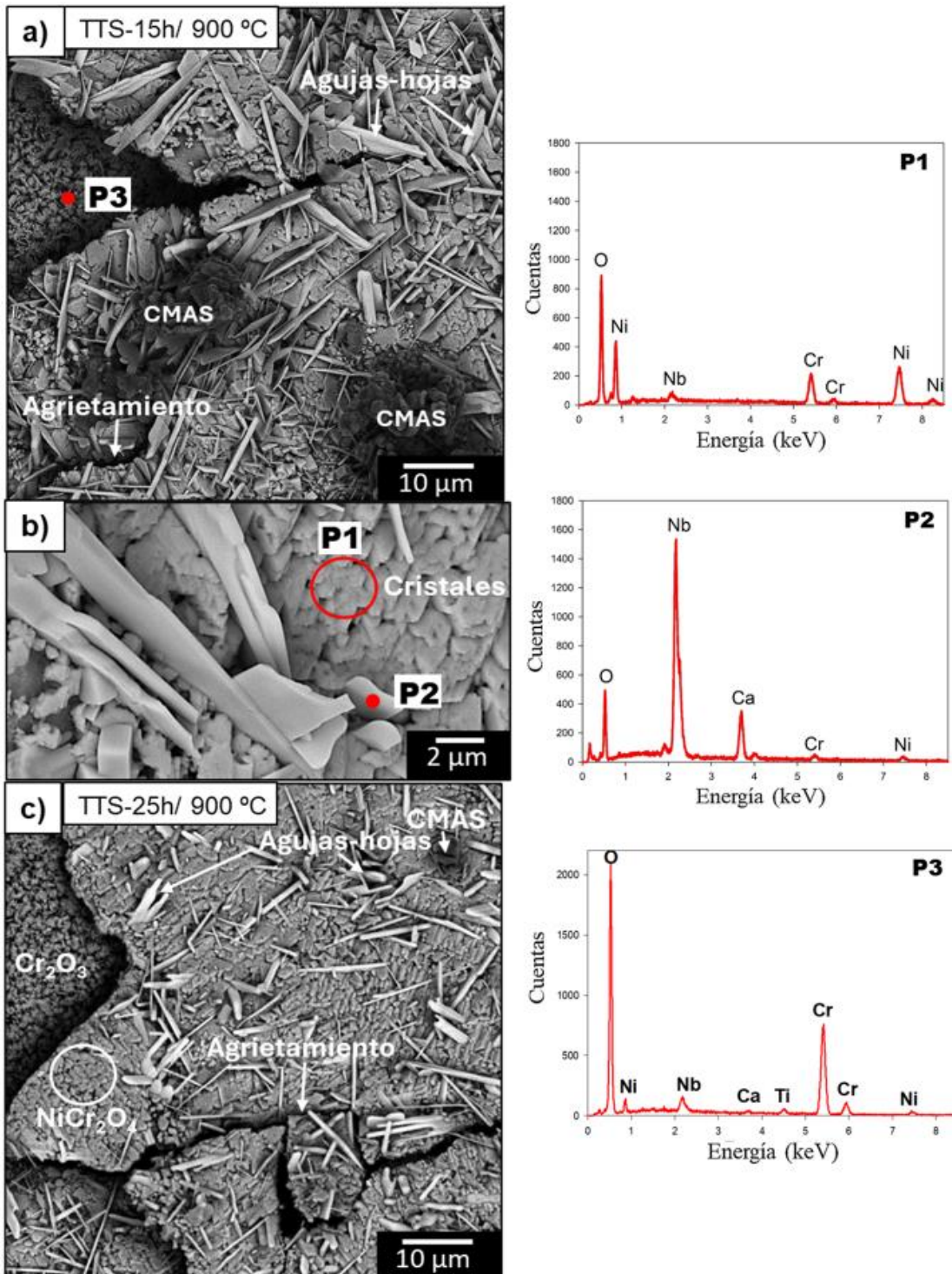


Figura 4.21. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625@ con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) 15 h a alta magnificación. c) 25 h.

Para una caracterización más completa de acuerdo con la información de los EDX superficiales, se realizaron complementariamente los mapeos elementales mediante espectroscopía de rayos-X (EDX), con la finalidad de verificar la distribución de los elementos sobre las superficies y morfologías encontradas a 900 °C.

Las Figuras 4.22 a-b, muestran las micrografías obtenidas mediante el detector BSE para ambas condiciones MA y TTS, con sus respectivos mapeos elementales realizados sobre las superficies corroídas de las muestras expuestas a 900°C por 25h. En el mapeo del material recibido de la Figura 4.22 a, se puede apreciar que los productos de corrosión (cristales y varillas) que cubren la mayor parte de la superficie consiste principalmente en óxidos que contienen los elementos Ni y Cr; mientras que las agujas-hojas consisten en óxidos mixtos ricos en los elementos Nb, Mo, Ca y S; el niobio y molibdeno provenientes de la matriz de la aleación, el calcio proviene del *CMAS* y el azufre proviene de descomposición de sal Na_2SO_4 a 900 °C. Por otra parte, el mapeo de la Figura 4.22 b, demuestra que para la condición de TTS la distribución de elementos de acuerdo con las morfologías es similar a la descrita para MA (óxidos con forma de cristales y varillas ricos en los elementos Ni y Cr). Además, para TTS las morfologías de hojuelas (Figura 4.22 b), son ricas en los elementos Mo, Ca y S; esta morfología no se observó con tanta repetición sobre la superficie en TTS, sin embargo, si es posible que su formación.

Es importante mencionar que, el elemento azufre S no se detectó mediante los análisis puntuales de EDX, posiblemente debido a las condiciones al momento de analizar las muestras dado que, las señales $L\alpha$ en 2.293 keV del Molibdeno y las señales $K\alpha$ en 2.306 keV del azufre se empalmaron y en consecuencia el software indicó solo el molibdeno por su mayor porcentaje en peso al momento del análisis; pero que se consideró al momento de los mapeos debido a que el punto de fusión de la sal es de 873 °C y debe ser considerada la reacción al momento de los análisis de las muestras corroídas a temperaturas mayores.

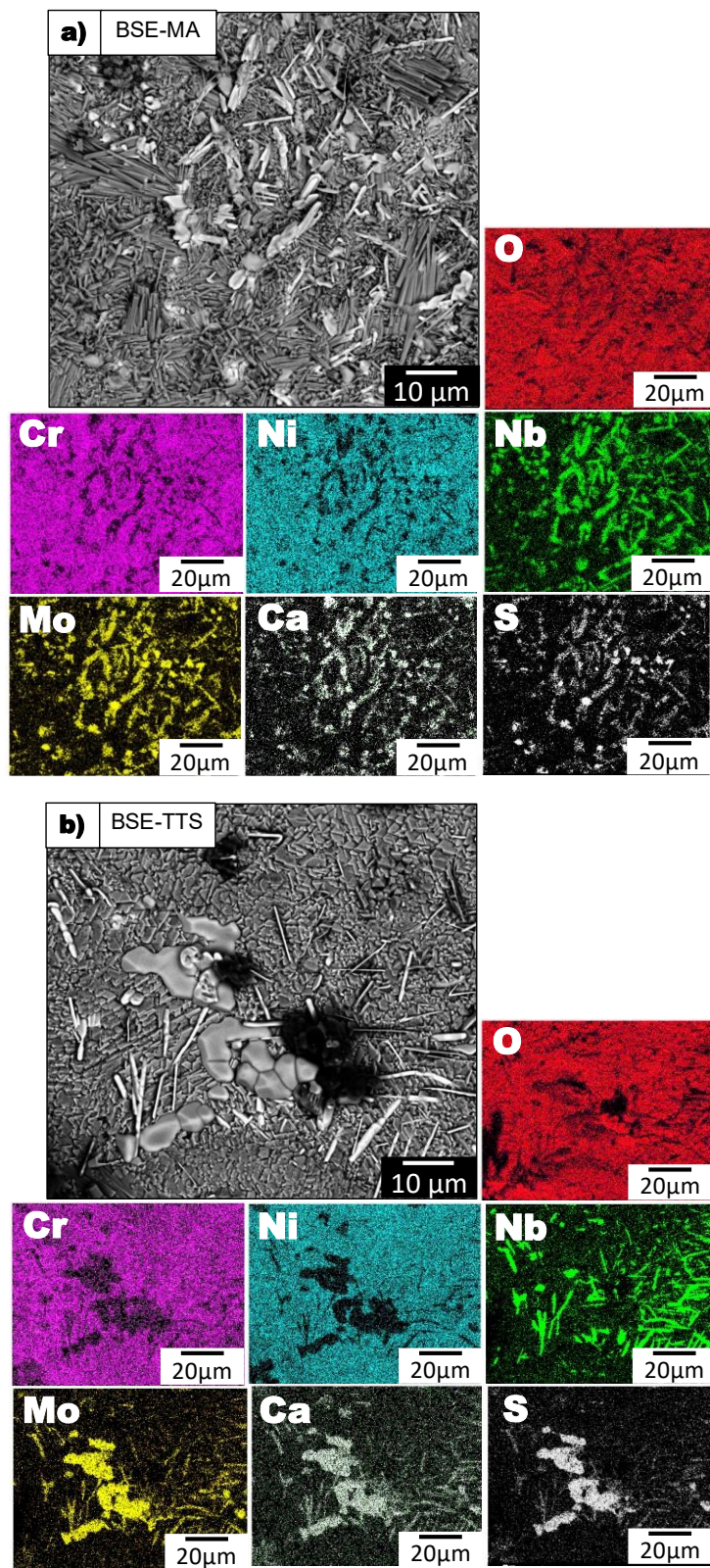


Figura 4.22. Mapeos elementales de las superficies corroídas a 900°C por 25h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Con los análisis obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido-EDX, es posible sugerir que el principal producto corrosivo formado sobre las superficies al interactuar con el depósito $CMAS+Na_2SO_4$, es el espinel $NiCr_2O_4$ para las muestras expuestas a corrosión a $900^\circ C$ por 25 h; este óxido se forma a partir de la reacción de los óxidos $Cr_2O_3 + NiO$ los cuales se forman durante las primeras etapas de corrosión en la aleación como se demostró en estos análisis superficiales, principalmente en las zonas con desprendimiento. También, se observaron óxidos ricos en los elementos Mo, Nb, Ca y S; cabe destacar que la morfologías de estos se forman en zonas que interactúan directamente con la sal que se adicionó al *CMAS*.

B Análisis de sección transversal a 900 C

Los datos del daño por corrosión total obtenidos del análisis de sección transversal de las muestras expuestas a $900^\circ C$ por 25 h se presentan en la Tabla 4.3. Se encontró que se forman dos capas en ambas condiciones, la capa-**a** o capa externa y la capa-**b** o capa en contacto con la matriz de la aleación. Los datos muestran que el daño por corrosión a $900^\circ C$ es mayor para la condición de material recibido MA, con una diferencia de $13.1\ \mu m$ más en el espesor de capas y de $21.4\ \mu m$ más para el daño por corrosión interna respecto a los datos de la condición con tratamiento térmico TTS.

Tabla 4.3. Datos comparativos del daño por corrosión a $900^\circ C/25\ h$.

900 °C/25 horas	Material recibido	Tratamiento térmico
Capa- a (μm)	4.8	2.3
Capa- b (μm)	13	2.4
Corrosión Interna (μm)	35.2	13.8
Daño total por corrosión (μm)	53	18.5

El análisis de sección transversal para las muestras de material recibido corroídas a $900^\circ C$ por 15 y 25 h se presenta en las Figuras 4.23 a-b. A 15 h (Figura 4.23 a) se observa que la capa-**a** externa está agrietada, esto puede ser debido a la tensión residual generada por el crecimiento de distintas fases de los óxidos y a sus diferencias en los coeficientes de expansión térmica. Los análisis de EDX puntuales muestran que la capa-**a** (indicada con el punto P1) se

compone de óxidos que contienen los elementos Nb y Ni; la zona intermedia de la capa-**b** (indicada con el punto P2) contiene principalmente el elemento Cr seguido de los elementos del elemento Cr y de los elementos Ni y Nb; mientras que en la base de la capa-**b** (punto P3), las señales de cromo incrementan mientras que los elementos Ni y Nb disminuyen, indicando que para la capa-**b** las zonas más cercanas a la matriz se componen principalmente de óxido de cromo asociado a Cr_2O_3 . La corrosión interna (indicada con el punto P4) se compone de óxidos mixtos que contienen los elementos Al y Ti. Se encontraron precipitados (indicado con el punto P5) que contienen señales de azufre- $\text{K}\alpha$ y molibdeno- $\text{L}\alpha$, estos se relacionan con sulfuros de molibdeno; la formación de estos sulfuros puede darse debido a la fusión de Na_2SO_4 . El incremento del tiempo a 25 h (Figura 4.23 b), muestra que se mantiene la formación de las dos capas, y su espesor aumenta 1.4 μm para la capa-**a**, 5.4 μm para la capa-**b** y 6.9 μm para la corrosión interna; se encontraron sulfuros de molibdeno con morfología globular similar a los encontrados a 15 h. las composiciones encontradas en los análisis de sección transversal son similares a las encontradas en los análisis superficiales (Figura 4.20 y 4.22 b) y se relacionan a las fases Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 y CrNbO_4 que difractaron mediante DRX (Figura 4.10 a).

Al comparar el comportamiento de MA con las muestras corroídas con tratamiento térmico expuestas a 900 °C por 15 y 25 h de las Figuras 4.24 a-b tomadas mediante MEB en modo BSE a diferentes magnificaciones; se observa que para TTS las capas-**a** y **b** de óxidos formadas debido a la corrosión son de menor espesor en comparación con las de MA como se presentó en la Tabla 4.3. Los análisis de EDX a 15 h (Figura 4.24 a), muestran que la capa-**a** (indicada con el punto P1 en la micrografía) contiene óxidos de los elementos Cr y Ni, mientras que la capa-**b** (indicada con el punto P2) contiene principalmente óxidos ricos en los elementos Cr y Ti. La corrosión interna (indicada con el punto P3) se compone de óxidos ricos en los elementos Ti y Al, las señales de los demás elementos se deben a el área de análisis que puede tomar área de la matriz de la aleación. En el punto P4 se indica la formación de la fase delta δ - Ni_3Nb cerca de la interfaz de la matriz de la aleación con el óxido. Las micrografías MEB tomadas a 25 h (Figura 4.24 b), muestran el incremento en los espesores de capa respecto a los obtenidos a 15 h; presentando de igual manera dos capas, la capa-**a** relacionada al espinel NiCr_2O_4 y la capa-**b** al óxido Cr_2O_3 que se encontraron en los análisis realizados mediante DRX (Figura 4.10 b) y los respectivos análisis superficiales (Figura 4.21 y 4.22 b).

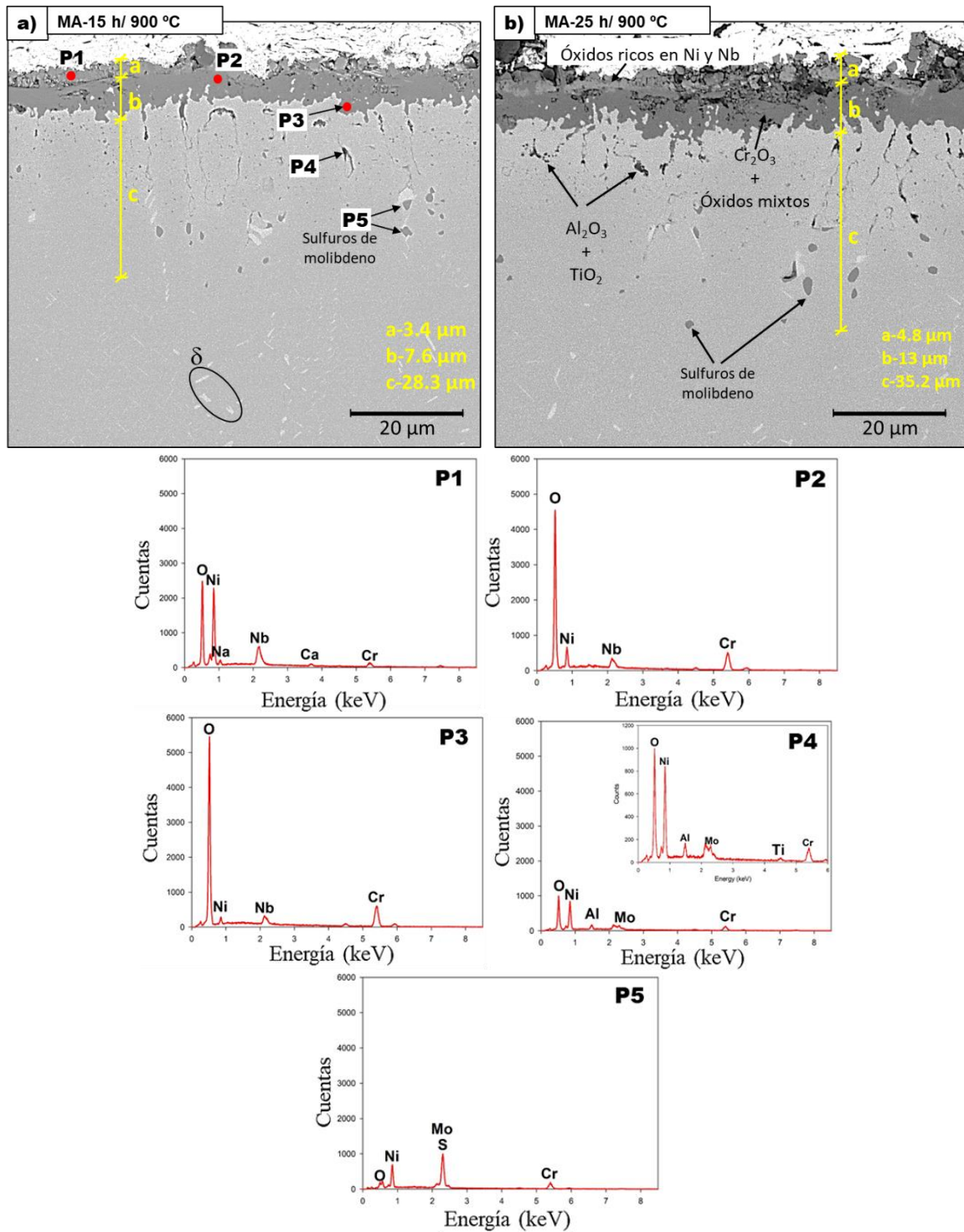


Figura 4.23. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) 25 h.

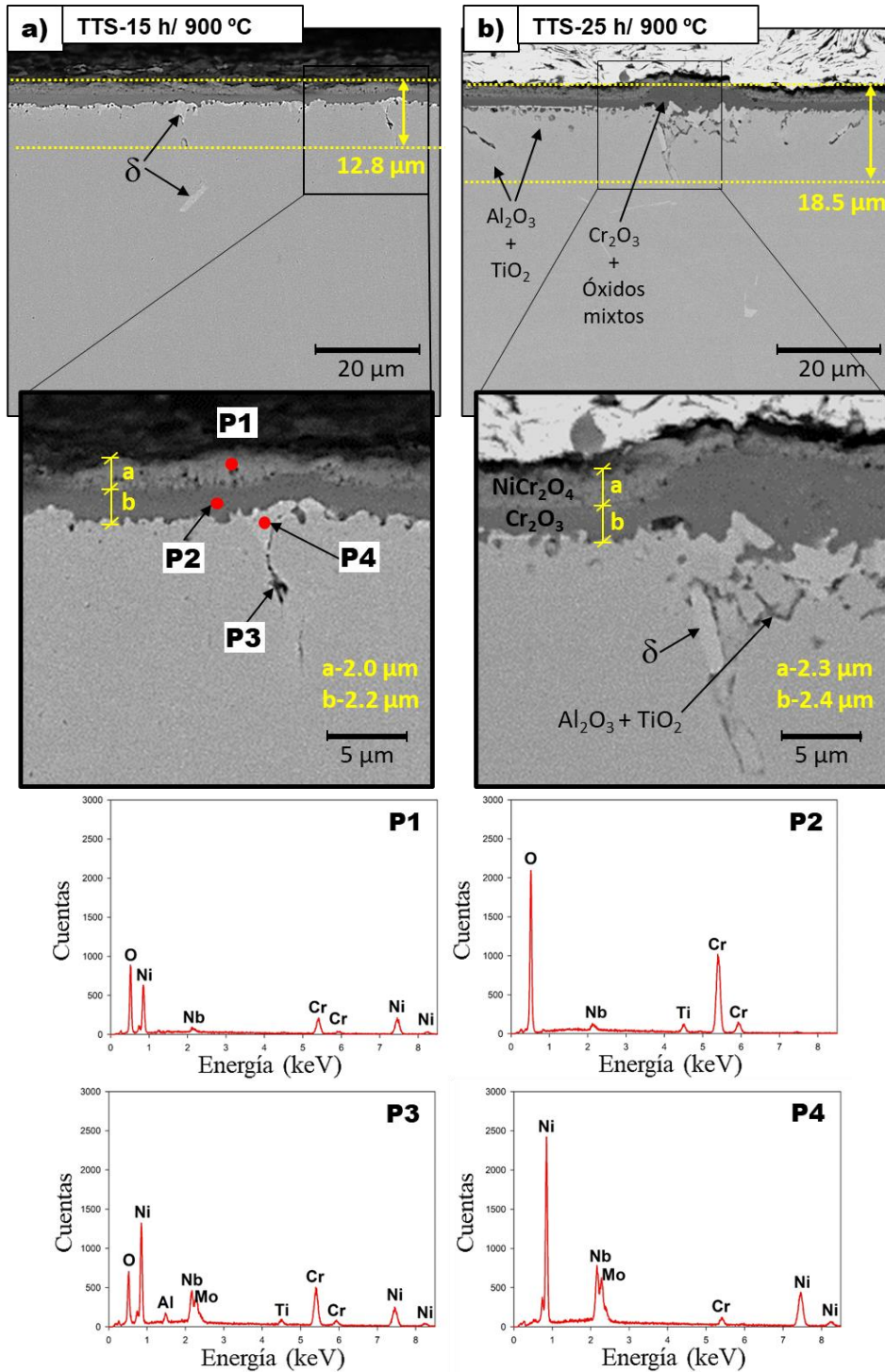


Figura 4.24. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) 25 h.

Para identificar la distribución de los elementos en las muestras corroídas a 900 °C por 25 h del material recibido y con tratamiento térmico, se realizaron los mapeos elementales de las Figuras 4.25 a-b tomados mediante MEB-EDX. La Figura 4.25 a, muestra el mapeo elemental

en la zona de análisis de la muestra corroída para el material recibido; se observa que los principales componentes de los óxidos formados sobre la superficie corresponden a los elementos Cr, Ni y Nb. La corrosión interna contiene al elemento Al y se acompaña de precipitados ricos en elementos como el S y Mo con morfología globular. En la muestra con tratamiento térmico el mapeo elemental de la Figura 4.25 b, indica que la composición de las capas de óxido contiene los elementos Cr, Ni y Nb al igual que en MA. La corrosión interna contiene elementos de Al y Ti. En esta condición no se encontraron precipitados relacionados a sulfuros. Es importante mencionar que los óxidos de niobio en las capas se formaron preferencialmente sobre la capa-**a**; en MA formaron una fina capa mientras que en TTS no forma una capa como tal. Además, el niobio en ambas condiciones se encontró formando precipitados delta δ -Ni₃Nb que se ubicaron preferencialmente en zonas cercanas con la formación de óxidos intergranulares; en MA los precipitados fueron finos menores a 3 μ m a una distancia de aproximadamente 15 μ m debajo de la superficie de la matriz, mientras que en TTS precipitados más gruesos de aproximadamente de 5 μ m.

En resumen, los análisis realizados mediante DRX, los análisis superficiales y de sección transversal MEB-EDX a las muestras del material recibido y con tratamiento térmico corroídas a 900 °C; se puede resumir que existen tres fenómenos principales que son:

- 1- La formación de un producto de degradación que contiene dos capas en ambos casos; para MA la capa-**a** (óxidos mixtos) pero principalmente relacionada a NiO con incrustaciones de óxido rico en niobio que sugiere la formación posible de CrNbO₄ y, la capa-**b** que se relaciona principalmente con la formación del óxido cromia Cr₂O₃, esta última cuenta con una zona intermedia que se asocia con la formación de la fase NiCr₂O₄. Por otra parte, para TTS la capa-**a** asociada al óxido NiO + el espinel NiCr₂O₄, con zonas sobre la superficie que contienen óxidos ricos en los elementos Nb y la capa-**b** a la cromia Cr₂O₃ con presencia del elemento Ti. En ninguna de las condiciones se forma una capa totalmente protectora a 25 h, ya que en ambos casos el Cr₂O₃ contiene pequeñas adiciones de otros elementos, lo que puede fragilizar la capa que se forma.

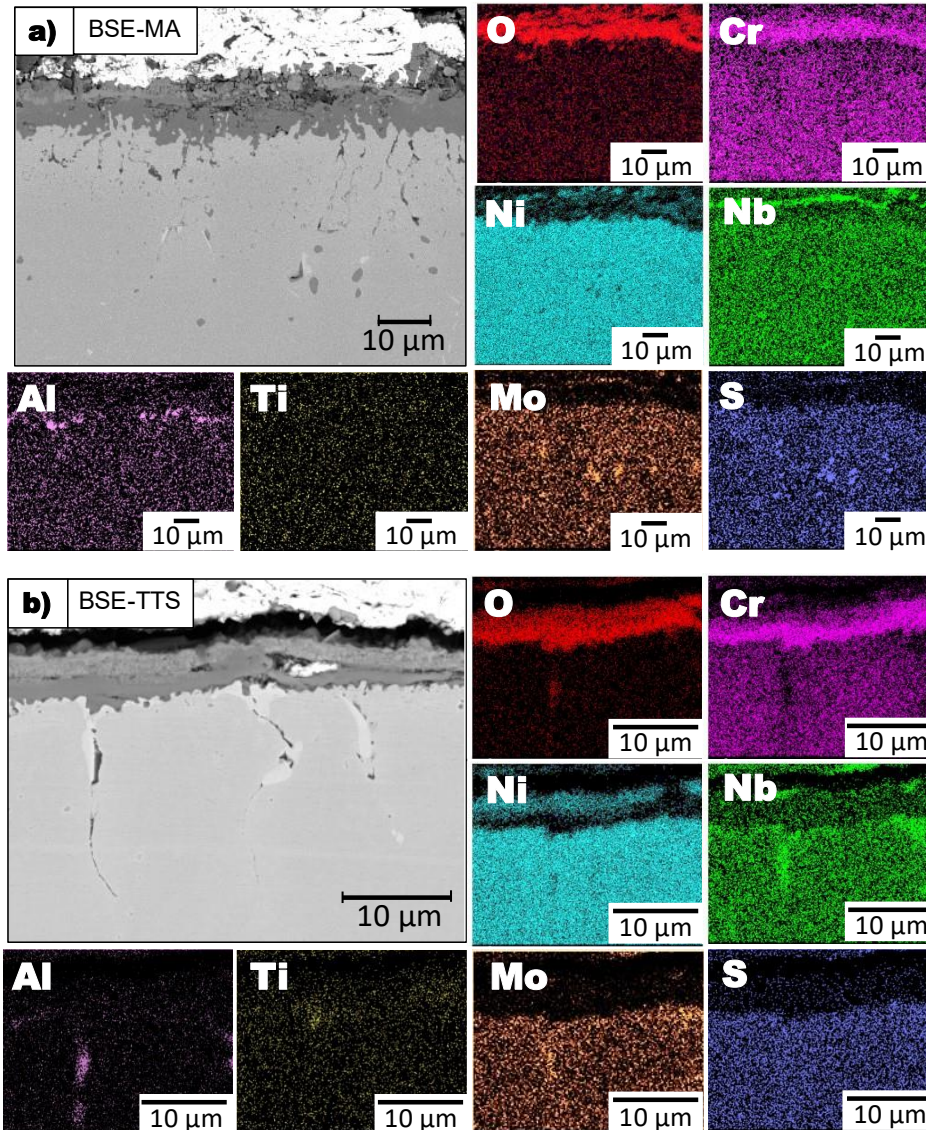


Figura 4.25. Mapeos elementales de las secciones transversales corroídas a 900°C por 25h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

- 2- Precipitación de la fase delta δ -Ni₃Nb ubicadas preferencialmente en las zonas con corrosión intergranular; para MA con menor tamaño, de morfología globular y finas agujas en zonas más alejadas de la superficie de la matriz de la aleación, respecto a las de TTS que se encontraron en contacto con la capa-b de los óxidos superficiales y presentaron un mayor tamaño con morfología irregular.
- 3- Formación de precipitados relacionados a sulfuros de molibdeno que se forman a partir de la fusión de Na₂SO₄ y sus respectivos productos que pueden difundir a través de zonas preferenciales como las fronteras o los límites de grano tanto de los óxidos como de la aleación hacia dentro de la matriz.

4.2.1.4 Análisis de las muestras corroídas a 1000 °C

Por último, la caracterización superficial y transversal de las muestras de Inconel 625® en condición de MA y TTS expuestas a corrosión a 1000 °C por 15 y 25 h se presentan en esta sección.

A) Análisis morfológico superficial a 1000 °C

Como se mencionó en las Figuras 4.12 y 4.13 del análisis superficial, para la temperatura de 1000 °C en ambas condiciones de la aleación MA y TTS, se favorece el desprendimiento de una gran parte del producto de corrosión superficial; a pesar de este desprendimiento, la matriz de la aleación no quedó completamente expuesta.

En las Figuras 4.26 a-d, se presentan las micrografías de electrones retro-dispersados en MEB tomadas de la superficie de las muestras de la aleación en condición de material recibido que fueron expuestas a corrosión a 1000 °C por 15 y 25 h. A 15 h (Figuras 4.26 a-c), se observa que las morfologías de cristales de diferentes formas (cúbicas, rectangulares y esféricas); y también morfologías de varillas. Se aprecian 3 zonas de interés (Figura 4.26 a): en primer lugar, la zona A o zona superficial, en esta se pueden observar al depósito *CMAS* anclado, también agrietamiento y que la mayor parte de la zona está formada por cristales (indicados con el punto P1) de óxidos ricos en los elementos Ni y Cr de tamaños mayores a $\pm 4\mu\text{m}$. Seguido, la zona B o zona intermedia de desprendimiento (indicada con el punto P2) es una zona rica en óxidos que contienen los elementos Ni y Cr, esta zona (Figura 4.26 b) está formada por cristales menores a $2\mu\text{m}$, varillas de longitud mayor a $2\mu\text{m}$ relacionados al espinel NiCr_2O_4 y por cristales esféricos ricos en elementos de Nb, Mo y Ca (P4). Por último, la zona C o zona más próxima a la aleación (indicada con el punto P3), el análisis elemental indica que contiene principalmente al elemento Cr y se conforma en su mayoría por cristales (Figura 4.26 c) relacionados a la fase Cr_2O_3 menores a $1\mu\text{m}$ y por varillas que indican el crecimiento de óxidos que sugieren la fase NiCr_2O_4 con grosor mucho menor a $1\mu\text{m}$. Al comparar los EDX de los puntos P1, P2 y P3, de las zonas A, B y C respectivamente, se observa que conforme se incrementa el desprendimiento las señales del elemento níquel Ni disminuyen mientras que las del elemento cromo Cr se incrementan; indicando distintas zonas de formación preferencial de las fases de los productos de corrosión.

En la imagen de la Figura 4.26 d, se muestra la micrografía de la superficie obtenida a 25 h. Se aprecian partículas del depósito *CMAS* ancladas, las morfologías de los óxidos formados corresponden también a cristales rectangulares cubriendo la mayor parte de la superficie, seguido de varillas y por último cristales esféricos principalmente formados en lo que semejan los límites de grano. Se aprecia agrietamiento, que deja zonas que favorecen la difusión de oxígeno y especies corrosivas hacia la matriz de la aleación. El cambio en el tamaño de los cristales se explica debido a que NiCr_2O_4 crece a expensas de los óxidos $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{NiO}$. Es importante mencionar que, las fases asociadas se encontraron durante el análisis de DRX (Figura 4.11 a).

De la misma manera, en las micrografías de las Figuras 4.27 a-d, se presentan los análisis superficiales para la condición de TTS de la aleación expuesta a 1000°C por 15 y 25h. Las imágenes de las Figuras 4.27 a-c para 15 h, muestran que la superficie está formada completamente por cristales. Los análisis elementales por medio de EDX en modo puntual (Figura 4.27 a), sugieren que la superficie está cubierta principalmente por óxidos ricos de los elementos Ni y Cr (indicado como punto P1 en la micrografía) y también de óxidos que forman zonas que contienen los elementos Nb, Ni y Cr (indicadas con el punto P2); en la Figura 4.27 b, se muestran las morfologías de los cristales con tamaño mayor a $2\ \mu\text{m}$ para ambas composiciones. Al analizar las zonas de desprendimiento (Figura 4.27 c), se encontró que está cubierta por cristales con tamaños menores a $1\ \mu\text{m}$ que contienen principalmente al elemento cromo Cr (indicado con el punto P3) el cual se asocia con la formación de la fase Cr_2O_3 ; aunque también se encontraron cristales de óxidos de tamaño similar a los de la superficie, pero con forma compacta que contienen solamente el elemento Ni (indicado con el punto P4) y que se relaciona con la formación de NiO. Estas dos fases son las que dan lugar a la formación del espinel NiCr_2O_4 , tal como fue encontrado mediante DRX (Figura 4.11 b).

La micrografía del análisis a 25 h de la Figura 4.27 d, muestra que la morfología de los cristales es semejante a la encontrada a 15 h; aunque, también se encontraron zonas con crecimiento de óxidos con forma de agujas además de cristales de forma globular que se asocian a óxidos ricos en los elementos Mo, Nb y Ca.

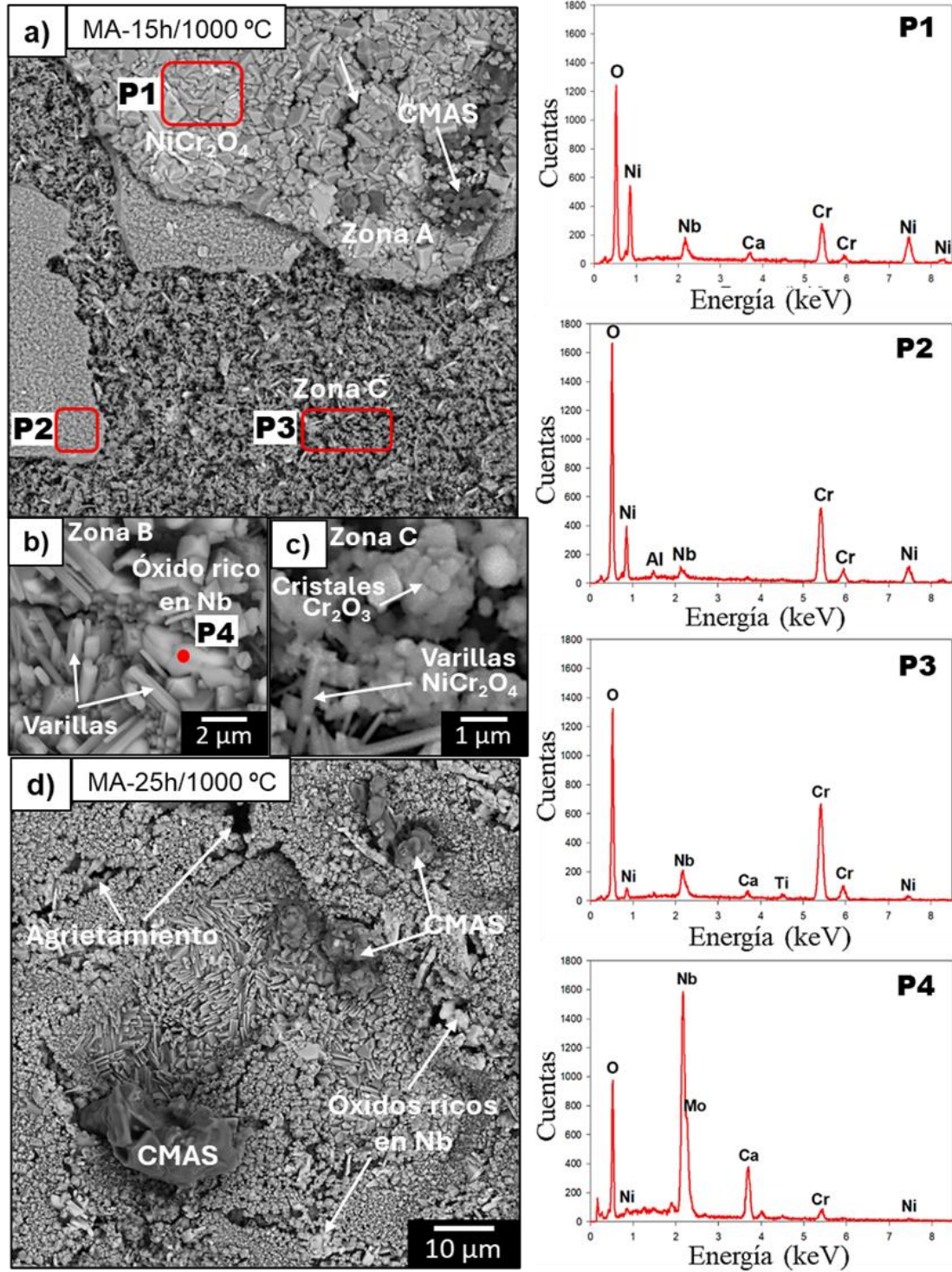


Figura 4.26. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 1000°C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

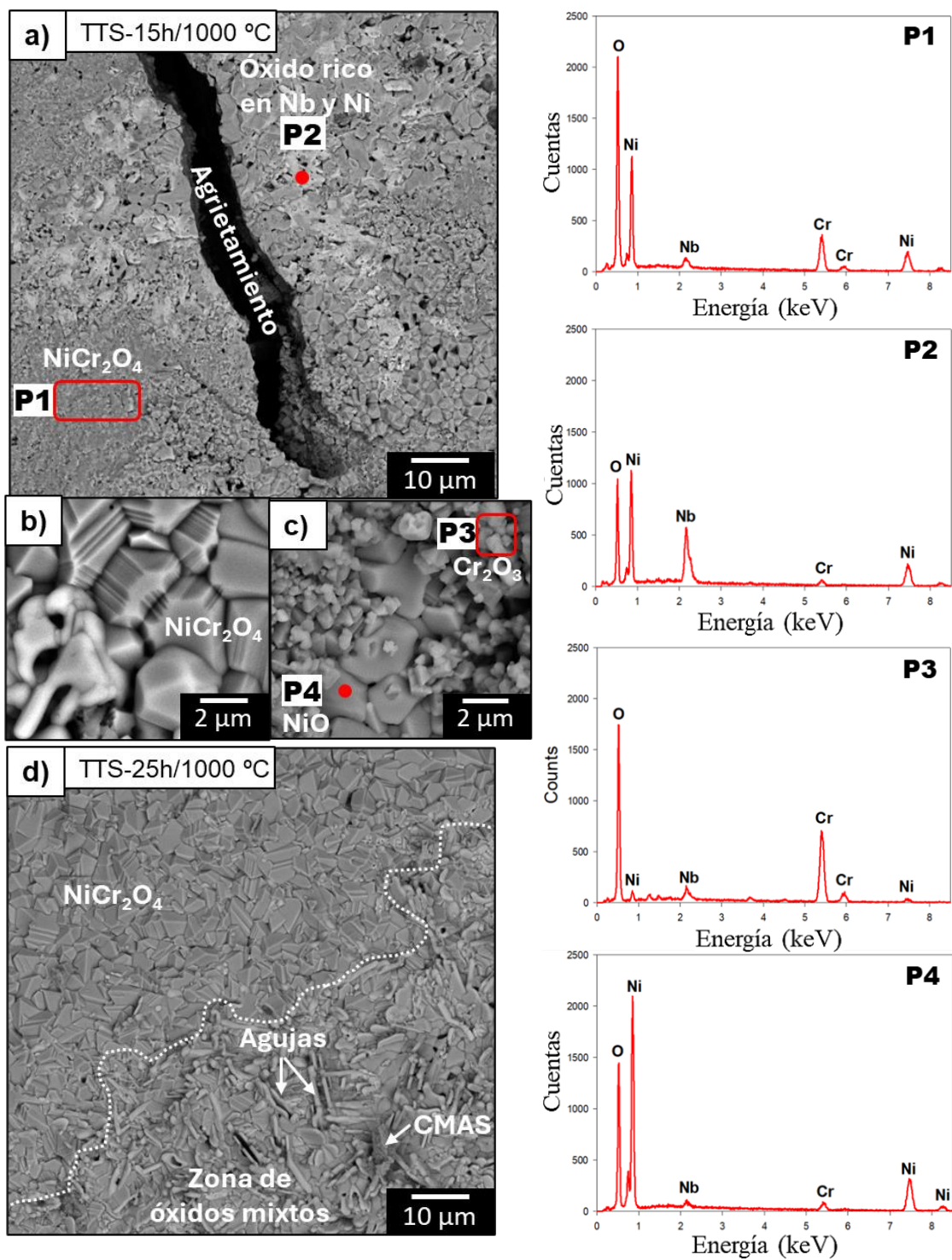


Figura 4.27. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625@ con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 1000 °C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

Para finalizar, los resultados obtenidos de los EDX puntuales y de área a 15 h se refuerzan con los mapeos elementales realizados para las muestras expuestas a 25 h. Las Figuras 4.28 a-b, muestran las imágenes de electrones retro-dispersados para ambas condiciones de la aleación (MA y TTS) expuesta a 1000 °C por 25 h con sus respectivos mapeos elementales.

En ambas condiciones, se observan las superficies cubiertas completamente por óxidos. Para el material recibido de la Figura 4.28 a, se observa que la superficie está cubierta principalmente por óxidos relacionados al espinel NiCr_2O_4 con adición del elemento Nb, en las áreas con desprendimiento asociados a Cr_2O_3 y en lo que semejan los límites de grano óxidos ricos en los elementos Nb, Mo, Ca y S. A diferencia de MA, para la condición de tratamiento térmico de la Figura 4.28 b, se aprecia que la mayor parte de la superficie se encuentra cubierta por óxido principalmente rico en el elemento Ni (relacionado a NiO) con adición del elemento Cr (relacionado a Cr_2O_3) posiblemente aún sin reaccionar para formar el espinel. También, en las zonas con crecimiento de agujas y cristales ricos esféricos se muestra que son zonas con óxidos ricos en los elementos Mo, Nb Ca y S como consecuencia de la interacción de la aleación con el CMAS a 1000 °C.

Ambas condiciones de la aleación expuesta a 1000 °C presentaron un desprendimiento parcial pero más catastrófico en comparación con las muestras expuestas a 800 y 900 °C.

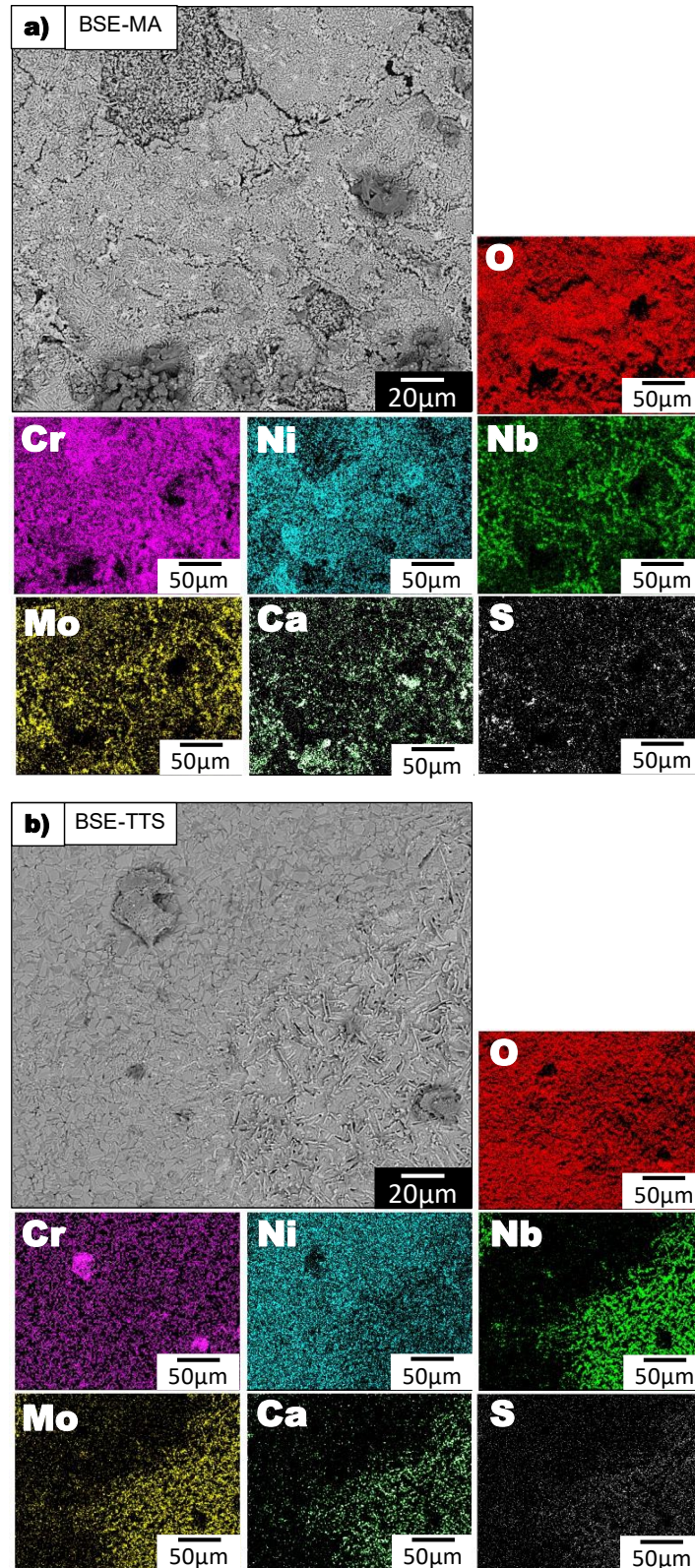


Figura 4.28. Mapeos elementales de las superficies corroídas a 1000°C por 25h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

B) Análisis de sección transversal a 1000 °C

En la Tabla 4.4, se presentan los datos comparativos del daño por corrosión total de las muestras expuestas a 1000 °C por 25 h para la condición de material recibido y con tratamiento térmico. Los valores obtenidos para las capas-**a** y **b**, así como el de corrosión interna son mayores para la condición de material recibido, siendo estos 4.2 μm , 20.7 μm y 14 μm respectivamente más que para la condición de tratamiento térmico. Es de gran importancia mencionar que los datos de corrosión interna pueden brindar información importante al momento de comparar las condiciones, debido a que este daño difícilmente puede pasar desapercibido en los análisis de sección transversal aun cuando puede presentar desprendimiento. Por el contrario, la corrosión superficial fácilmente puede presentar desprendimiento al momento de la preparación de muestras, lo que dificulta su posterior medición de espesor.

Tabla 4.4. Datos comparativos del daño por corrosión a 1000 °C/25 h.

1000 °C/25 horas	Material recibido	Tratamiento térmico
Capa- a (μm)	8.3	4.1
Capa- b (μm)	29.7	9
Corrosión Interna (μm)	60	46
Daño total por corrosión (μm)	98	59.1

Las Figuras 4.29 a-b, muestran las micrografías tomadas mediante MEB-BSE de las secciones transversales de las muestras del material recibido corroídas a 1000 °C por 15 y 25 h. Para la muestra analizada a 15 h de la Figura 4.29 a, se aprecia una sola capa de óxidos, la capa presenta huecos que pueden deberse al desprendimiento o a la rápida formación de la capa al estar expuesta a *CMAS* a 1000 °C. El espesor de la capa-**a** fue de 30.3 μm y la corrosión interna (**b**) alcanzó una profundidad de aproximadamente 52.1 μm . El análisis de área indicó que la capa-**a** (indicada con el punto P1 en la micrografía), sobre la superficie de la matriz de la aleación contiene óxidos mixtos de los elementos Cr, Ni, Ti y Nb. Mientras que en las zonas indicadas con el punto P2 más cercanas a la matriz (2 μm) se componen principalmente de óxidos que contienen el elemento Cr. La corrosión interna (indicada con el punto P3) contiene óxidos de los elementos Al y Ti que se forman preferencialmente en los límites de grano de la

matriz. Al incrementar el tiempo de exposición a 25 h (Figura 4.29 b), se observa una capa compuesta por óxidos mixtos. La zona de la capa-**a** contiene principalmente óxidos que contiene al elemento Ni seguido de los elementos Cr y Nb (indicado con el punto P4), también de un área rica en óxidos que contienen los elementos Cr y Nb (indicado con el punto P5). La capa-**b**, se asocia al óxido Cr_2O_3 + óxidos mixtos ricos en los elementos Nb y Ni; estas zonas son propensas al desprendimiento de óxidos. Las fases que se asocian son los óxidos NiO, NiCr_2O_4 , CrNbO_4 y Cr_2O_3 como las encontradas mediante DRX (Figura 4.11 a) y de lo encontrado en los análisis superficiales (Figura 4.26). Los productos de corrosión interna sugieren la formación de los óxidos Al_2O_3 y TiO_2 ; además se encontraron precipitados (indicados con el punto P6) relacionados a compuestos de sulfuros de molibdeno. Con el incremento del tiempo de exposición, también se incrementan los espesores de capa y la profundidad de la corrosión interna, debido a que estos fenómenos son procesos termodinámicamente activados.

Las micrográficas obtenidas mediante el detector de electrones retro-dispersados obtenidos de los análisis de MEB-EDX de las muestras con tratamiento térmico se muestran en las Figuras 4.30 a-b, corroídas a 1000 °C por 15 y 25 h. Cuando la aleación se corroe por 15 h, mediante los análisis superficiales (Figura 4.27) se encontró que la superficie contenía óxidos ricos en los elementos Ni y Cr y se presentaron agrietamientos en la capa superior; sin embargo, en el análisis transversal se dificultó encontrar zonas ricas en el elemento Ni y por la forma irregular de la superficie de la Figura 4.30 a, se sugiere que la capa presentó desprendimiento durante el trabajo mecánico realizado en la preparación para el análisis de sección transversal de la muestra. La capa-**a** (indicada con el punto P1 en la micrografía) que quedó adherida a la aleación tiene un espesor de 10.3 μm y contiene principalmente óxido rico en el elemento Cr, este se relaciona a Cr_2O_3 . La corrosión interna (indicada con el punto P2) a 15 h puede alcanzar una profundidad aproximada de 50.3 μm , contiene óxidos ricos en el elemento Al relacionado a la fase Al_2O_3 . Al igual que en MA, se encontraron precipitados (indicados con el punto P3) que contienen los elementos S y Mo, relacionados a sulfuros de molibdeno. En la muestra corroída a 25 h de la Figura 4.30 b, se observan dos capas de óxidos formadas sobre la superficie de la aleación, por las tonalidades y los análisis puntuales, la capa-**a** superior (indicada con el punto P4) contiene óxido rico en el elemento Ni relacionada a NiO. La capa-**b** (indicada con el punto P5) contiene óxido rico en cromo y se asocia a Cr_2O_3 como el encontrado a 15 h. y los óxidos formados por corrosión interna, se relacionan como en los casos anteriores, al óxido alúmina

Al₂O₃ y al óxido de titanio TiO₂. Se observa que los valores del daño por corrosión para las capas y para la corrosión interna incrementan con el tiempo de exposición respecto a 15 h.

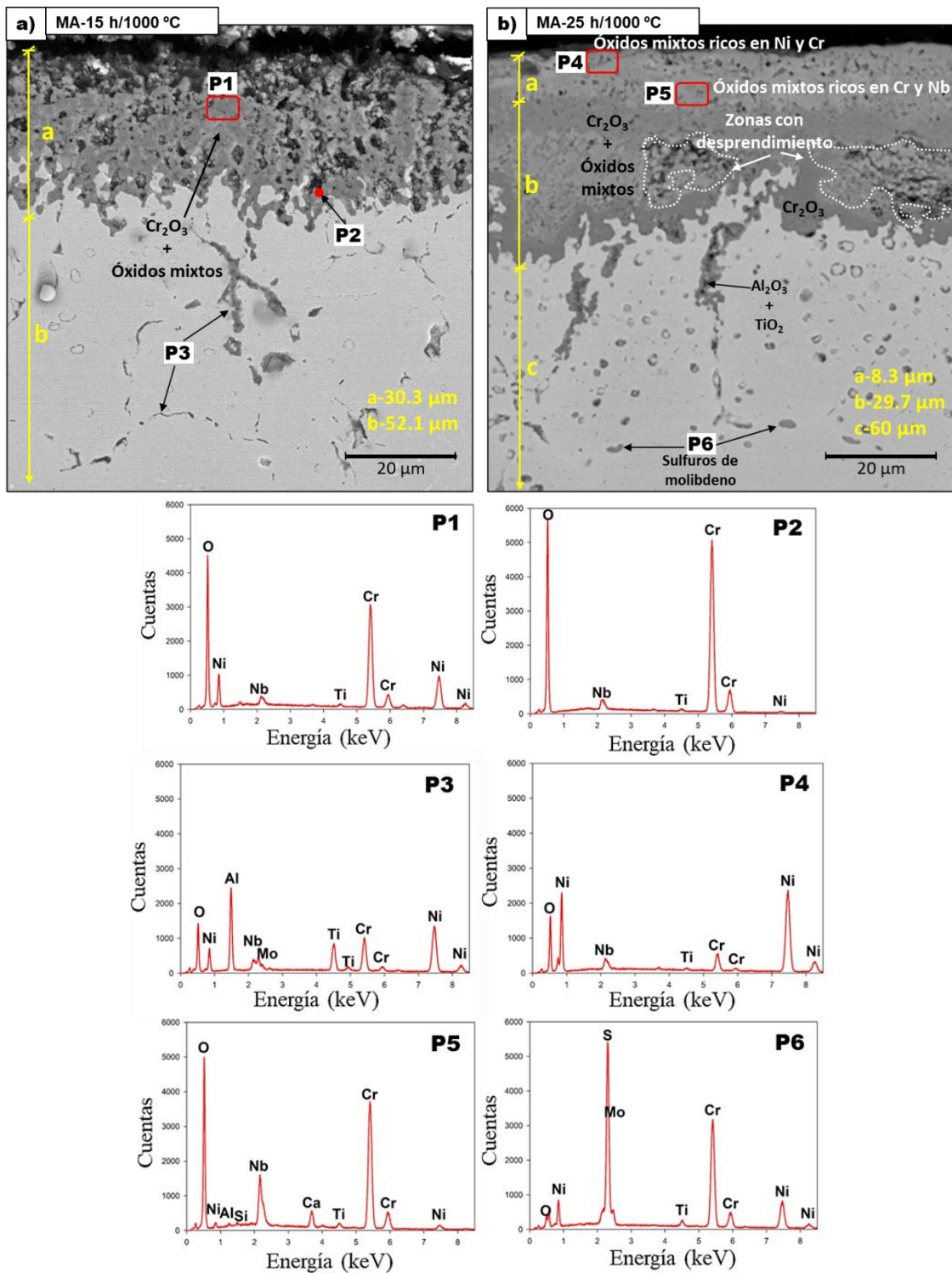


Figura 4.29. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 1000°C. a) 15 h. b) 25 h.

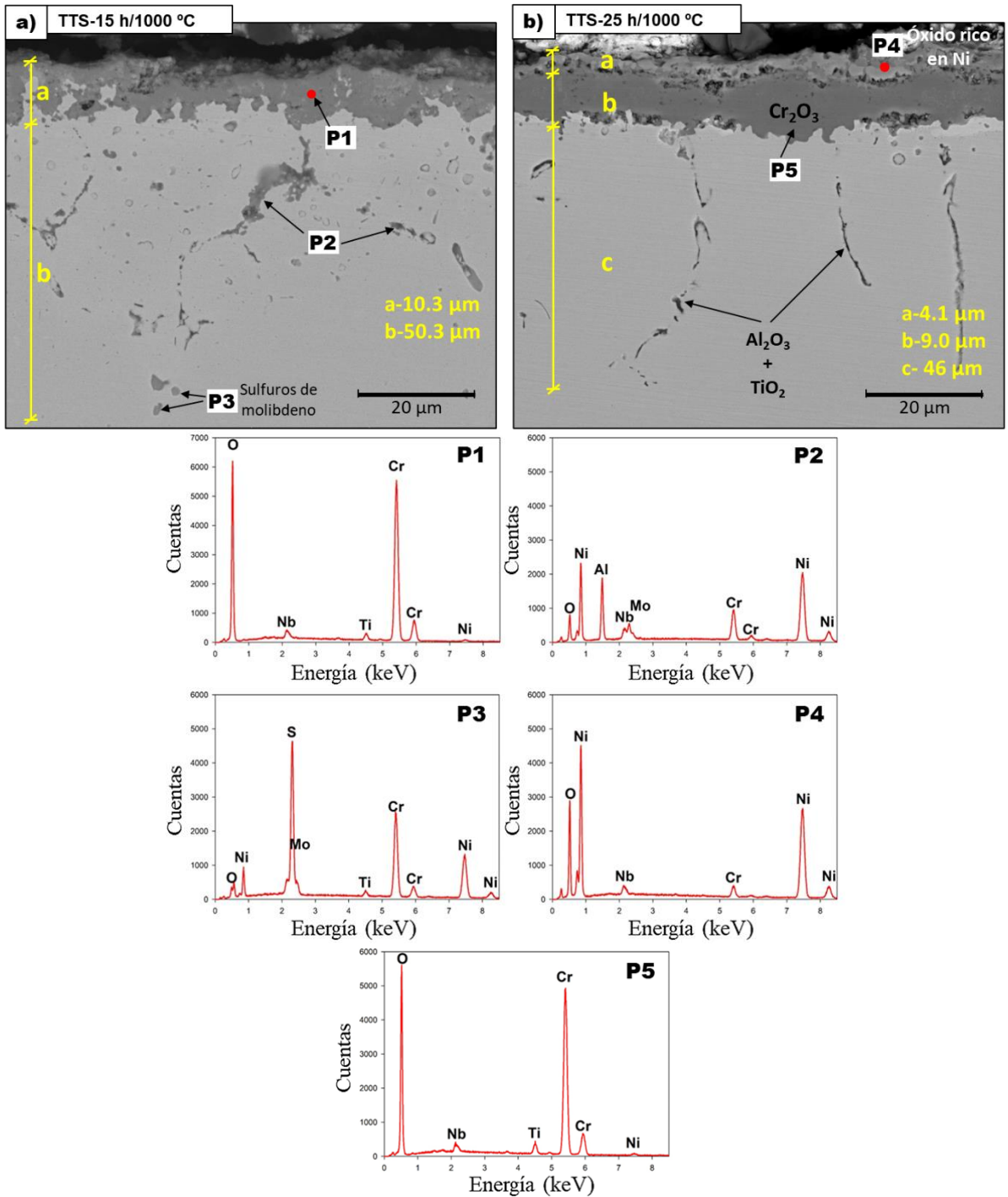


Figura 4.30. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 1000°C. a) 15 h. b) 25 h.

Para un análisis más completo de la distribución de los elementos en las capas de óxidos formadas en las muestras corroídas a 1000 °C por 25 h del material recibido y con tratamiento térmico, se realizaron los mapeos elementales tomados mediante MEB EDX de las Figuras 4.31 a-b. Para el material recibido (Figura 4.31 a) se observa una capa formada por óxidos mixtos

ricos en los elementos Ni, Cr y Nb; Los óxidos ricos en níquel (NiO) se forman principalmente en la superficie y, en áreas cercanas formando posiblemente espinel NiCr_2O_4 , debido a la presencia de óxidos ricos en el elemento Cr que se distribuyen en toda la capa de óxido. Seguido de esta capa principalmente de NiO, se alojan zonas de óxidos ricos en el elemento Nb sin formar una capa como tal. La zona próxima contiene los elementos Cr y Ni que sugiere el espinel NiCr_2O_4 . Aunque el óxido de cromo tiende a formarse en la sección transversal de la capa, se observa el crecimiento preferencial de una capa densa (aprox. 8 μm) y corrosión interna de Cr_2O_3 que está en contacto directo con la matriz de la aleación; a expensas de este crecimiento se forma una zona de agotamiento de cromo de aproximadamente 20 μm en la matriz de la aleación. acompañada de la corrosión interna de óxido de cromo, también se observa el crecimiento de óxido rico en el elemento Ti y por último a mayor profundidad óxido rico en el elemento Al. Se detectaron precipitados ricos en los elementos S y Mo al igual que en los análisis puntuales, se asocian a sulfuros de molibdeno y que tienden a crecer a una profundidad mayor que los óxidos intergranulares en todas las condiciones estudiadas en la presente investigación.

El mapeo elemental para la condición con tratamiento térmico de la aleación de la Figura 4.31 b, muestra que se forman dos capas densas y más uniformes que en el material recibido. La capa-**a** contiene el elemento Ni con adición de el elemento Cr que se relaciona a $\text{NiO} + \text{NiCr}_2\text{O}_4$. La capa-**b** de aproximadamente 11 μm , contiene óxido de cromo relacionado a Cr_2O_3 . Los óxidos asociados difractaron mediante DRX (Figura 4.11 b) y se relacionan a lo encontrado en los análisis superficiales para estas condiciones (Figura 4.27). Adicionalmente se encontraron óxidos ricos en los elementos Nb, Mo y S debajo de la capa rica en óxido NiO. La corrosión interna al igual que en MA se asocia a la formación de los óxidos Al_2O_3 y a TiO_2 ; aunque estos no se encontraron durante el análisis de rayos-X. Se ha demostrado que estos compuestos se forman con preferencia sobre otros óxidos como corrosión/oxidación intergranular para este tipo de aleaciones [1, 10]. En la zona analizada no se detectaron precipitados relacionados a sulfuros, sin embargo, los análisis a 15 h muestran que sí es posible la formación de estos compuestos. El elemento Nb se encontró formando la fase delta en zonas cercanas o en contacto con los óxidos en la matriz de la aleación.

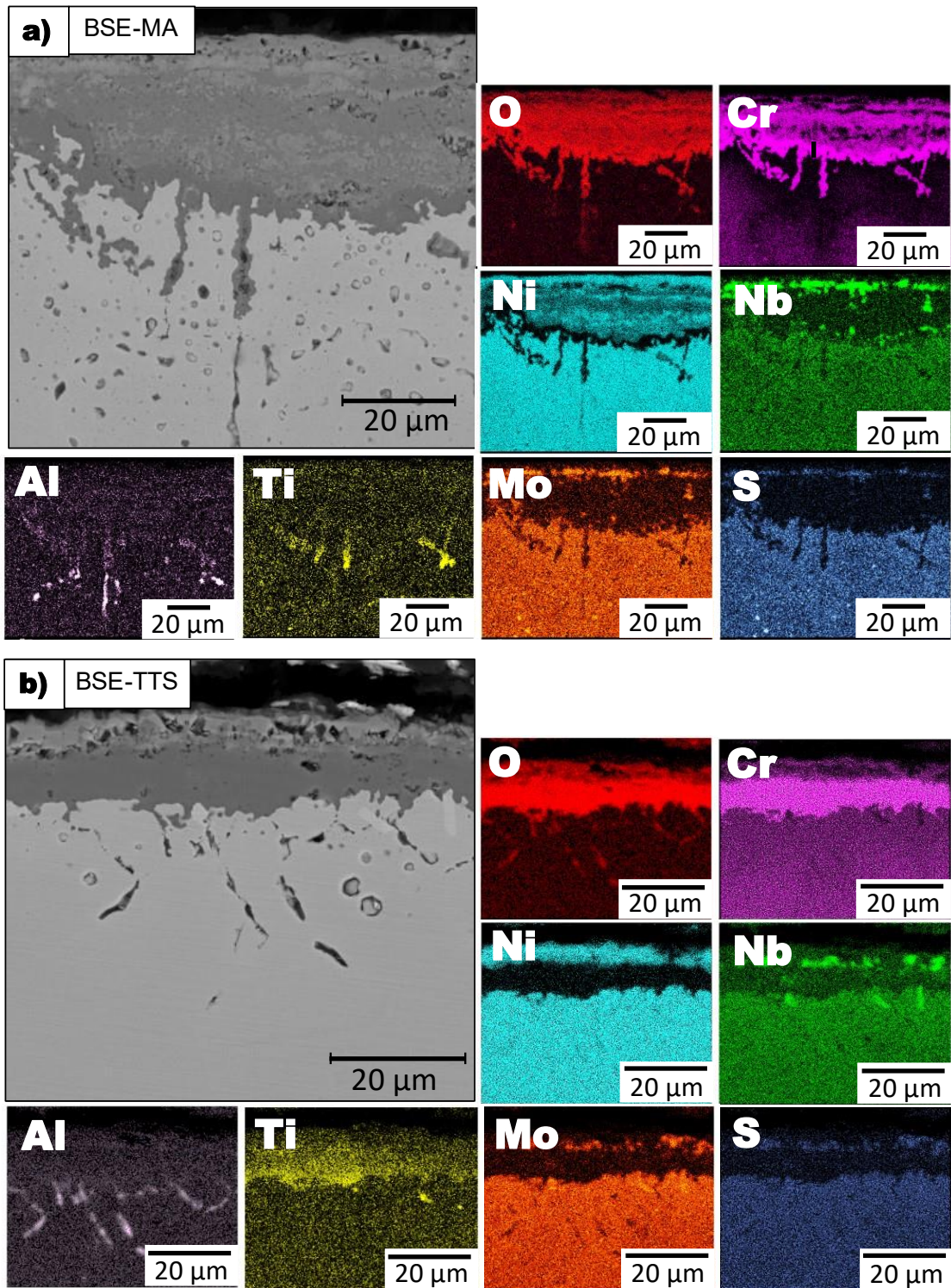


Figura 4.31. Mapeos elementales de las secciones transversales corroídas a 1000°C por 25h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

4.2.2 Resumen

La aleación de Inconel 625® en condición de material recibido y con tratamiento térmico presentó un crecimiento superficial de óxidos superficiales con tendencia de tipo parabólico. El comportamiento fue similar en ambas condiciones a 800 °C mientras que a 900 y 1000 °C fue mayor para MA en comparación con TTS. De igual manera, el daño total por corrosión (capas superficiales y corrosión interna), fue similar a 800 °C mientras que a 900 y 1000 °C fue mayor para el material recibido respecto al de tratamiento térmico.

A excepción de 800 °C que los cristales tienen un tamaño similar, los cristales que cubren la mayor parte de las superficies corroídas a 900 y 1000 °C parecen ser más grandes en la condición de tratamiento térmico respecto a los del material recibido. Por ejemplo, a 1000 °C para MA fueron más pequeños o menores a 2 μm respecto a los de la condición de TTS que fueron mayores a 2 μm. Esto se explica que mientras en MA el crecimiento de cristales de la fase del espinel NiCr_2O_4 crece a expensas de la reacción entre $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, en TTS corresponde principalmente a NiO y Cr_2O_3 sin reaccionar, lo que explica la diferencia de los tamaños y caso similar a 900 °C. En ambas condiciones se generaron desprendimientos y agrietamientos en las superficies; estas fallas pueden ser favorecidas por las distintas morfologías. De igual manera, las diversas composiciones generan diferencias en los coeficientes de expansión térmica, causando esfuerzos residuales sobre la superficie que favorecen la formación de grietas y en consecuencia el desprendimiento de los productos de corrosión.

Se forman capas de óxidos mixtos y se asocian a tres principales fases de óxidos debido a la corrosión, la capa externa en contacto directo con el *CMAS* relacionada a NiO , una capa interna en contacto con la matriz asociada a Cr_2O_3 y una zona intermedia relacionada a NiCr_2O_4 . También se encontraron óxidos ricos en Nb, Mo, Ca y S que estaban incrustados principalmente en la capa rica del elemento níquel o debajo de esta en todas las temperaturas. A 800 y 1000 °C se encontró también en la zona cercana a la matriz de la aleación; a 800 °C puede ser por el fino espesor de la capa, mientras que a 1000°C se asocia a la difusión de especies corrosivas hacia dentro de las capas de óxidos y de difusión hacia fuera de los elementos metálicos (Nb, Mo).

CAPÍTULO 5

Discusión

En este capítulo se discuten de los principales hallazgos de la presente investigación, con la finalidad de comprender el fenómeno de corrosión a alta temperatura por depósitos *CMAS* + Na_2SO_4 que sigue la aleación en condición de material recibido y con tratamiento térmico de solubilizado cuando es expuesta a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C por tiempos de 5, 10, 15, 20 y 25 horas.

5.1 Corrosión superficial

Las superficies de la aleación Inconel 625® en condiciones de material recibido y con tratamiento térmico, expuestas a corrosión a alta temperatura por *CMAS*+ Na_2SO_4 , mostraron el crecimiento de capas de óxidos mixtos. Las fases que sugieren los análisis del material recibido se asocian principalmente a Cr_2O_3 a 800 °C, adicionalmente las fases NiCr_2O_4 y CrNbO_4 a 900 y 1000 °C. Para la condición de tratamiento térmico al que igual que en MA Cr_2O_3 a 800 °C, mientras que, a 900 y 1000 °C la cromia Cr_2O_3 acompañada solamente del espinel NiCr_2O_4 , como se mostró en los análisis realizados mediante DRX de las Figuras 4.7 y 4.8. En estos casos, las reacciones están dadas por las Reacciones 1-4, que se presentan a continuación:



El crecimiento de la cromia Cr_2O_3 ha sido muy estudiado, presentando una tendencia de comportamiento parabólico que es gobernado por la difusión de cromo Cr^{+3} hacia afuera y de oxígeno O^{-2} hacia dentro de la capa de óxido una vez formada, dando como resultado la formación de este compuesto (Reacción 1). Las energías libres de Gibbs (ΔG) para la formación de Cr_2O_3 y NiO para cada temperatura se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Energías libres de Gibbs (ΔG) para la formación de Cr_2O_3 y NiO .

Fase/Temperatura	800 °C	900 °C	1000 °C
$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	-560 kJmol^{-1}	-520 kJmol^{-1}	-510 kJmol^{-1}
ΔG_{NiO}	-300 kJmol^{-1}	-250 kJmol^{-1}	-255 kJmol^{-1}

En todas las temperaturas se favorece el crecimiento de cromia respecto al óxido de níquel, ya que el $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3} < \Delta G_{\text{NiO}}$. Además, el porcentaje en peso de Cr en la aleación favorecen su crecimiento sobre los demás óxidos que se forman al mismo tiempo [1,12-13]. Sin embargo, al formarse una capa de óxido rica principalmente en el elemento Ni, se supone un crecimiento de NiO (Reacción 2) externo paralelo al de Cr_2O_3 (capa interna) durante las primeras 25 h de corrosión a 800 °C como se mostró en los mapeos elementales de la Figura 4.19 y los respectivos EDX. A 900 y 1000 °C a partir de estos óxidos básicos ($\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) se forma el espinel NiCr_2O_4 (óxido que crece entre la interfaz de NiO y Cr_2O_3) de la Reacción 3, como se muestra en los mapeos elementales de las Figuras 4.25 y 4.31 de ambas temperaturas respectivamente. También, se encontró evidencia de la difusión del elemento Nb hacia afuera de la capa de óxido, como lo revelan los análisis superficiales y de sección transversal en todas las temperaturas; los óxidos formados ricos en los elementos Nb y Mo, generalmente se formaron en los límites de grano como en la Figura 4.28.

Se ha propuesto la difusión de los elementos Cr, Ni y Nb hacia la superficie, sin embargo, es importante mencionar que a 900 y 1000 °C la difusión de los elementos Ni y Nb parece ser mayor para la condición de material recibido respecto a la de tratamiento térmico. Dado que, la difusión metálica es un proceso termodinámicamente activado, se produce en zonas preferenciales como los defectos de estructura a través las vacantes de cationes y del movimiento electrónico. La nucleación y crecimiento de los óxidos se facilita en las zonas de mayor energía como los defectos superficiales y volumétricos, por ejemplo: los límites de grano, huecos, agrietamientos o en zonas de desprendimientos y combinados [14]. Aunque en ambas condiciones se presentaron este tipo de defectos, una explicación sencilla del porqué el daño por corrosión fue mayor en el material recibido se debe a que la capa de Cr_2O_3 formada en el material con tratamiento térmico parece ser más densa en comparación con la capa formada en el material recibido. Al ser una capa densa y por las características de óxido protector contribuye a una mejor resistencia a la corrosión, dando como resultado menores espesores en las capas de óxidos

y menor zona de agotamiento de los elementos en la zona de la matriz en contacto con la capa de óxidos.

5.2 Efecto del *CMAS* + Na₂SO₄

Los experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento experimental que se expuso en el Capítulo 3. Krämer y col. [12], no encontraron evidencia de fusión, penetración o incluso adhesión de la composición *CMAS* en su estudio realizado a 1230 °C. Otros estudios reportaron que a 1230 °C se logra una fusión parcial, mientras que la fusión total se produce a 1240 °C o temperaturas superiores. Por el contrario, el punto de fusión de la sal Na₂SO₄ es de 884 °C [13,15]. En las Figuras 5.1 a-c, se muestran las imágenes de las muestras antes y después de ser expuestas a corrosión isotérmica. Antes de ser expuestas en la Figura 5.1 a, se observa que la capa de *CMAS* + Na₂SO₄ sobre las muestras de la aleación tienen una coloración completamente blanca. Cuando se exponen a 800 °C (Figura 5.1 b), algunas zonas localizadas de la capa de recubrimiento *CMAS* muestra una coloración amarilla. Y a 1000 °C (Figura 5.1 c) muestra completamente un color amarillento. El cambio de coloración se asocia a la liberación de SO₃ que se obtiene de la siguiente reacción.



A simple vista y mediante microscopía óptica, no se encontraron zonas con apariencia vítrea sobre las superficies expuestas a corrosión en ninguna temperatura ni condición de la aleación, lo que indica que no hubo fusión del *CMAS*. Por lo tanto, para las temperaturas de trabajo utilizadas en esta investigación y de acuerdo con los resultados obtenidos se descarta la fusión de los polvos *CMAS*.

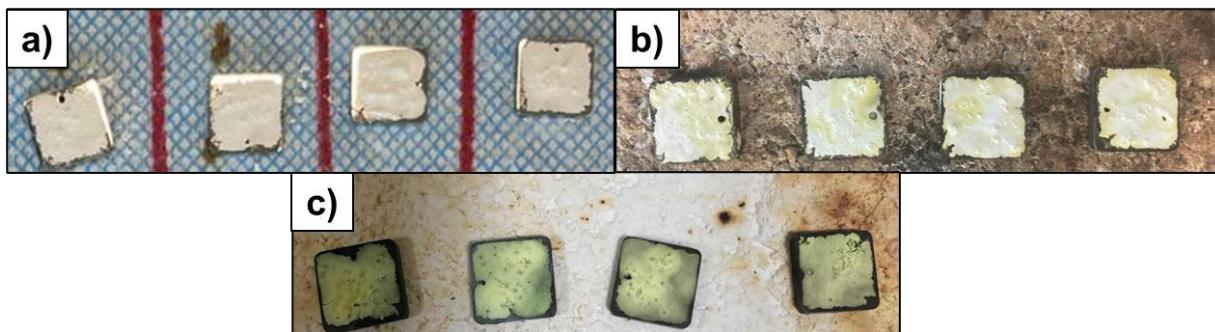


Figura 5.1. Muestras con *CMAS* + Na₂SO₄ sobre las superficies. a) Muestras antes de la corrosión. b) 800 °C y c) 1000 °C.

Como se describió en el capítulo experimental, las muestras corroídas fueron limpiadas utilizando aire comprimido con la finalidad de remover los restos de la capa del recubrimiento para su posterior análisis de MEB-EDX. En las superficies externas de las capas de óxidos se encontraron aglomerados de incrustaciones del depósito *CMAS* que quedaron ancladas debido al crecimiento de los óxidos a su alrededor, como se mostró en los análisis superficiales de las Figuras 4.12 y 4.13. Las morfologías son similares independientemente de la temperatura como se muestra en las Figuras 5.2 a-b.

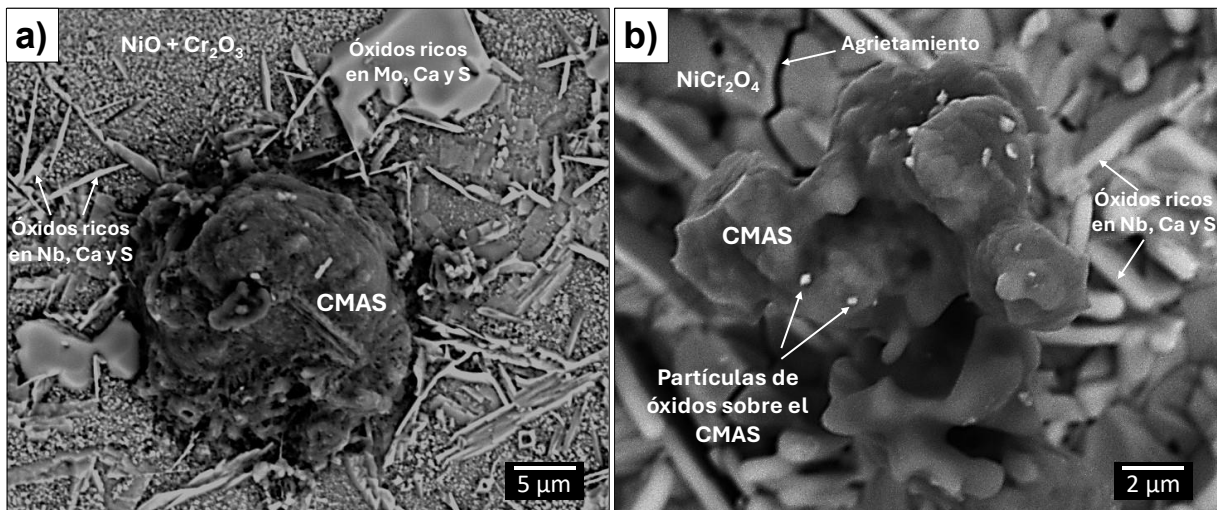


Figura 5.2. Incrustación de *CMAS* sobre la superficie. a) 800 °C y b) 1000 °C.

Pineda y col. [1], encontraron que, para la aleación Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva sin tratamiento térmico, expuesta a oxidación isotérmica a 900 y 1000 °C por 25 h, solo se formó una capa de óxido de Cr_2O_3 y nódulos superficiales de NiCr_2O_4 , las capas presentaron defectos de porosidad y agrietamiento. En el presente estudio como se mencionó en la sección anterior, las capas de óxidos están conformadas por óxidos mixtos que se asociaron a las fases de Cr_2O_3 , NiO , NiCr_2O_4 para ambas condiciones de la aleación y con variación de acuerdo con la temperatura; adicionalmente para MA se encontró la fase CrNbO_4 .

Sin embargo, a todas las temperaturas en ambas condiciones se formaron óxidos ricos en los elementos Mo, S y Na, este último elemento no tendió a presentar señales fuertes en los análisis por EDX en modo puntual o mapeos elementales. Por lo tanto, el análisis a detalle de las Figuras 5.3, muestran una zona considerada crítica debido a la corrosión. En ausencia de $\text{CMAS} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ la aleación no presentó la formación de óxidos con los elementos Nb o Mo

[1]; por lo tanto, se supone que la interacción con el $CMAS + Na_2SO_4$ favorezca la formación de este tipo de óxidos durante las primeras horas de exposición a corrosión a alta temperatura.

El mapeo elemental de la Figura 5.3 a, muestra el análisis de las zonas de interés marcadas con línea punteada para la condición de material recibido; estas zonas se encuentran totalmente oxidadas y contienen principalmente los elementos Mo, Na y S. En la condición de tratamiento térmico se muestra que las zonas ricas en óxido de molibdeno con morfología de agujas (como las encontradas en los análisis superficiales), al contrario de MA no contienen los elementos Na y S.

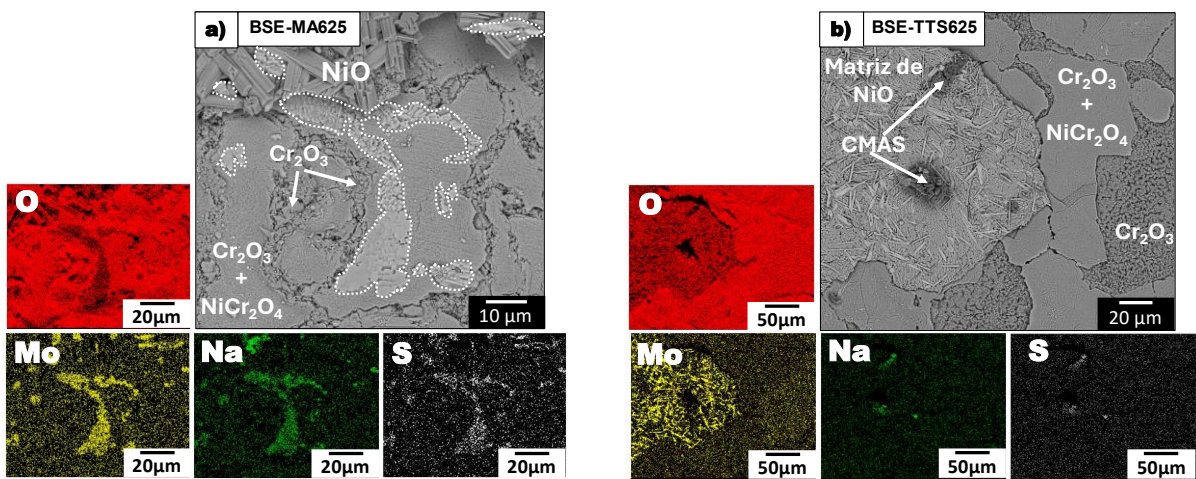
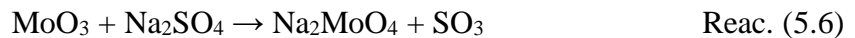


Figura 5.3 Zonas críticas debido a la corrosión de muestras expuestas a 900 °C por 15 h. a) Material recibido y b) Tratamiento térmico.

Es posible que se forme la fase MoO_3 transitoria, que a su vez al reaccionar con la sal puede formar molibdato de sodio, liberando SO_3 como se muestra en la siguiente reacción.



El problema de la formación de esta fase es su bajo punto de fusión ($T_{Na_2MoO_4} = 687 \text{ }^\circ\text{C}$), que está por debajo de las temperaturas de trabajo de esta investigación. Además, con la formación de Na_2MoO_4 se acelera el consumo de Na_2O , dejando liberado el SO_3 dando como resultado una masa ácida fundida. Resultados similares fueron obtenidos por estudios anteriores realizados a 700 °C sin presencia adicional del gas SO_3 para aleaciones con alto contenido de molibdeno. En aleaciones sin depósito de Na_2SO_4 , pero ricas en Mo se formaron incrustaciones de óxidos ricos del elemento Mo [16-20].

Las fases ricas en los elementos Nb y Mo a 800 °C se encontraron en zonas localizadas favorecidas por los límites de grano, distribuidas en todo el espesor de la capa de óxidos (aprox. 3 µm) en ambas condiciones (Figura 4.17). A 900 °C se encontraron formando una fina capa que además contenía los elementos Na y S entre la interfaz del NiO y NiCr₂O₄ + Cr₂O₃ en el material recibido.; mientras que, en tratamiento térmico solo se formaron en algunas zonas ubicadas en la misma interfaz que en MA, pero estas no contenían los elementos Na o S, estos resultados se mostraron en los mapeos de sección transversal de la Figura 4.25. A 1000 °C (Figura 4.31), el comportamiento del material recibido es similar al de 900 °C; adicionalmente, se formaron incrustaciones en zonas cercanas a la matriz de la aleación. Por otra parte, en tratamiento térmico formaron incrustaciones en zonas debajo de NiO que a diferencia de 900 °C en estas se detectó con más facilidad la presencia de azufre.

La fusión de Na₂MoO₄ para las temperaturas de estudio puede humedecer las zonas cercanas y propiciar a través de los límites de los cristales la rápida difusión de Ni hacia el exterior o de oxígeno hacia el interior. Esto explica la ubicación preferencial de los óxidos ricos en Nb y Mo debajo de la capa de NiO. Así mismo, el molibdato de sodio puede actuar como fundente básico y disolver Cr₂O₃ a tiempos mayores de exposición o con presiones mayores de SO₃, dando lugar a un nuevo tipo de fundente y propiciar un proceso distinto de corrosión. El mecanismo sugerido se asocia al tipo de corrosión a alta temperatura (HTHC) de tipo I, que se conoce como corrosión a alta temperatura inducida por la aleación. Esta corrosión se da en aleaciones con alto contenido de molibdeno como la estudiada en esta investigación que tiene según el análisis de EDX de la Tabla 3.2, un porcentaje en peso de %wt = 11.18 [18, 20].

Se sugiere que el *CMAS* juega un papel importante al acelerar durante las primeras horas el crecimiento de óxidos mixtos ricos en los elementos Cr, Ni, Nb, Mo que interactúan principalmente con la sal Na₂SO₄ y con CaO del *CMAS*. Sin embargo, la interacción con el CaO no está del todo clara al momento de interactuar con el Nb o Mo según los resultados de los análisis superficiales. Aunque, es conveniente mencionar que no se dió mayor atención en su interacción debido a que no se encontró evidencia de la infiltración o reacción de Ca hacia dentro de la capa de corrosión o de la aleación.

La variedad de morfologías de los óxidos formados en las superficies genera una mayor densidad de fronteras que facilitan el transporte de especies metálicas hacia la superficie y de especies corrosivas hacia el interior de la aleación [14]. Además, las distintas composiciones dan como resultado variedad de fases de óxidos, generando diferencias por los coeficientes de expansión térmica que propician el agrietamiento y desprendimiento de los óxidos sobre las superficies.

5.3 Corrosión interna

Los datos del daño por corrosión interna que se presentaron en los análisis de las secciones transversales para todas las temperaturas y tiempo de exposición fueron mayores para la condición de material recibido en comparación a la de material con tratamiento térmico. Las fases principales productos del fenómeno de degradación fueron los óxidos TiO_2 , Al_2O_3 y Cr_2O_3 . Los dos primeros son los óxidos que comúnmente se forman en aleaciones base níquel; por el contrario, la corrosión interna de Cr no es común y se explica por la coalescencia continua de vacancias generadas debido al crecimiento de Cr_2O_3 u otros óxidos superficiales [21, 22].

La formación de sulfuros en la matriz de la aleación en las zonas cercanas a la corrosión interna por óxidos se explica por la difusión hacia dentro del metal del SO_3 reaccionando con el molibdeno de la aleación. Estos compuestos presentaron morfología globular con tamaños aproximados de 2 a 3 μm .

5.4 Precipitación de la fase delta δ -Ni₃(Nb, Mo)

Cuando la aleación es expuesta a 900 y 1000 °C en condiciones de oxidación en aire quieto, esta fase tiende a formar una fina capa entre la interfaz de la aleación y la capa de óxido, a su vez a 900 °C también precipitan agujas que crecen preferencialmente en las zonas de los límites de grano a través de la matriz de la aleación [1]. Sin embargo, cuando se expuso al depósito $CMAS+Na_2SO_4$, se detectaron precipitados finos en forma de agujas y pequeños glóbulos (aprox. 3 μm) para manufactura aditiva a 800 y 900 °C. En tratamiento térmico no fueron detectados a 800 °C; a 900 °C presentaron una morfología irregular de aproximadamente 5 μm . A 1000 °C no se encontraron en ningunas de las condiciones. En ninguna de las condiciones se detectó la formación de una capa fina o similar cercana a la interfaz en contacto con los productos de corrosión.

La ausencia de la fase delta $\delta\text{-Ni}_3(\text{Nb}, \text{Mo})$ en las zonas cercanas a la interfaz de la aleación en contacto con la capa de los productos de corrosión se asocia a la formación de los óxidos ricos en elementos que la forman, como son el Nb y Mo. El crecimiento y difusión constante, de estos elementos se favorece en los límites de grano (lugares preferenciales de nucleación y crecimiento de la delta) y disminuye la precipitación de delta en la matriz de la aleación principalmente en las zonas cercanas o en contacto con la capa de los productos de corrosión. Es importante mencionar que, a 1000 °C, esta fase tiende a disolverse en la matriz de la aleación [23, 24]

CAPÍTULO 6

Conclusiones

6.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos del comportamiento a la corrosión *CMAS* + Na_2SO_4 de la aleación base níquel Inconel 625® fabricada por manufactura aditiva en condición de material recibido y con tratamiento, expuesta a 800, 900 y 1000 °C por 5, 10, 15, 20 y 25 h se concluye lo siguiente:

1. Con el tratamiento térmico de solubilizado a 1100 °C aplicado a la aleación fabricada por manufactura aditiva se obtuvo una microestructura similar a la de la aleación obtenida mediante métodos tradicionales.
2. De los análisis mediante DRX y MEB-EDX se encontró que las principales fases formadas debido a la corrosión fueron NiO y Cr_2O_3 a 800 °C en ambas condiciones; a 900 °C fueron NiO, Cr_2O_3 y NiCr_2O_4 para las dos condiciones de la aleación, adicionalmente para el material recibido se detectó CrNbO_4 . Estas fases fueron las mismas que se encontraron a 1000 °C. Adicionalmente, se detectaron fases ricas que contenían los elementos molibdeno, azufre y sodio.
3. La influencia de Na_2SO_4 sobre las superficies de la aleación expuestas a las temperaturas de trabajo de 800, 900 y 1000 °C, propicia la formación del fundente básico Na_2MoO_4 (dejando el compuesto SO_3 liberado y dar como resultado un fundente masa ácida) de bajo punto de fusión respecto a las temperaturas de trabajo. El molibdenato de sodio puede humedecer las zonas cercanas y favorecer a su vez la difusión del elemento Ni hacia la superficie facilitando la consecutiva formación de NiO como óxido externo y a su vez propiciar la formación del espinel NiCr_2O_4 .
4. La interacción con los polvos *CMAS* propiciaron durante las primeras horas la formación de óxidos mixtos que contenían los elementos Cr, Ni, Nb y Mo. Los resultados mostraron que solo el óxido CaO tuvo interacción directa posiblemente con el elemento Nb, sin embargo, la reacción no está del todo clara.

5. Por las características observadas y los análisis realizados se concluye que la corrosión por el depósito $CMAS + Na_2SO_4$ de la aleación Inconel 625® al ser expuesta a 800, 900 y 1000 °C por tiempo máximo de 25 h, propicia la corrosión a alta temperatura (*HTHC*) de tipo I. este tipo de corrosión es inducida por la aleación que depende del contenido del molibdeno.

6.2.Trabajo a futuro

1. Se recomienda realizar pruebas de corrosión solamente por CaO para comprender la interacción que presenta con el Nb y Mo, o descartar que se asocie a la fusión de Na_2SO_4 .
2. Realizar pruebas de corrosión en ambientes que contengan $Na_2SO_4+SO_3$ y comparar los resultados con la presente investigación.
3. Trabajar simultáneamente una aleación rica en Nb para comparar si el comportamiento es similar o diferente al encontrado en Inconel 625®.
4. Además, se sugiere trabajar en ambientes con vapor de agua y evaluar la posible volatilización de cromia.

Bibliografía

Capítulo 1

- [1] Wood, G. C. (1970). High-temperature oxidation of alloys. *Oxidation of Metals*, 2(1), 11-57.
doi.org/10.1007/BF00603581
- [2] Asteman, H., Hartnagel, W., & Jakobi, D. (2013). The influence of Al content on the high temperature oxidation properties of state-of-the-art cast Ni-base alloys. *Oxidation of metals*, 80(1), 3-12.
doi.org/10.1007/s11085-013-9381-3
- [3] Saber, D., Emam, I. S., & Abdel-Karim, R. (2017). High temperature cyclic oxidation of Ni based superalloys at different temperatures in air. *Journal of Alloys and Compounds*, 719, 133-141.
doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.130
- [4] Pineda-Arriaga, K. Y., Ramírez-Ramírez, J. H., Pérez-González, F. A., Alvarado-Orozco, J. M., Colás, R., & Garza-Montes-de-Oca, N. F. (2022). Characterization of the High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 625® Fabricated by Additive Manufacturing and Conventional Methods. *Oxidation of Metals*, 98(5), 489-510.
doi.org/10.1007/s11085-022-10136-0
- [5] Pineda-Arriaga, K. Y., Ramírez-Ramírez, J. H., Pérez-González, F. A., Alvarado-Orozco, J. M., Colás, R., & Garza-Montes-de-Oca, N. F. (2024). Oxidation in Water Vapor of Inconel 625 Fabricated by Additive Manufacturing. *High Temperature Corrosion of Materials*, 101(1), 1-11.
doi.org/10.1007/s11085-023-10205-y
- [6] Krämer, S., Yang, J., Levi, C. G., & Johnson, C. A. (2006). Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3167-3175.
doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x
- [7] Chiang, K. T., Meier, G. H., & Perkins, R. A. (1984). The effects of deposits of CaO, CaSO₄, and MgO on the oxidation of several Cr₂O₃-forming and Al₂O₃-forming alloys. *Journal of materials for energy systems*, 6, 71-86.
doi.org/10.1007/BF02833417
- [8] Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., Ahlatci, H., & Karaoglanli, A. C. (2021). Investigation of calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) resistance and hot corrosion behavior of YSZ and La₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings (TBCs) produced with CGDS method. *Surface and Coatings Technology*, 411, 126969.
doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126969

[9] Kalsi, S. B. S., Sidhu, T. S., & Singh, H. (2014). Chlorine based hot corrosion study of cold sprayed NiCrAlY coating. *Surface engineering*, 30(6), 422-431.
doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000233

[10] Gheno, T., & Gleeson, B. (2015). On the hot corrosion of nickel at 700 C. *Oxidation of Metals*, 84, 567-584.
doi.org/10.1007/s11085-015-9588-6

[11] Lillerud, K. P., & Kofstad, P. (1984). Sulfate-induced hot corrosion of nickel. *Oxidation of Metals*, 21, 233-270.
doi.org/10.1007/BF00656835

[12] Meier, G. H. (2022). Invited review paper in commemoration of over 50 years of oxidation of metals: current aspects of deposit-induced corrosion. *Oxidation of Metals*, 98(1), 1-41.
doi.org/10.1007/s11085-020-10015-6

Capítulo 2

[1] Ian Gibson, I. G. (2015). Additive manufacturing technologies 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing.
eprints.ukh.ac.id/id/eprint/183/1/2015_Book_AdditiveManufacturingTechnolog.pdf

[2] Frazier, W. E. (2014). Metal additive manufacturing: a review. *Journal of Materials Engineering and performance*, 23, 1917-1928.
doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031606

[3] Spears, T. G., & Gold, S. A. (2016). In-process sensing in selective laser melting (SLM) additive manufacturing. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 5(1), 16-40.
doi.org/10.1186/s40192-016-0045-4

[4] Sander, G., Tan, J., Balan, P., Gharbi, O., Feenstra, D. R., Singer, L., ... & Birbilis, N. (2018). Corrosion of additively manufactured alloys: a review. *Corrosion*, 74(12), 1318-1350.
doi.org/10.5006/2926

[5] Satyanarayana, D. V. V., & Eswara Prasad, N. (2017). Nickel-based superalloys. *Aerospace Materials and Material Technologies: Volume 1: Aerospace Materials*, 199-228.
doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3_9

[6] Singh, J. B. (2022). Alloy 625: microstructure, properties and performance. Springer Nature.

[7] Lindwall, G., Campbell, C. E., Lass, E. A., Zhang, F., Stoudt, M. R., Allen, A. J., & Levine, L. E. (2019). Simulation of TTT curves for additively manufactured Inconel 625. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50, 457-467.
doi.org/10.1007/s11661-018-4959-7

[8] Anam, M. A. (2018). Microstructure and mechanical properties of selective laser melted superalloy inconel 625.
doi.org/10.18297/etd/3029

- [9] Zhang, Y., Hu, X., & Jiang, Y. (2020). Study on the microstructure and fatigue behavior of a laser-welded Ni-based alloy manufactured by selective laser melting method. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(5), 2957-2968.
doi.org/10.1007/s11665-020-04844-4
- [10] Brenne, F., Taube, A., Pröbstle, M., Neumeier, S., Schwarze, D., Schaper, M., & Niendorf, T. (2016). Microstructural design of Ni-base alloys for high-temperature applications: impact of heat treatment on microstructure and mechanical properties after selective laser melting. *Progress in Additive Manufacturing*, 1, 141-151.
doi.org/10.1007/s40964-016-0013-8
- [11] Chen, L., Sun, Y., Li, L., & Ren, X. (2020). Microstructural evolution and mechanical properties of selective laser melted a nickel-based superalloy after post treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 792, 139649.
doi.org/10.1016/j.msea.2020.139649
- [12] Marchese, G., Lorusso, M., Parizia, S., Bassini, E., Lee, J. W., Calignano, F., ... & Biamino, S. (2018). Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*, 729, 64-75.
doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.044
- [13] P. Kofstad, *High temperature oxidation of metals*, EE.UU., Jonh Wiley & Sons, Inc., 1966.
- [14] E. McCafferty, *Introduction and corrosion science*, Springer, USA, 2010.
- [15] Hasegawa, M. (2014). Ellingham diagram. In *Treatise on Process Metallurgy* (pp. 507-516). Elsevier.
doi.org/10.1016/B978-0-08-096986-2.00032-1
- [16] M. G. Fontana, *Corrosión Engineering*, Mc. Graw Gill, tercera edición, 1986.
- [17] N. Birks, J. H. Meier, F. S. Pettit, *High Temperature oxidation of metals*, Cambridge, segunda edición 2006.
- [18] N. Eliaz, G. Shemesh, R. M. Latanision, *Hot corrosion in gas turbine components*, El Servier, *Engineering Failure Analysis* 9 (2002) 31-43, USA.
doi.org/10.1016/S1350-6307(00)00035-2
- [19] F. S. Pettit and G. H. Meier, *Oxidation and hot corrosion of superalloys*, Metallurgical and Materials Engineering Department, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261.
tms.org/superalloys/10.7449/1984/Superalloys_1984_651_687.pdf
- [20] Prashar, G., & Vasudev, H. (2020). Hot corrosion behavior of super alloys. *Materials Today: Proceedings*, 26, 1131-1135.
doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.226
- [21] Lutz, B. S., Alvarado-Orozco, J. M., Garcia-Fresnillo, L., & Meier, G. H. (2017). Na₂SO₄-deposit-induced corrosion of Mo-containing alloys. *Oxidation of Metals*, 88, 599-620.
doi.org/10.1007/s11085-017-9746-0

Capítulo 3

[1] Pineda-Arriaga, K. Y., Ramírez-Ramírez, J. H., Pérez-González, F. A., Alvarado-Orozco, J. M., Colás, R., & Garza-Montes-de-Oca, N. F. (2022). Characterization of the High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 625® Fabricated by Additive Manufacturing and Conventional Methods. *Oxidation of Metals*, 98(5), 489-510.

doi.org/10.1007/s11085-022-10136-0

[2] www.specialmetals.com/documents/technical-bulletins/inonel/inonel-alloy-625.pdf

[3] Krämer, S., Yang, J., Levi, C. G., & Johnson, C. A. (2006). Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3167-3175.

doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x

[4] Drexler, J. M., Ortiz, A. L., & Pature, N. P. (2012). Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–silicate (CMAS) glass. *Acta Materialia*, 60(15), 5437-5447.

doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.053

[5] Stokes, J. L., Harder, B. J., Wiesner, V. L., & Wolfe, D. E. (2019). High-Temperature thermochemical interactions of molten silicates with Yb₂Si₂O₇ and Y₂Si₂O₇ environmental barrier coating materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(15), 5059-5067.

doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.05

Capítulo 4 y 5

[1] Pineda-Arriaga, K. Y., Ramírez-Ramírez, J. H., Pérez-González, F. A., Alvarado-Orozco, J. M., Colás, R., & Garza-Montes-de-Oca, N. F. (2022). Characterization of the High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 625® Fabricated by Additive Manufacturing and Conventional Methods. *Oxidation of Metals*, 98(5), 489-510.

doi.org/10.1007/s11085-022-10136-0

[2] Song, H., McGaughy, T., Sadek, A., & Zhang, W. (2019). Effect of structural support on microstructure of nickel base superalloy fabricated by laser-powder bed fusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 26, 30-40.

doi.org/10.1016/j.addma.2018.12.017

[3] Nie, P., Ojo, O. A., & Li, Z. (2014). Numerical modeling of microstructure evolution during laser additive manufacturing of a nickel-based superalloy. *Acta Materialia*, 77, 85-95.

doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.039

[4] Haines, M. P., Rielli, V. V., Primig, S., & Haghdadi, N. (2022). Powder bed fusion additive manufacturing of Ni-based superalloys: a review of the main microstructural constituents and characterization techniques. *Journal of Materials Science*, 57(30), 14135-14187.

doi.org/10.1007/s10853-022-07501-4

- [5] Marchese, G., Parizia, S., Rashidi, M., Saboori, A., Manfredi, D., Ugues, D., ... & Biamino, S. (2020). The role of texturing and microstructure evolution on the tensile behavior of heat-treated Inconel 625 produced via laser powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*, 769, 138500.
doi.org/10.1016/j.msea.2019.138500
- [6] Wu, B., Liang, J., Zhou, Y., Yang, Y., Li, J., & Sun, X. (2022). Effect of heat treatment on the microstructure and tensile properties of a new superalloy designed for additive manufacturing. *Materials Science and Engineering: A*, 856, 144023.
doi.org/10.1016/j.msea.2022.144023
- [7] ASTM International. ASTM B443-19: Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy and Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy Plate, Sheet, and Strip. 2019.
www.astm.org/b0443-19.html
- [8] Lindwall, G., Campbell, C. E., Lass, E. A., Zhang, F., Stoudt, M. R., Allen, A. J., & Levine, L. E. (2019). Simulation of TTT curves for additively manufactured Inconel 625. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50, 457-467.
doi.org/10.1007/s11661-018-4959-7
- [9] Dubiel, B., Gola, K., Staroń, S., Pasiowiec, H., Indyka, P., Gajewska, M., ... & Kaç, S. (2023). Effect of high temperature annealing on the microstructure evolution and hardness behavior of the Inconel 625 superalloy additively manufactured by laser powder bed fusion. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 23(4), 249.
doi.org/10.1007/s43452-023-00787-4
- [10] Pérez-González, F. A., Garza-Montes-de Oca, N. F., & Colás, R. (2014). High temperature oxidation of the Haynes 282© nickel-based superalloy. *Oxidation of metals*, 82, 145-161.
doi.org/10.1007/s11085-014-9483-6
- [11] Krämer, S., Yang, J., Levi, C. G., & Johnson, C. A. (2006). Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3167-3175.
doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x
- [12] Chiang, K. T., Meier, G. H., & Perkins, R. A. (1984). The effects of deposits of CaO, CaSO₄, and MgO on the oxidation of several Cr₂O₃-forming and Al₂O₃-forming alloys. *Journal of materials for energy systems*, 6, 71-86.
doi.org/10.1007/BF02833417
- [13] Kamal, S., Jayaganthan, R., & Prakash, S. (2010). High temperature cyclic oxidation and hot corrosion behaviours of superalloys at 900 C. *Bulletin of Materials Science*, 33, 299-306.
doi.org/10.1007/s12034-010-0046-4
- [14] P. Kofstad, High temperature oxidation of metals, EE.UU., Jonh Wiley & Sons, Inc., 1966. Pág. 88.

- [15] Luthra, K. L. (1982). Low Temperature Hot Corrosion of Cobalt-Base Alloys: PartI. Morphology of the Reaction Product. *Metallurgical Transactions A*, 13, 1843-1852.
doi.org/10.1007/BF02647841
- [16] Prashar, G., & Vasudev, H. (2020). Hot corrosion behavior of super alloys. *Materials Today: Proceedings*, 26, 1131-1135.
doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.226
- [17] Meier, G. H. (2022). Invited review paper in commemoration of over 50 years of oxidation of metals: current aspects of deposit-induced corrosion. *Oxidation of Metals*, 98(1), 1-41.
doi.org/10.1007/s11085-020-10015-6
- [18] Lutz, B. S., Alvarado-Orozco, J. M., Garcia-Fresnillo, L., & Meier, G. H. (2017). Na₂SO₄-deposit-induced corrosion of Mo-containing alloys. *Oxidation of Metals*, 88, 599-620.
doi.org/10.1007/s11085-017-9746-0
- [19] Pettit, F. (2011). Hot corrosion of metals and alloys. *Oxidation of Metals*, 76, 1-21.
doi.org/10.1007/s11085-011-9254-6
- [20] Peters, K. R., Whittle, D. P., & Stringer, J. (1976). Oxidation and hot corrosion of nickel-based alloys containing molybdenum. *Corrosion science*, 16(11), 791-804.
[doi.org/10.1016/0010-938X\(76\)90010-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(76)90010-X)
- [21] Nofz, M., Dörfel, I., Sojref, R., & Saliwan Neumann, R. (2019). Microstructure of Bare and Sol–Gel Alumina-Coated Nickel-Base Alloy Inconel 625 After Long-Term Oxidation at 900° C. *Oxidation of Metals*, 91, 395-416.
doi.org/10.1007/s11085-019-09888-z
- [22] Jönsson, B., & Westerlund, A. (2017). Oxidation comparison of alumina-forming and chromia-forming commercial alloys at 1100 and 1200 C. *Oxidation of Metals*, 88(3), 315-326.
doi.org/10.1007/s11085-016-9710-4
- [23] Chyrkin, A., Huczowski, P., Shemet, V., Singheiser, L., & Quadackers, W. J. (2011). Sub-scale depletion and enrichment processes during high temperature oxidation of the nickel base alloy 625 in the temperature range 900–1000 C. *Oxidation of Metals*, 75(3), 143-166.
doi.org/10.1007/s11085-010-9225-3
- [24] Floreen, S., Fuchs, G. E., & Yang, W. J. (1994). The metallurgy of alloy 625. *Superalloys*, 718(625), 13-37.
tms.org/Superalloys/10.7449/1994/Superalloys_1994_13_37.pdf

Listado de figuras

Figura 2.1. Secuencia para fabricación por manufactura aditiva [1].

Figura 2.2. Sistemas de alimentación de materia prima de manufactura aditiva. a) De alambre. b) De polvo. c) Cama de polvo [2].

Figura 2.3. Diagrama de los defectos por la influencia de los parámetros del proceso de manufactura aditiva en la microestructura [4].

Figura 2.4. Ejemplos de defectos influenciados por los parámetros del proceso MA [4].

Figura 2.5. Clasificación de las aleaciones base níquel [6].

Figura 2.6. Diagrama TTT determinado experimentalmente para L-PBF IN625. Las curvas representan las combinaciones de tiempo y temperatura que dan como resultado una fracción de volumen de 1 pct de fase d en MA IN625 (línea discontinua) en comparación con IN625 forjado (línea continua) [7].

Figura 2.7. Sección transversal vertical de muestras de Inconel 625, (a) microestructura en estado tal como se construyó, (b) microestructura después del tratamiento térmico. La flecha muestra la dirección de construcción [8].

Figura 2.8. Micrografías Inconel 718 MA/*SLM*. a) microscopio óptico (MO). b) microscopio electrónico de barrido (MEB) de la muestra fabricada en la superficie vertical (plano YZ). c) y d) Vista ampliada de C y D en b) respectivamente [11].

Figura 2.9. Esquema de las principales modificaciones de la microestructura que ocurren en las muestras de IN625 fabricadas por LPBF en diferentes etapas de tratamiento térmico [12].

Figura 2.10. Diagrama de Ellingham-Richardson para algunos óxidos [15].

Figura 2.11. Ilustración esquemática de defectos en la estructura de MO. a) Defecto de Schottky. b) Defecto de Frenkel [13].

Figura 2.12. Diagrama representativo de las etapas de iniciación y propagación en el ataque de corrosión a alta temperatura [19].

Figura 2.13. Diagrama esquemático que ilustra el consumo de oxígeno de la aleación durante la etapa de iniciación de corrosión a alta temperatura [19].

Figura 2.14 Diagrama esquemático de los posibles productos de reacción en una capa de menor protección durante la corrosión a alta temperatura [19].

Figura 3.1. Flujograma de trabajo.

Figura 3.2. Forma y dimensiones de las barras del material recibido y seccionado.

Figura 3.3. Procedimiento del trabajo previo de los polvos utilizados.

Figura 3.4. Muestras de Inconel 625® recubiertas con la pasta de CMAS + Na₂SO₄.

Figura 3.5. Esquema de conexión del termopar para verificar temperatura de trabajo y equipo utilizado.

Figura 4.1. Microestructuras de la aleación Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos-X de la aleación Inconel 625® en condición de material recibido (MA) y con tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.3. Micrografías MEB de la aleación Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.4. Cinéticas de corrosión a alta temperatura por depósitos de CMAS + Na₂SO₄ de la aleación Inconel 625® a 800, 900 y 1000 °C por 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico de solubilizado.

Figura 4.5. Relación entre el cuadrado del espesor de capa y el tiempo por corrosión a alta temperatura por depósitos de CMAS + Na₂SO₄ de la aleación Inconel 625® en condiciones de MA y TTS. a) 800 °C, b) 900 °C y c) 1000 °C.

Figura 4.6. Gráfica de Arrhenius de la aleación Inconel 625® en condición de material recibido y con tratamiento térmico de solubilizado (MA y TTS).

Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos-X, tomados de las muestras del material recibido y corroídas a alta temperatura por 25 h a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C.

Figura 4.8. Patrones de difracción de rayos-X, tomados de las muestras del material con tratamiento térmico y corroídas a alta temperatura por 25 h a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C.

Figura 4.9. Patrones de difracción de rayos X de las muestras corroídas a 800 °C, por tiempos de 15 y 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico.

Figura 4.10. Patrones de difracción de rayos X de las muestras corroídas a 900 °C, por tiempos de 15 y 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico.

Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos X de las muestras corroídas a 1000 °C, por tiempos de 15 y 25 h. a) Material recibido. b) Tratamiento térmico.

Figura 4.12. Superficies observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625® en condición de material recibido (MA) a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C a diferentes tiempos.

Figura 4.13. Superficies observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625® en condición de tratamiento térmico TTS a temperaturas de 800, 900 y 1000 °C a diferentes tiempos.

Figura 4.14. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

Figura 4.15. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) 15 h a alta magnificación. c) 25 h.

Figura 4.16. Mapeos elementales de las superficies corroídas a 800°C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.17. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) 25 h.

Figura 4.18. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 800°C. a) 15 h. b) 25 h.

Figura 4.19. Mapeos elementales de las secciones transversales corroídas a 800°C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.20. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

Figura 4.21. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) 15 h a alta magnificación. c) 25 h.

Figura 4.22. Mapeos elementales de las superficies corroídas a 900°C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.23. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) 25 h.

Figura 4.24. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 900°C. a) 15 h. b) 25 h.

Figura 4.25. Mapeos elementales de las secciones transversales corroídas a 900°C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.26. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 1000°C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

Figura 4.27. Micrografías BSE de las morfologías superficiales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 1000 °C. a) 15 h. b) y c) 15 h a alta magnificación. d) 25 h.

Figura 4.28. Mapeos elementales de las superficies corroídas a 1000°C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.29. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® del material recibido (MA) corroídas a 1000°C. a) 15 h. b) 25 h.

Figura 4.30. Micrografías BSE de las secciones transversales y EDX de muestras de Inconel 625® con tratamiento térmico (TTS) corroídas a 1000°C. a) 15 h. b) 25 h.

Figura 4.31. Mapeos elementales de las secciones transversales corroídas a 1000°C por 25 h, observadas mediante MEB de muestras de Inconel 625®. a) Material recibido (MA). b) Tratamiento térmico (TTS).

Figura 4.32. Muestras con *CMAS* + Na₂SO₄ sobre las superficies. a) Muestras antes de la corrosión. b) 800 °C y c) 1000 °C.

Figura 4.33. Incrustación de *CMAS* sobre la superficie. a) 800 °C y b) 1000 °C.

Figura 4.34 Zonas críticas debido a la corrosión de muestras expuestas a 900 °C por 15 h. a) Material recibido y b) Tratamiento térmico.

Listado de Tablas

Tabla 2.1. Efectos de las variables del proceso MA y su influencia en la susceptibilidad a la corrosión de los sistemas de aleación estudiados [4].

Tabla 2.2. Elementos de aleación en superaleaciones a base de níquel y su función [5].

Tabla 2.3 Algunas unidades utilizadas para expresar la tasa de corrosión [14].

Tabla 3.1 Composición química nominal de la aleación INCONEL625® [2].

Tabla 3.2 Composición química promedio evaluada mediante EDX de los polvos de la aleación Inconel 625®.

Tabla 3.3 Tratamiento térmico utilizado en la aleación de estudio.

Tabla 3.4 Composición del CMAS + Na₂SO₄ w% en peso.

Tabla 4.1. Constantes de velocidad de corrosión (k_p) a alta temperatura por CMAS + Na₂SO₄ de Inconel 625®.

Tabla 4.2. Datos comparativos del daño por corrosión a 800 °C/25 h.

Tabla 4.3. Datos comparativos del daño por corrosión a 900 °C/25 h.

Tabla 4.4. Datos comparativos del daño por corrosión a 1000 °C/25 h.

Tabla 5.1. Energías libres de Gibbs (ΔG) para la formación de Cr₂O₃ y NiO.

Artículos publicados

1. **Pineda-Arriaga, K. Y.**, Ramírez-Ramírez, J. H., Pérez-González, F. A., Alvarado-Orozco, J. M., Colás, R., & Garza-Montes-de-Oca, N. F. (2022). Characterization of the High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 625® Fabricated by Additive Manufacturing and Conventional Methods. *Oxidation of Metals*, 98(5), 489-510. <https://doi.org/10.1007/s11085-022-10136-0>
(4 citas)

Oxidation of Metals
<https://doi.org/10.1007/s11085-022-10136-0>

ORIGINAL PAPER



Characterization of the High-Temperature Oxidation Behavior of Inconel 625® Fabricated by Additive Manufacturing and Conventional Methods

Karen Y. Pineda-Arriaga¹ · Javier H. Ramírez-Ramírez¹ · Francisco A. Pérez-González¹ · Juan M. Alvarado-Orozco² · Rafael Colás¹ · Nelson F. Garza-Montes-de-Oca¹

Received: 5 June 2022 / Revised: 13 September 2022 / Accepted: 1 October 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

The differences between the isothermal oxidation behavior of the Inconel 625® superalloy fabricated by additive manufacturing and wrought conditions are presented. At 900 and 1000 °C, the oxidation kinetics of polished specimens exposed to synthetic dry air followed the parabolic rate law. The values of the oxidation rate constant k_p were similar to values obtained for the same alloy and similar oxidation conditions in different investigations and depended on both, oxidation temperature and alloy condition being $k_{pW} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ and $k_{pAM} = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ for the alloys in wrought and additive manufacturing conditions, respectively, at 900 °C and $k_{pW} = 16 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ and $k_{pAM} = 74 \times 10^{-3} \text{ mg}^2\text{cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ for the alloys in wrought and additive manufacturing conditions, respectively, at 1000 °C. For both alloys, chromia Cr_2O_3 was the primary oxide found on the surface of the alloy, together with nodules of NiCr_2O_4 spinel. Metallographic cross sections of the specimens revealed the formation of Al- and Ti-rich intergranular oxides below the metal-oxide interface. The amount of surface and subsurface oxidation of the alloys depended on their microstructures and their porosity.

Keywords Superalloys · Additive manufacturing · Wrought alloy · Oxidation

✉ Nelson F. Garza-Montes-de-Oca
nelson.garza@gmail.com; nelson.garzamn@uanl.edu.mx

¹ Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

² Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial, Santiago de Querétaro, México

Published online: 19 October 2022



2. **Pineda-Arriaga, K. Y.**, Ramírez-Ramírez, J. H., Pérez-González, F. A., Alvarado-Orozco, J. M., Colás, R., & Garza-Montes-de-Oca, N. F. (2024). Oxidation in Water Vapor of Inconel 625 Fabricated by Additive Manufacturing. *High Temperature Corrosion of Materials*, 101(1), 1-11.
<https://doi.org/10.1007/s11085-023-10205-y>
(4 citas)

High Temperature Corrosion of Materials
<https://doi.org/10.1007/s11085-023-10205-y>

BRIEF REPORT



Oxidation in Water Vapor of Inconel 625 Fabricated by Additive Manufacturing

Karen Y. Pineda-Arriaga¹ · Javier H. Ramírez-Ramírez¹ ·
Francisco A. Pérez-González¹ · Juan M. Alvarado-Orozco² · Rafael Colás¹ ·
Nelson F. Garza-Montes-de-Oca¹

Received: 20 July 2023 / Revised: 27 September 2023 / Accepted: 4 October 2023
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature
2023

Abstract

The high-temperature oxidation characteristics of Inconel 625 superalloy fabricated by additive manufacturing were studied at 900 and 1000 °C in a mixture of dry air and 12%vol water vapor. At 900 °C, oxidation in water vapor was slightly faster than oxidation in air ($k_{p_{wv,900}} = 3.4 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$ and $k_{p_{a,900}} = 2.9 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$). At 1000 °C, oxidation in air ($k_{p_{a,1000}} = 74 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$) occurred faster than oxidation in water vapor ($k_{p_{wv,1000}} = 45 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$) although for the early oxidation up to ~14 h the opposite behavior was observed. Features like crack and pore formation accounted for increasing the ionic mobility through the oxide and the oxidation rate in water vapor at this temperature. Chromia Cr_2O_3 was the main oxide found on the surface of the alloy, but intergranular oxidation zones having Ti- and Al-rich oxides were also formed below the metal-oxide interface. Evidence of localized $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ volatilization was also found.

Keywords Superalloys · Additive manufacturing · Water vapor · Oxidation

Introduction

Inconel 625 is a nickel-based superalloy known for its excellent corrosion resistance and high-temperature strength. However, it can still experience considerable degradation when subjected to high-temperature oxidation. It has been reported that when the alloy is fabricated by additive manufacturing (AM) techniques, oxidation

✉ Nelson F. Garza-Montes-de-Oca
nelson.garza@gmail.com; nelson.garzamn@uanl.edu.mx

¹ Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico

² Centro de Investigación y Estudios Avanzados, Querétaro, Mexico

Published online: 29 October 2023

Springer

3. Garza-Montes-de-Oca, N. F., **Pineda-Arriaga, K. Y.**, Gaona-Martínez, M. J., RamírezRamírez, J. H., Pérez-González, F. A., & Colás, R. (2023). Surface and Subsurface Defects Formed in a Cold-Rolled Electrical Steel. *Journal of Failure Analysis and Prevention*.
doi.org/10.1007/s11668-022-01576-6
(2 citas)

4. Javier H. Ramírez-Ramírez, **Karen Y. Pineda-Arriaga**, Mauro J. Gaona-Martínez, Mario A. Mejía-Martínez, José R. Benavides-Treviño, Francisco A. Pérez-González, Rafael Colás and Nelson F. Garza-Montes-de-Oca Oca (2023) Hot wear of the Haynes 282 \circledR superalloy. *Journal of Materials Engineering and Performance* doi.org/10.1007/s11665-023-09081-z (2 citas)

IMEPEG
https://doi.org/10.1007/s11665-023-09081-z

©ASM International
1059-9495/\$19.00

ORIGINAL RESEARCH ARTICLE

Hot Wear of a Haynes 282 \circledR Superalloy

Javier H. Ramírez-Ramírez, Karen Y. Pineda-Arriaga, Mauro J. Gaona-Martínez, Mario A. Mejía-Martínez, José R. Benavides-Treviño, Francisco A. Pérez-González, Rafael Colás, and Nelson F. Garza-Montes-de-Oca 

Submitted: 12 July 2023 / Revised: 27 October 2023 / Accepted: 26 November 2023

The high-temperature wear behavior of a Haynes 282 \circledR superalloy was studied at 625 °C in pin-on-roll sliding tests with a load of 68 N for 7.5 km using pins of the alloy in heat-treated (T) and wrought (W) conditions. Specific wear rate plots as a function of the sliding distance indicate that wear was more significant for up to 3.8 km for heat-treated specimens (T); however, wear of the alloys in both metallurgical conditions gave similar values, which did not increase from 5.0 km onwards. Characterization of the wear mechanisms suggests that metallic wear was present, expressed as the plastic deformation at the surface and subsurface regions of the alloys in both conditions. Oxidational wear was also found, which was more important for the W alloy. Nevertheless, the mixture of oxides and metallic particles favored the formation of tribofilms that reduced friction and prevented further wear. Tribofilms were also developed on the surface of the counter rolls, and particles from them were transferred to the surface of the nickel alloy pins by adhesion.

Keywords high temperature, oxidation, superalloy, wear

1. Introduction

Nickel superalloys are often used in components of power generation turbines and aircraft engines. For these alloys, keeping a high strength-to-weight ratio, microstructural stability, and corrosion resistance at various temperatures is mandatory (Ref 1-3). Particularly, the Haynes 282 \circledR superalloy includes a microstructure composed by a γ -nickel matrix that is strengthened by the precipitation of the gamma-prime γ' -Ni₃(Al,Ti) microstructural component. In the applications mentioned earlier, these alloys experience thermal fatigue and hot wear under sliding and fretting conditions (Ref 4-7).

Studies have been undertaken to explain superalloy wear at high and moderate temperatures under operation and fabrication conditions (Ref 5-15). An example of the high-temperature wear behavior (HTWB) of superalloys can be found in the work conducted by Abdel-Aal (Ref 9), which points out that wear of superalloys at high temperature is controlled by the oxidation rate of the alloy, the chemical composition of the oxides formed and the ability to remove the glaze layer developed during testing, which reduces wear and friction. In a different work, Lawen et al. (Ref 10) studied the wear of a Ni-Co superalloy at moderate temperatures in fretting conditions, finding that oxide formation also accounts for reducing the wear rate and the friction coefficient experienced during the

tests. Alternatively, Xu et al. (Ref 11) studied the HTWB of Inconel 718 superalloy under relative motion conditions. The main wear mechanisms acting on the tribosystem studied included adhesion, abrasion from hard particles generated during testing, and oxidational wear. They observed that high friction was responsible for microcrack formation and propagation into the alloy subsurface.

Li et al. (Ref 12) analyzed the HTWB of a single-crystal superalloy at 600 and 700 °C, finding that wear was characterized by oxidation, adhesion, and abrasion. In their investigation, the alloy's wear decreased due to the formation of a tribofilm, which also reduced friction because acted as a solid lubricant. The authors commented that establishing three zones, namely, the formation of a glaze layer, a subsurface region with a highly deformed microstructure, and a region where the microstructure does not experience significant changes after wear testing, could be expected for similar alloying systems. In a similar work, Feng and Shao (Ref 13) studied the wear of a Ni-16Cr-13Co-4Mo superalloy under sliding conditions at 800 °C, finding that the wear and friction behaviors of the alloy can be related to the formation and characteristics of a tribofilm which results mainly from high-temperature oxidation. Bayata and Alpas (Ref 14) presented similar findings. They proposed that a tribofilm formed by iron- and chromium-rich oxides is responsible for transitions between wear regimes in a superalloy. Alternatively, they also stated that the microstructural components of the alloy also influence the evolution of wear.

The wear of superalloys has been studied under several mechanical configurations and operational conditions. Unfortunately, no studies related to the hot wear of the Haynes 282 \circledR superalloy can be found although this alloying system represents a current material of use in many applications in the aerospace and energy generation sectors. Given that using this alloy requires conducting operations in which temperature can be increased either during the fabrication of components or during operational conditions, this work aims to study the difference in wear under relative motion conditions at elevated

Javier H. Ramírez-Ramírez, Karen Y. Pineda-Arriaga, Mauro J. Gaona-Martínez, Mario A. Mejía-Martínez, José R. Benavides-Treviño, Francisco A. Pérez-González, Rafael Colás, and Nelson F. Garza-Montes-de-Oca, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Mexico. Contact e-mails: nelson.garza@gmail.com and nelson.garza@uanl.edu.mx.

Journal of Materials Engineering and Performance
Published online: 26 December 2023

5. Pérez-González, F. A., Ramírez-Ramírez, J. H., **Pineda-Arriaga, K. Y.**, Gaona-Martínez, M. J., Mejía-Martínez, M. A., Benavides-Treviño, J. R., ... & Colás, R. (2024). Failure analysis of forged aluminium components. *Engineering Failure Analysis*, 108979. doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.108979
6. Javier H. Ramírez-Ramírez, **Karen Y. Pineda-Arriaga**, Mauro J. Gaona-Martínez, José R. Benavides-Treviño, Francisco A. Pérez-González, Rafael Colás and Nelson F. Garza-Montes-de-Oca Oca (2024). The role of heat treatment on the wear behaviour of a γ -TiAl alloy under dry sliding conditions. *Journal of Materials Engineering and Performance* (Aceptado y en proceso de publicación)